



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Átomo de Hélio*: Estados Excitados e Correlação de Spin

*Referência Principal:

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

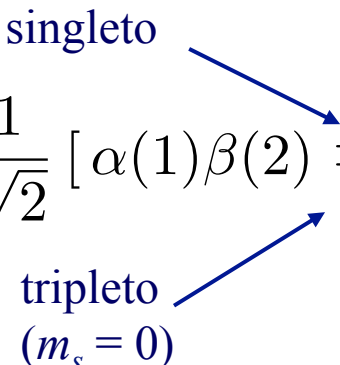
Estados Excitados

Excitações simples (1 elétron): $1s^1 2s^1$, $1s^1 2p^1$, $1s^1 3s^1$, ..., $1s^1 n l^1$

$1s^1 n l^1 \equiv \psi_b(1)\psi_p(2)$ b : orbital buraco (*hole orbital*)
 p : orbital partícula (*particle orbital*)

Iremos considerar o estado excitado singlete e a componente $m_s = 0$ do tripleto, por conveniência (as três componentes do tripleto têm a mesma energia; fica como exercício a demonstração). Para obter estados globais antissimétricos devemos multiplicar o estado orbital simétrico (antissimétrico) pelo estado de spin antissimétrico (simétrico).

$$\begin{aligned}
 |\Psi(1, 2)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_b(1)\psi_p(2)\rangle \pm |\psi_p(1)\psi_b(2)\rangle] \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) \mp \beta(1)\alpha(2)] \\
 &= \frac{1}{2} [|\psi_b(1)\bar{\psi}_p(2)\rangle \mp |\bar{\psi}_b(1)\psi_p(2)\rangle \pm |\psi_p(1)\bar{\psi}_b(2)\rangle - |\bar{\psi}_p(1)\psi_b(2)\rangle] \\
 &\equiv \frac{1}{2} [|\psi_b\bar{\psi}_p\rangle \mp |\bar{\psi}_b\psi_p\rangle \pm |\psi_p\bar{\psi}_b\rangle - |\bar{\psi}_p\psi_b\rangle]
 \end{aligned}$$

singlete


 tripleto
 ($m_s = 0$)

Estados Excitados

Funcional da energia:

$$E = \langle \Psi(1, 2) | h_1 | \Psi(1, 2) \rangle + \langle \Psi(1, 2) | h_2 | \Psi(1, 2) \rangle + \langle \Psi(1, 2) | V_{12} | \Psi(1, 2) \rangle$$

$$\langle \Psi(1, 2) | h_1 | \Psi(1, 2) \rangle = \frac{1}{2} [\langle \psi_b | h | \psi_b \rangle + \langle \psi_p | h | \psi_p \rangle]$$

$$\langle \Psi(1, 2) | h_2 | \Psi(1, 2) \rangle = \frac{1}{2} [\langle \psi_b | h | \psi_b \rangle + \langle \psi_p | h | \psi_p \rangle]$$

$$\langle \Psi(1, 2) | V_{12} | \Psi(1, 2) \rangle = \langle \psi_b \psi_p | V_{12} | \psi_b \psi_p \rangle \pm \langle \psi_b \psi_p | V_{12} | \psi_p \psi_b \rangle = J \pm K$$

O termo K é denominado *Integral de Troca (Exchange)*

Estados Excitados

Integral de Coulomb:

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

Integral de Troca:

$$\begin{aligned} K &= \langle \psi_b \psi_p | V_{12} | \psi_p \psi_b \rangle = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_b^*(\mathbf{r}_1) \psi_p^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_p(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2) = \\ &= \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_b^*(\mathbf{r}_1) \psi_p(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_p^*(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

A Integral de Troca pode ser interpretada como decorrência do Princípio de Pauli (antissimetização), ou como interferência entre as amplitudes de probabilidade ψ_b e ψ_p . Não há interpretação clássica, como no caso da Integral de Coulomb, sendo nesse sentido um efeito genuinamente quântico.

Correlação de Spin

– A Hamiltoniana do átomo de hélio é *independente do spin* (se constitui de operadores no espaço orbital). Por que a energia dos estados excitados depende do spin?

– Inspeccionemos as funções de onda dos estados excitados, impondo que os elétrons estejam próximos ($\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$):

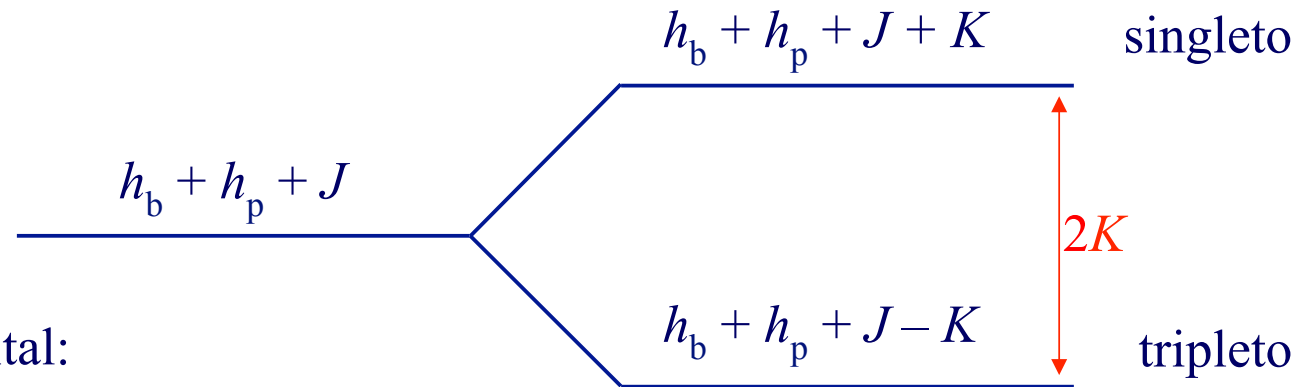
i) Função de onda do estado singlete:

$$\lim_{\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1} \Psi^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_p(\mathbf{r}_1) + \psi_p(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1)] = \sqrt{2}\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_p(\mathbf{r}_1)$$

i) Função de onda do estado tripleto:

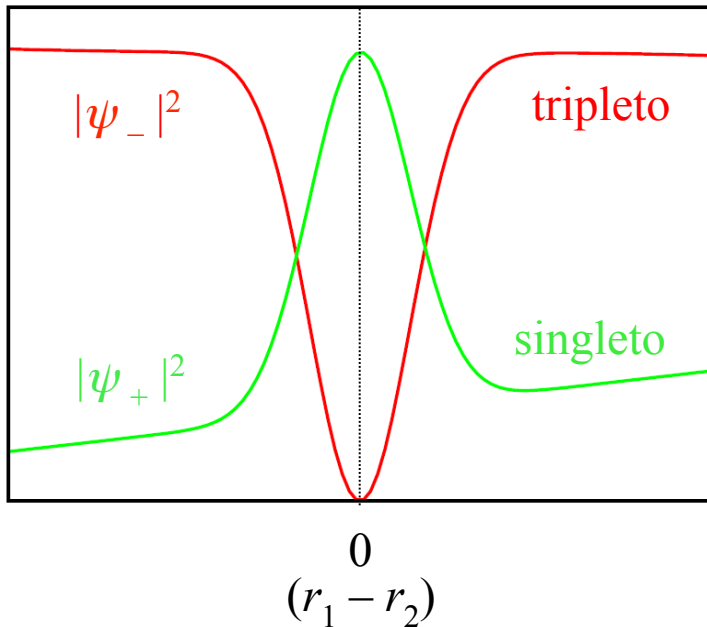
$$\lim_{\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1} \Psi^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_p(\mathbf{r}_1) - \psi_p(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1)] = 0$$

Correlação de Spin



Função de onda orbital:

$$\psi_{\pm}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_p(\mathbf{r}_2) \pm \psi_p(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)]$$



A antissimetria de ψ_- diminui a probabilidade de encontrar os elétrons próximos (no estado tripleto). Esse decréscimo de densidade eletrônica é consequência do Princípio de Pauli, sendo denominado *Buraco (Vacância) de Fermi*. O buraco de Fermi tende a afastar os elétrons, diminuindo a intensidade da repulsão eletrostática, estabilizando o tripleto. O fato de que elétrons no estado tripleto ($s = 1$) tendem a “se evitar” também é referido como *correlação de spin*.

Determinantes de Slater

– Um produto de N spin-orbitais (*Aproximação Orbital*) pode ser antissimetrizado por meio de um *Determinante de Slater*. Por convenção, o índice dos estados corresponderão às linhas e o índice dos elétrons às colunas:

Exemplo: Átomo de camada fechada (todos os orbitais duplamente ocupados) com N elétrons:

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\psi_1(1)\alpha(1)\rangle & |\psi_1(2)\alpha(2)\rangle & \cdots & |\psi_1(N)\alpha(N)\rangle \\ |\psi_1(1)\beta(1)\rangle & |\psi_1(2)\beta(2)\rangle & \cdots & |\psi_1(N)\beta(N)\rangle \\ |\psi_2(1)\alpha(1)\rangle & |\psi_2(2)\alpha(2)\rangle & \cdots & |\psi_2(N)\alpha(N)\rangle \\ |\psi_2(1)\beta(1)\rangle & |\psi_2(2)\beta(2)\rangle & \cdots & |\psi_2(N)\beta(N)\rangle \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ |\psi_{N/2}(1)\alpha(1)\rangle & |\psi_{N/2}(2)\alpha(2)\rangle & \cdots & |\psi_{N/2}(N)\alpha(N)\rangle \\ |\psi_{N/2}(1)\beta(1)\rangle & |\psi_{N/2}(2)\beta(2)\rangle & \cdots & |\psi_{N/2}(N)\beta(N)\rangle \end{vmatrix}$$

Exemplo: Estado fundamental do átomo de He . Temos 2 spin-orbitais (spins indicados por barras):

$$|\psi_{1s}\rangle , \quad |\bar{\psi}_{1s}\rangle$$

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

– Em geral, para sistemas de camada fechada obtemos determinantes de Slater com spin bem definido ($S = 0$).

Exemplo: Estado excitado do átomo de hélio, $b \rightarrow p$. Nesse caso, há apenas 2 elétrons, mas quatro spin-orbitais:

$$|\psi_b\rangle , \quad |\bar{\psi}_b\rangle , \quad |\psi_p\rangle , \quad |\bar{\psi}_p\rangle$$

– Em geral, a descrição de sistemas de camada aberta (um ou mais orbitais semipreenchidos) pode ou não exigir combinações lineares de Determinantes de Slater (um único determinante pode não ser autoestado dos operadores de spin, S^2 e S_z). Tomemos o exemplo da singlete ($S=0$) e da componente $M_S=0$ do tripleto ($S=1$):

$$\begin{aligned}
 \Psi(1, 2) &= \frac{c_1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} |\psi_b(1)\rangle & |\psi_b(2)\rangle \\ |\bar{\psi}_p(1)\rangle & |\bar{\psi}_p(2)\rangle \end{vmatrix} + \frac{c_2}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} |\bar{\psi}_b(1)\rangle & |\bar{\psi}_b(2)\rangle \\ |\psi_p(1)\rangle & |\psi_p(2)\rangle \end{vmatrix} \\
 &= \frac{c_1}{\sqrt{2}} [|\psi_b(1)\rangle |\bar{\psi}_p(2)\rangle - |\bar{\psi}_p(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle] + \frac{c_2}{\sqrt{2}} [|\bar{\psi}_b(1)\rangle |\psi_p(2)\rangle - |\psi_p(1)\rangle |\bar{\psi}_b(2)\rangle] \\
 &= |\psi_b(1)\rangle |\psi_p(2)\rangle \left[\frac{c_1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle + \frac{c_2}{\sqrt{2}} |\beta(1)\rangle |\alpha(2)\rangle \right] - \\
 &\quad - |\psi_p(1)\rangle |\psi_b(2)\rangle \left[\frac{c_1}{\sqrt{2}} |\beta(1)\rangle |\alpha(2)\rangle + \frac{c_2}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\rangle |\beta(2)\rangle \right]
 \end{aligned}$$

$c_1 = c_2 = 2^{-1/2}$ (triplete, $m_s = 0$):

$$|^3\Psi(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_b(1)\psi_p(2)\rangle - |\psi_p(1)\psi_b(2)\rangle] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$c_1 = -c_2 = 2^{-1/2}$ (singleto):

$$|^1\Psi(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_b(1)\psi_p(2)\rangle + |\psi_p(1)\psi_b(2)\rangle] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Exercício: Verifique que as componentes $m_s = -1, +1$ do tripleto podem ser representadas por um determinante.