

## O spin do Elétron

Propriedades dos átomos :

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Átomo de H : } \left\{ \begin{array}{l} E_n = -13.6/n^2 \\ \psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi) \\ n l m_l \end{array} \right. \end{array} \right]$$

1. Átomos emitem e absorvem radiação eletromagnética?

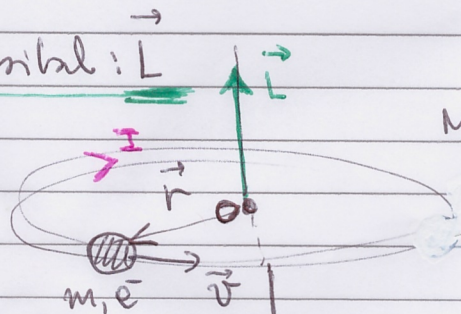
$$hf = E_{\text{alta}} - E_{\text{baixa}}$$

A frequência da radiação emitida ou absorvida é determinada através da diferença entre as energias dos 2 níveis.

2. Átomos possuem momento angular e propriedades magnéticas (interagem com campos  $\vec{B}$ ).

a) Momento angular orbital:  $\vec{L}$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m \vec{r} \times \vec{v}$$



$$\text{Quântico: } L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad \neq n\hbar !! \quad l = 0, \dots, n-1$$

$$L_z = m_l \hbar \Rightarrow 2l+1 \text{ valores (ÍMPAR)}$$

$$-l \leq m_l \leq l$$

\* Note  $L = 0$  para  $l = 0$ .

No modelo de Bohr,  $L = n\hbar \neq 0$

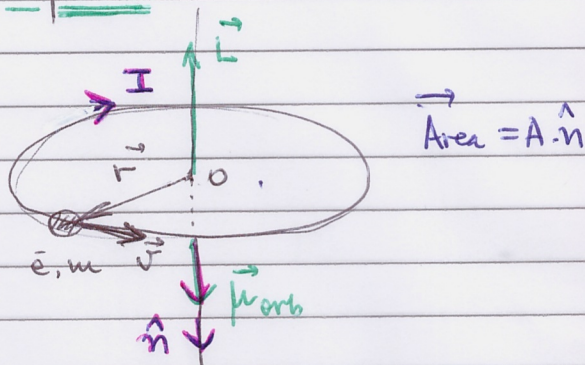


b) Momento magnético orbital:  $\vec{\mu}_{orb}$

Modelo clássico:

$$\vec{\mu}_{orb} \equiv I \cdot \text{Área}$$

$$\mu_{orb} \equiv |\vec{\mu}_{orb}| = \frac{|e| \hbar}{T} \cdot A$$



$$\mu_{orb} = \frac{|e| \hbar}{2\pi r/v} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2} |e| \hbar \left[ \frac{v \cdot r \cdot m}{m} \right] = |e| \hbar \frac{L}{2m}$$

$$\vec{\mu}_{orb} = - \frac{|e| \hbar}{2m} \vec{L}$$

Este resultado vale no contexto da M.Q.!

c) Força sobre um átomo NEUTRO em um campo magnético externo  $B_{ext}$

[Não é  $F = q\vec{v} \times \mathbf{B}$  pois o átomo é neutro!]

A força que queremos analisar é a que ocorre devido à interação entre o momento magnético  $\vec{\mu}_{orb}$  e um campo magnético externo  $B_{ext}$ :

$$U = - \vec{\mu}_{orb} \cdot B_{ext}$$

$$\text{Para } B_{ext} = B \hat{z} \Rightarrow U = - \mu_z^{orb} B$$

$$\text{Força: } F_z = - \frac{dU}{dz} = + \mu_z^{orb} \frac{dB_z}{dz}$$



$$F_z = -\frac{|\mu|}{2m} \frac{d}{dz} \left( \overbrace{L_z}^{\mu_z} \right)$$

$$F_z = -\frac{|\mu|}{2m} \frac{d}{dz} (m_e \hbar)$$

$$[-l \leq m_l \leq l : 2l+1 \text{ valores}]$$

### CONSEQUÊNCIAS

- 1) Efeito Zeeman: Quebra da degenerescência na presença de um campo  $B_{ext} = B \hat{z}$

$$U = -\mu_z B = + \frac{(m_e \hbar) \cdot |\mu|}{2m} B$$

Para cada  $\psi_{n, l, m_l} \leftrightarrow E_{n, m_l}(B)$

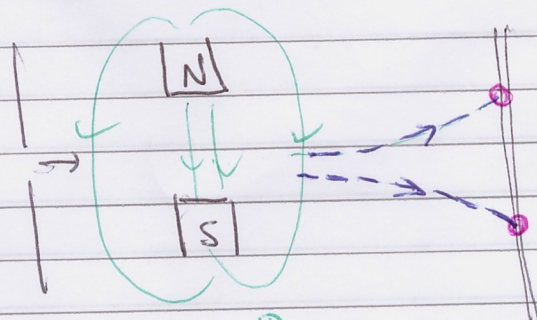
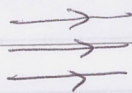
$2l+1$  valores

- 2) Experimento de Stern e Gerlach (1921)

A ideia ~~era~~ seria observar o efeito da força sobre os átomos (PRATA) devido ao momento magnético orbital  $\vec{\mu}_{orb}$  na presença de  $B_{ext}$  variável (em  $z$ ).

Mais recentemente, utilizou-se átomos de H no estado fundamental ( $\Rightarrow l=0$ )

átomos de Prata (neutros)



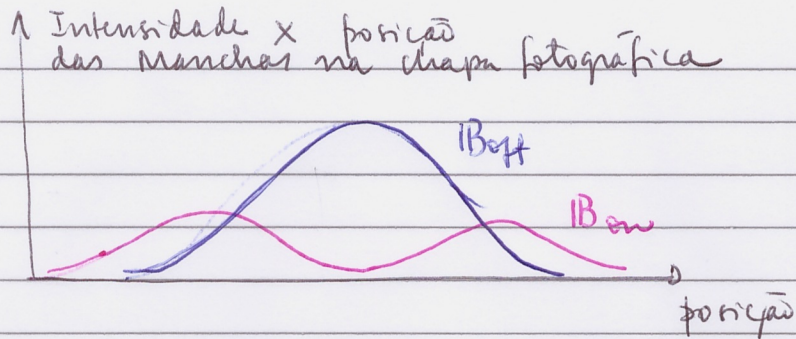
$B_{ext}$

anteparo de observação

(chapa fotográfica)

spirab





Para a PRATA (Ag)  $l = 0$ . Esperava-se uma ÚNICA mancha! mesmo no caso Bon:  $2l+1 = 1$  mancha...

a. Classicamente:  $|F_z| = -\mu_z \left( \frac{dB}{dz} \right)$ : um "borrão"

b. Quanticamente:  $|F_z| = -\mu_z \left( \frac{dB}{dz} \right)$ :  $2l+1$  valores (ÍMPAR!)  
valores discretos  
orb  
~ me

On seja: qualquer que  $l$ , esperaria-se um número ÍMPAR de linhas (manchas).

Mas: foram observadas APENAS 2 "manchas" localizadas

Este resultado não parece compatível com a Mec. Clássica (um único "borrão") nem com a Mec. Quântica (um nº ímpar de manchas).

Por que 2 valores?



Em 1925, Goudsmith e Uhlenbeck propuseram a existência de um MOMENTO ANGULAR INTRÍNSECO  $\vec{S}$  associado ao elétron, tal que:

$$S = |\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

"Spin" do ELÉTRON

$$s = 1/2$$

compare!

Portanto: 
$$S = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right)} \hbar = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (0 \leq l \leq n-1)$$

e as componentes de  $\vec{S}$  ao longo do eixo  $z$

$$S_z = +m_s \cdot \hbar$$

com

$$m_s = \pm 1/2$$

!

SOMENTE ESTES

DOIS valores!

!

$s = 1/2$  para  $e^-$ ,  $p$ ,  $n$ ,  $\mu$ ,  $\nu_e$ ,  $\nu_\mu$ ,  $\nu_\tau \dots$

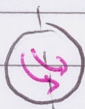
[compare  $(s \leq m_s \leq l)$ ]

Analogia Clássica: spin  $\sim$  movimentos em torno do próprio eixo de simetria.

INCORRETA !



$$m_s = +1/2$$



$$m_s = -1/2$$

o valor do momento magnético seria reproduzido com a velocidade da bolinha  $> c$  (veloc. da luz no vácuo)



Momento magnético intrínseco

dois VALORES

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{e}{2m} \vec{S}$$

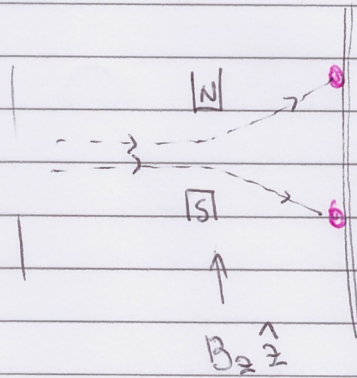
$$\mu_{sz} = \pm g \mu_B$$

$$U = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_{\text{ext}}$$

$$\mu_B = \frac{eh}{2m} = 9,27 \times 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{Tesla}}$$

$g \sim 2$  fator adimensional  
"razão giro magnética"

Para  $\vec{B} = B \hat{z}_{\text{ext}}$   $\rightarrow [U = -\mu_{sz} B = \pm g \mu_B \cdot B]$



$$F = -\frac{dU}{dz} = \mp g \mu_B \frac{dU}{dz}$$



O spin não é previsto pelas soluções da Equação de Schrödinger.

Somente em 1929, com a equação relativística de P. Dirac é que foi possível prever (ou descobrir) que o elétron possui spin. O contexto é o da Eletrodinâmica Quântica.

Spin: propriedade intrínseca, como a massa...  
... como a carga ...

Momento Angular Total do átomo:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$|\vec{J}| = J = \sqrt{j(j+1)} \cdot \hbar \quad \text{com } j = |l \pm 1/2|$$



## Átomos com muitos elétrons e o Princípio de Exclusão de Pauli

Contexto: muitos elétrons "confinados" em um átomo ou "poço de potencial":

[ modelo de CAMPO MÉDIO ou potencial central ]

O spin é fundamental para o entendimento das propriedades definidas pela estrutura ~~atômica~~  
ELETRÔNICA destes átomos.

Contando o "spin", a cada elétron em um determinado estado do átomo, estão associados 4 números quânticos:

$$\{ n, l, m_l, m_s \} = \text{"ESTADO ELETRÔNICO"}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n = 1, 2, 3, \dots \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ -l \leq m_l \leq l \\ m_s = \pm 1/2 \end{array} \right.$$

Pauli (1925): "Princípio da Exclusão": Dois elétrons quaisquer em um mesmo átomo (ou em um mesmo "poço de potencial") não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos.

Isto é que impede, por exemplo, que todos os elétrons de um determinado material acabem por permanecer no estado fundamental.



Definição: ORBITAL  $\Rightarrow$  é o estado de um elétron caracterizado pelos n<sup>os</sup> quânticos:

$$\{n, l, m_l\} \text{ ORBITAL}$$

Princípio da Exclusão Pauli  $\Rightarrow$  Em cada orbital, há no máximo dois elétrons, um com  $m_s = +1/2$  e outro com  $m_s = -1/2$ .

O conjunto:  $\{n, l, m_l, m_s\}$  define um "estado ELETRÔNICO"

Um determinado estado eletrônico só pode ser ocupado por um único elétron:

$$\{n, l, m_l, +1/2\} \quad , \quad \{n, l, m_l, -1/2\}$$

1 elétron 1 elétron

As propriedades químicas dos átomos são determinadas essencialmente pelas propriedades dos estados de menor energia.

- No átomo de Hidrogênio, este estado é  $1s^1$   
( $n=1, l=0, m_l=0, m_s=\pm 1/2$ )

e nos outros átomos... qual seria o estado de menor energia? (Ver Feynman)

No átomo de H:  $E_n = \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2} = -\frac{1}{2} m \left( \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) \hbar} \right)^2 \cdot \frac{1}{n^2}$



Modelo aproximado para determinar o estado de menor energia em um átomo com muitos elétrons.

Ref.: Feynman,

Cada elétron move-se em um "CAMPO MÉDIO" resultante de uma combinação dos campos do núcleo e dos demais elétrons.

⊙ Átomo de Hidrogênio:  $l=0$ ,  $m_l=0$ ,  $n=1$   $\{1,0,0\}$   
 $m_s = \pm 1/2$

1 elétron

Estado eletrônico de energia mais baixa:  $1s^1$   $(m_s = +1/2)$

H  
E<sub>ioniz.</sub> = 13.6 eV

⊙ Átomo de Hélio

2 elétrons, 2 prótons  $\frac{Z}{2} = 2$  ("nº atômico")

Cada elétron move-se em um potencial central  $\sim 1/r$  criado pelos demais elétrons e pelo núcleo.

Para cada elétron:

$$V \sim -\frac{Z_{\text{eff}} e^2}{r}$$

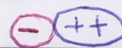
He  
E<sub>ioniz</sub> = 24.6 eV

(média entre as energias nas 2 posições)

$l=0$   
"s"

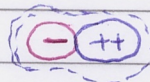
para  $r$  pequeno  
 $\frac{Z}{2} \text{ eff} \sim 2$

este



⊖

para  $r$  grande  
 $\frac{Z}{2} \text{ eff} \sim 1$



⊖

este

Estado eletrônico de energia mais baixa:  $1s^2$



Ambedos os elétrons podem estar no mesmo estado orbital  $\{n, l, m_l\}$  de menor energia, um com  $m_s = +1/2$ ; outro com  $m_s = -1/2$ .

### ⊙ Lítio (Li)

3 elétrons, 3 prótons  $Z = +3$

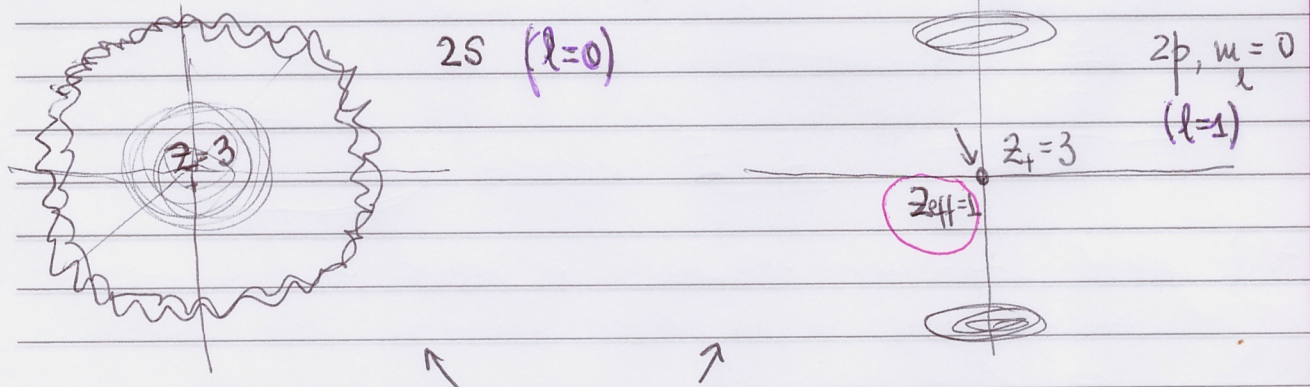
ocupação dos elétrons nos estados eletrônicos:

- 2 elétrons no estado  $1s$  :  $1s^2$
- (+) • 1 elétron no estado com  $n=2$  mas qual  $l$ ?

$l=0$ ?  $l=1$ ?

Note que quanto maior for  $Z_{\text{eff}}$ , menor é a energia do elétron (mais profundo é o poço de potencial...)

3º elétron



Qual desses estados possui a MENOR ENERGIA?

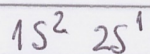
Percebemos que no estado  $2s$  ( $l=0$ ), o 3º elétron pode ser encontrado bem próximo ao núcleo, onde "sente"  $Z_{\text{eff}} = 3$ . No caso  $2p$ , sentiria  $Z_{\text{eff}} = 1$ .

Conclusão (1): O estado de menor energia p/ o 3º-elétron é

**2S**

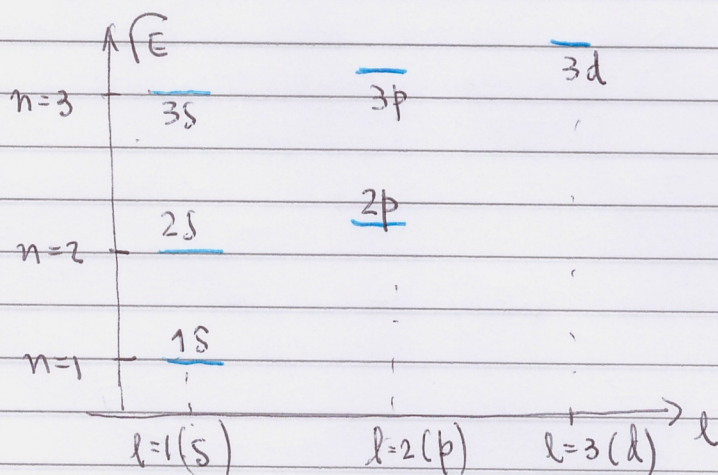


Condusão (2): O Estado fundamental do átomo Li é



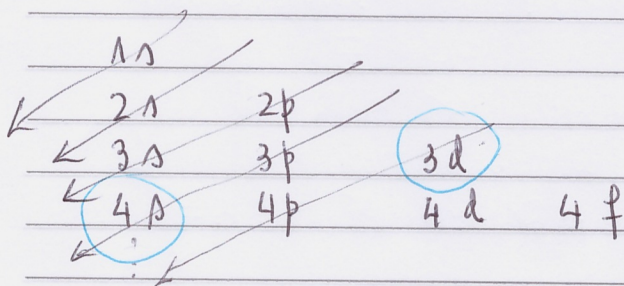
Energia de ionização: + 5.4 eV (o estado 2s possui energia MAIOR que 1s)

Com este tipo de análise, entende-se que para átomos contendo muitos elétrons, há DIFERENÇAS em energia entre estados com mesmo n, mas diferentes valores de l



= Diagrama de energia de um elétron na presença de outros elétrons.

"Regra de Hund"



3d é mais energético do que 4s.

$$Z_{\text{eff}}(3d) > Z_{\text{eff}}(4s)$$



Considere um átomo com 6 elétrons.

Discuta as possibilidades para a projeção do momento angular de spin ("intrínseco") ao longo do eixo Z.

$$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^2$$

$$1s^2: \begin{array}{l} n=1, l=0, m_l=0, m_s=+1/2 \\ n=1, l=0, m_l=0, m_s=-1/2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} n=1, l=0, m_l=0, m_s=+1/2 \\ n=1, l=0, m_l=0, m_s=-1/2 \end{array}} \right\} m_s^{\text{total}} = 0$$

$$2s^2: \begin{array}{l} n=2, l=0, m_l=0, m_s=+1/2 \\ n=2, l=0, m_l=0, m_s=-1/2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} n=2, l=0, m_l=0, m_s=+1/2 \\ n=2, l=0, m_l=0, m_s=-1/2 \end{array}} \right\} m_s^{\text{total}} = 0$$

$$2p^2: n=2, l=1, m_l=$$

p: máx de 6 elétrons

$$2p^2: n=2, l=1,$$

mas só há 2 elétrons

$$m_l = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ 1 \end{cases} \quad m_s = \begin{cases} +1/2, -1/2 & 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 0 & 0 & 0 & -1/2 \end{cases}$$

$$\begin{array}{cccc} +1/2 & 0 & -1/2 & -1/2 \\ 0 & -1/2, +1/2 & -1/2 & +1/2 \\ +1/2 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

etc

$$m_s^{\text{total}} = \{-1, 0, 1\}$$

$$S_z^{\text{total}} = \{-\hbar, 0, +\hbar\}$$

$$S_z^{\text{total}} = m_s^{\text{total}} \cdot \hbar$$