



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Átomo de Hélio*: Estado Fundamental

*Referência Principal:

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

Estado de Spin de Dois Elétrons

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

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

$$P_{12}|s = 1, m_s\rangle = |s = 1, m_s\rangle$$

$$P_{12}|s = 0, m_s = 0\rangle = -|s = 0, m_s = 0\rangle$$

Princípio de Pauli

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

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

Princípio de Exclusão de Pauli

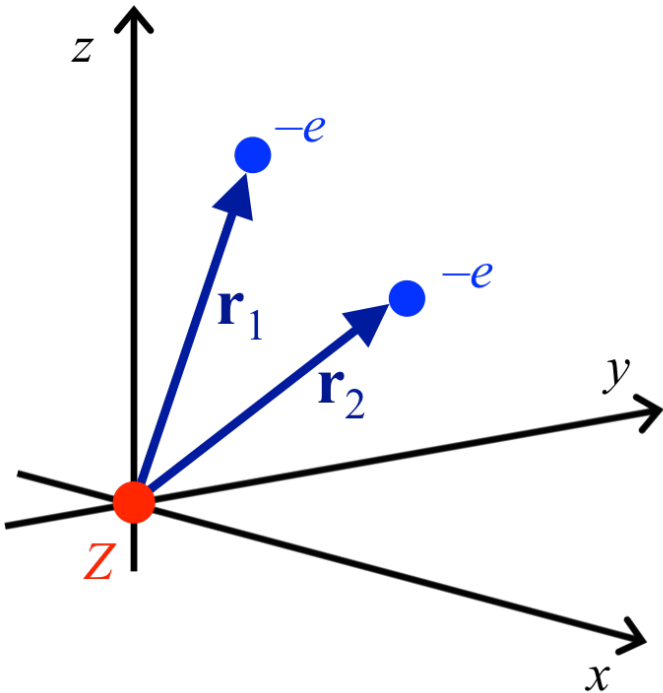
$$|\Psi(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi(1)\rangle|\psi(2)\rangle + |\psi(2)\rangle|\psi(1)\rangle) \equiv |\psi(1)\rangle|\psi(2)\rangle \quad (\text{bosons})$$

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

Átomo de Hélio

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} .

Aproximação orbital:

$$|\Psi(1, 2)\rangle = |\psi_1(1)\rangle |\psi_2(2)\rangle$$

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 hidrogenoide. 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 (spin-orbital) antissimétrico*. Como discutido anteriormente, o estado singlete ($s = 0$) tem essa propriedade. Utilizaremos a notação α e β para indicar os estados de spin individuais $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$.

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

Estado spin-orbital (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 interessante utilizar 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:

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

Átomo de Hélio: Estado Fundamental

Exercício: obtenha a energia da configuração eletrônica $1s^2$ (estado fundamental do átomo de He) utilizando os resultados anteriores. Expresse o resultado em termos da função de onda orbital $1s$.

Dicas: 1) Como nenhum termo da Hamiltoniana opera sobre os estados de spin, é vantajoso calcular primeiro os produtos escalares de spin (em termos dos produtos escalares individuais para cada elétron).

2) Tendo resolvido os produtos escalares de spin, restará resolver os elementos de matriz no espaço orbital. Nesse caso, lembre-se que h_1 opera apenas sobre o elétron 1, que h_2 opera apenas sobre o elétron 2, e que V_{12} opera sobre os dois elétrons.

3) A notação que utiliza “com barra” para indicar o estado de spin $m_s = -\frac{1}{2}$ e “sem barra” para indicar $m_s = +\frac{1}{2}$ é conveniente, por compacta, mas pode causar confusão. **Antes** de calcular os produtos escalares de spin, um estado “sem barra”, $|\psi\rangle$, indica o estado de spin $m_s = +\frac{1}{2}$. **Após** realizar os produtos escalares de spin, todos os estados são indicados por $|\psi\rangle$, mas a ausência de barra **não mais indica** spin $m_s = +\frac{1}{2}$. Tendo realizado os produtos escalares de spin, só restam estados orbitais, de forma que $|\psi\rangle$ indica um estado orbital (sem spin).

Iniciando pelo operador h_1 :

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \langle \psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2) - \bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2) | h_1 | \psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2) - \bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \rangle = \\
 & = \frac{1}{2} [\langle \psi_{1s}(1) | h_1 | \psi_{1s}(1) \rangle \langle \bar{\psi}_{1s}(2) | \bar{\psi}_{1s}(2) \rangle - \langle \psi_{1s}(1) | h_1 | \bar{\psi}_{1s}(1) \rangle \langle \bar{\psi}_{1s}(2) | \psi_{1s}(2) \rangle - \\
 & \quad - \langle \bar{\psi}_{1s}(1) | h_1 | \psi_{1s}(1) \rangle \langle \psi_{1s}(2) | \bar{\psi}_{1s}(2) \rangle + \langle \bar{\psi}_{1s}(1) | h_1 | \bar{\psi}_{1s}(1) \rangle \langle \psi_{1s}(2) | \psi_{1s}(2) \rangle] = \\
 & = \frac{1}{2} [\langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle \langle \Psi_{1s}(1) | h_1 | \Psi_{1s}(1) \rangle + \langle \beta(1) | \beta(1) \rangle \langle \Psi_{1s}(1) | h_1 | \Psi_{1s}(1) \rangle] = \\
 & = \langle \psi_{1s}(1) | h_1 | \psi_{1s}(1) \rangle
 \end{aligned}$$

Diagrammatic annotations (blue arrows and labels):

- From $\langle \psi_{1s}(1) | h_1 | \psi_{1s}(1) \rangle$ to $\langle \bar{\psi}_{1s}(2) | \bar{\psi}_{1s}(2) \rangle$: 1
- From $\langle \psi_{1s}(1) | h_1 | \bar{\psi}_{1s}(1) \rangle$ to $\langle \bar{\psi}_{1s}(2) | \psi_{1s}(2) \rangle$: 0 (spin)
- From $\langle \bar{\psi}_{1s}(1) | h_1 | \psi_{1s}(1) \rangle$ to $\langle \psi_{1s}(2) | \bar{\psi}_{1s}(2) \rangle$: 0 (spin)
- From $\langle \bar{\psi}_{1s}(1) | h_1 | \bar{\psi}_{1s}(1) \rangle$ to $\langle \psi_{1s}(2) | \psi_{1s}(2) \rangle$: 1
- From $\langle \alpha(1) | \alpha(1) \rangle$ to $\langle \Psi_{1s}(1) | h_1 | \Psi_{1s}(1) \rangle$: 1 (espaço orbital)
- From $\langle \beta(1) | \beta(1) \rangle$ to $\langle \Psi_{1s}(1) | h_1 | \Psi_{1s}(1) \rangle$: 1 (espaço orbital)

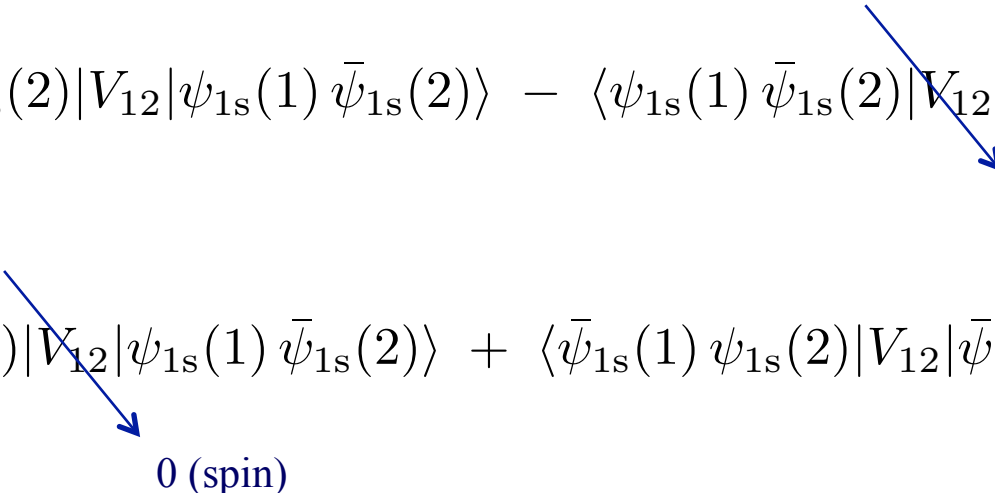
Átomo de Hélio: Estado Fundamental

Da mesma forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle \psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2) - \bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2) | h_2 | \psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2) - \bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \rangle = \\ = \langle \psi_{1s}(2) | h_2 | \psi_{1s}(2) \rangle \end{aligned}$$

Finalmente:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle \psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2) - \bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2) | V_{12} | \psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2) - \bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \rangle = \\ = \frac{1}{2} [\langle \psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2) | V_{12} | \psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2) \rangle - \langle \psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2) | V_{12} | \bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \rangle - \\ - \langle \bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2) | V_{12} | \psi_{1s}(1) \bar{\psi}_{1s}(2) \rangle + \langle \bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2) | V_{12} | \bar{\psi}_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \rangle] = \\ = \langle \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) | V_{12} | \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \rangle \\ \text{(espaço orbital)} \end{aligned}$$



Os resultados anteriores podem ser escritos na forma:

$$E_{1s^2} = \langle \Psi(1, 2) | H | \Psi(1, 2) \rangle = 2h + J$$

onde h denota a integral de 1 elétron:

$$\begin{aligned} h &= \langle \psi_{1s}(1) | h_1 | \psi_{1s}(1) \rangle = \langle \psi_{1s}(2) | h_2 | \psi_{1s}(2) \rangle = \\ &= \int d^3r \psi_{1s}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi_{1s}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

O termo de repulsão eletrônica (2 elétrons) é denominado *integral de Coulomb*:

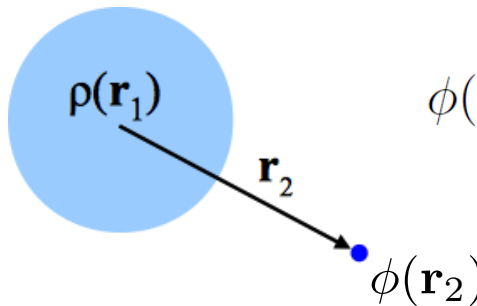
$$\begin{aligned} J &= \langle \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) | V_{12} | \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) \rangle = \\ &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Interpretação Física da Integral de Coulomb

A *integral de Coulomb* pode ser interpretada, em termos clássicos, como a repulsão entre duas distribuições de carga associadas às densidades de probabilidade dos orbitais eletrônicos:

$$\rho(\mathbf{r}) = q_{\text{ele}} |\psi_{1s}(\mathbf{r})|^2$$

Densidade de carga (ρ) e potencial eletrostático (ϕ) associados ao elétron 1:


$$\phi(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 \frac{q_{\text{ele}} |\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

Energia potencial eletrostática (interação entre as densidades dos elétrons 1 e 2):

$$V = \int d^3r_2 \rho(\mathbf{r}_2) \phi(\mathbf{r}_2) = \frac{q_{\text{ele}}^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 = J$$