



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Átomo de Hélio*: Estado Fundamental – II

*Referência Principal:

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

Átomo de Hélio

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

Aproximação Orbital + Princípio de Pauli para a configuração $1s^2$:

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

Energia do estado $1s^2$:

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

onde h denota a integral de 1 elétron:

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

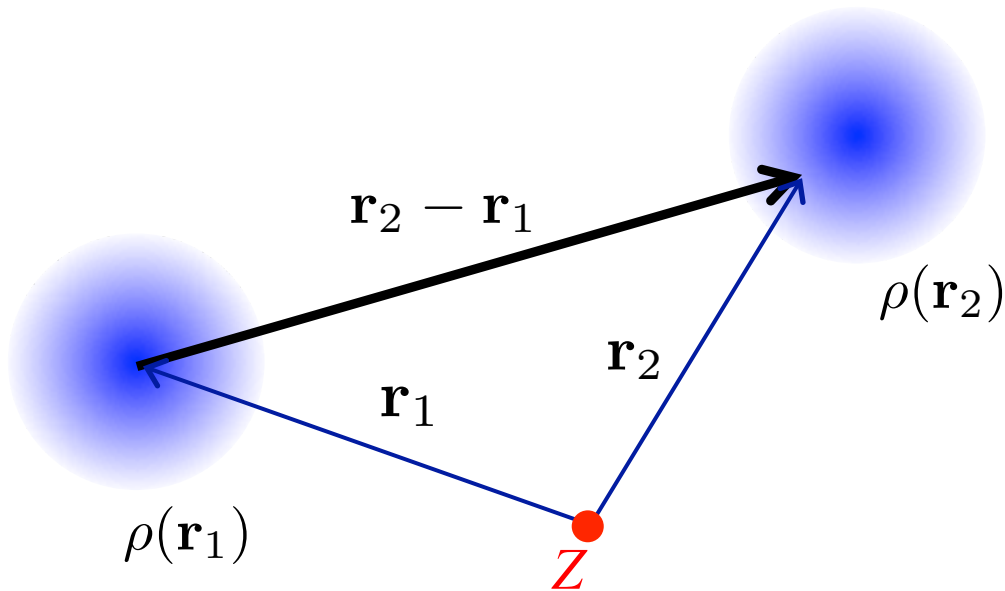
O termo de repulsão eletrônica (2 elétrons) é denominado *integral de Coulomb*:

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

Interpretação Física da Integral de Coulomb

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

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



As densidades dos orbitais são centradas no núcleo (Z). Na figura, são mostradas com centros distintos por clareza.

Interpretação Clássica: J é a energia potencial eletrostática (interação entre as densidades dos elétrons 1 e 2):

$$\int d^3\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) \phi(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho(\mathbf{r}_1) = J$$

Estado Fundamental: Teoria de Perturbação

Vamos escrever a Hamiltoniana do átomo de hélio na forma

$$H = (h_1 + h_2) + V_{12} = H_0 + V$$

e utilizar Teoria de Perturbação de primeira ordem para estimar a energia do estado fundamental:

$$\begin{aligned} E_{1s^2} &= E_{1s^2}^{(0)} + E_{1s^2}^{(1)} \\ &= \langle \Psi^{(0)} | H_0 | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | V_{12} | \Psi^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

Na expressão acima, $|\Psi^{(0)}\rangle$ é a solução da Hamiltoniana não perturbada (H_0), que corresponde ao estado orbital do átomo hidrogenoide ($Z = 2$):

$$|\Psi^{(0)}(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\psi_{1s}^{(0)}(1) \bar{\psi}_{1s}^{(0)}(2)\rangle - |\bar{\psi}_{1s}^{(0)}(1) \psi_{1s}^{(0)}(2)\rangle \right)$$

$$\langle \mathbf{r} | \psi_{1s}^{(0)} \rangle = \psi_{1s}^{(0)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Zr/a_0}$$

Estado Fundamental: Teoria de Perturbação

Da discussão anterior sobre o funcional da energia, é evidente que:

$$\begin{aligned} E_{1s^2}^{(0)} &= \langle \Psi^{(0)}(1, 2) | (h_1 + h_2) | \Psi^{(0)}(1, 2) \rangle = 2h^{(0)} \\ &= 2 \langle \psi_{1s} | \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] | \psi_{1s} \rangle = 2 \left(-\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \right) = -4 \frac{e^2}{a_0} \end{aligned}$$

A correção perturbativa será:

$$E_{1s^2}^{(1)} = \langle \Psi^{(0)}(1, 2) | V_{12} | \Psi^{(0)}(1, 2) \rangle = J^{(0)}$$

$$E_{1s^2} = E_{1s^2}^{(0)} + E_{1s^2}^{(1)} = 2h^{(0)} + J^{(0)}$$

restando calcular $J^{(0)}$.

Há (pelo menos) duas identidades úteis ao cálculo de $J^{(0)}$:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{r'^l}{r^{l+1}} \right) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}') \quad \begin{cases} r = \max(r_1, r_2) \\ r' = \min(r_1, r_2) \end{cases}$$

(trivializa as integrais angulares, pois $l = m = 0$ para o estado fundamental do átomo hidrogenoide)

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}$$

(introduz uma integração adicional, mas tem aplicação mais geral – átomos, moléculas e sistemas extensos – por não expandir as dependências angulares)

– Em ambos os casos, a integral é tediosa, tendo como resultado:

$$J^{(0)} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^2 \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 e^{-2Zr_1/a_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{-2Zr_2/a_0} = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{a_0}$$

– Roteiro da resolução ($Z' = Z$):

$$J = \left(\frac{Z'^3}{a_0^3}\right)^2 \left(\frac{e^2}{2\pi^4}\right) \int \frac{d^3\mathbf{k}}{k^2} \int d^3\mathbf{r}_1 \exp\left(-\frac{2Z'}{a_0}r_1 + i\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{k}\right) \times$$

$$\times \int d^3\mathbf{r}_2 \exp\left(-\frac{2Z'}{a_0}r_2 - i\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{k}\right)$$

$j_1(k)$
 $j_2(k)$

$$j_2(k) = j_1^*(k) = j_1(k) = \frac{\left(\frac{16\pi Z'}{a_0}\right)}{\left[\left(\frac{2Z'}{a_0}\right)^2 + k^2\right]^2}$$

$$J = \left(\frac{Z'^3}{a_0^3}\right)^2 \left(\frac{e^2}{2\pi^4}\right) \int \frac{d^3\mathbf{k}}{k^2} j_1^2(k) = \frac{5e^2}{8a_0} Z'$$

Estado Fundamental: Teoria de Perturbação

O procedimento anterior resulta em estimativa razoável para a energia do estado fundamental:

$$E_{1s^2} = -4 \frac{e^2}{a_0} + \frac{10}{8} \frac{e^2}{a_0} = -2.75 \text{ Hartree}$$

Resultado Experimental obtido da soma dos potenciais de ionização:

(<http://www.chemcool.com/elements/helium.html>)

$$IP_1 = 2372.3 \text{ kJ/mol}$$

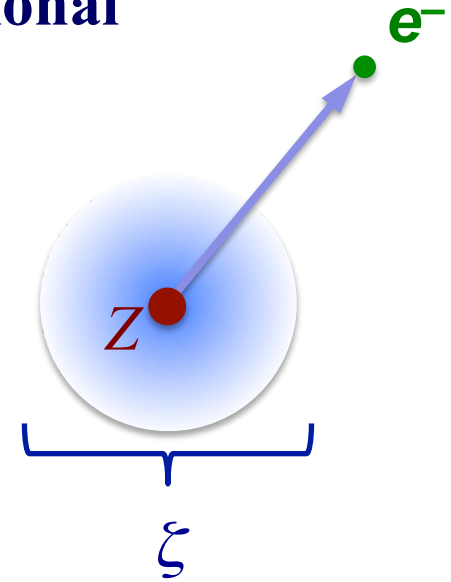
$$IP_2 = 5250.3 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{1s^2} = -7622.6 \text{ kJ/mol} = -2.901 \text{ Hartree}$$

[Erro: 0,15 Hartree = 4.1 eV (5,2%)]

Estado Fundamental: Método Variacional

Blindagem: É razoável admitir que cada um dos elétrons está sujeito ao potencial de uma carga nuclear efetiva $(Z - 1) < \zeta < Z$, pois o outro elétron blinda a atração nuclear.



Função tentativa: A *carga nuclear efetiva* ζ será o parâmetro variacional. Tomaremos o orbital $1s$ do átomo hidrogenoide, com $Z \rightarrow \zeta$, entendendo que se trata de uma aproximação para o orbital $1s$ do átomo de hélio (incorpora efeitos de blindagem).

$$\langle \mathbf{r} | \psi_{1s}^{(0)} \rangle = \psi_{1s}^{(0)}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-\zeta r / a_0}$$

Uma vez mais, o funcional da energia será:

$$E_{1s^2} = 2\langle\psi_{1s}|h|\psi_{1s}\rangle + \langle\psi_{1s}|V_{12}|\psi_{1s}\rangle$$


Exercício: Obtenha os seguintes resultados para os elementos de matriz de um e dois elétrons:

$$\begin{aligned}\langle\psi_{1s}|h|\psi_{1s}\rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m}\langle\psi_{1s}|\underbrace{\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r}_{l=0}|\psi_{1s}\rangle - \langle\psi_{1s}|\frac{Ze^2}{r}|\psi_{1s}\rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2ma_0^2}\zeta^2 - \frac{Ze^2}{a_0}\zeta\end{aligned}$$

$$J = \langle\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)|\frac{e^2}{r_{12}}|\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)\rangle = \frac{5}{8}\frac{\zeta e^2}{a_0}$$

Condição de extremo:

$$= e^2/a_0 \quad (a_0 = \hbar^2/me^2)$$


$$E_{1s^2} = 2h + J = \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \zeta^2 - 2 \frac{Ze^2}{a_0} \zeta + \frac{5}{8} \frac{e^2}{a_0} \zeta$$

$$\frac{d}{d\zeta} E_{1s^2} = 0 \implies \bar{\zeta} = Z - \frac{5}{16}$$

$$\bar{\zeta} = 2 - \frac{5}{16} = \frac{27}{16} = 1.6875 \quad (\text{He})$$

$$E_{1s^2}(\bar{\zeta}) = - \left(\frac{27}{16} \right)^2 \left(\frac{e^2}{a_0} \right) = -2.848 \text{ Hartree}$$

Estado Fundamental: Método Variacional

O resultado obtido indica um efeito de *blindagem*: a carga nuclear efetiva no átomo de He é menor do que a carga nuclear real ($\zeta = 1,6875 < Z = 2$). Em outras palavras, cada elétron está sujeito a um potencial nuclear efetivo, blindado pelo outro elétron.

A estimativa para a energia do estado fundamental é:

$$E_{1s^2}(\bar{\zeta}) = - \left(\frac{27}{16} \right)^2 \left(\frac{e^2}{a_0} \right) = -2.848 \text{ Hartree}$$

Resultado Experimental obtido da soma dos potenciais de ionização:

(<http://www.chemicool.com/elements/helium.html>)

$$IP_1 = 2372.3 \text{ kJ/mol}$$

$$IP_2 = 5250.3 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{1s^2} = -7622.6 \text{ kJ/mol} = -2.901 \text{ Hartree}$$

$$[\text{Erro: } 0,053 \text{ Hartree} = 1.44 \text{ eV (1,83\%)}]$$

Teoria de Perturbação: $\delta E = 0.15 \text{ Hartree} = 4.1 \text{ eV (5,2\%)}$

Método Variacional: $\delta E = 0.053 \text{ Hartree} = 1.4 \text{ eV (1,8\%)}$