

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Informática

**Introdução à Física Atômica e
Molecular**

Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

São Carlos

2

5	Interação de Átomica com a Radiação	85
5.1	Regras de Seleção	100
5.2	Aproximação de Dipolo Magnético e Quadrupolo Elétrico . . .	104
5.3	As Regras de Seleção Quando a Estrutura mais Precisa do Átomo é Considerada	105
5.4	Linhas Espectrais e Tempo de Vida de Estados Excitados . . .	110
6	Átomos de Múltiplos Elétrons	115
6.1	Aproximação do Campo Central	115
6.1.1	Considerações Gerais	115
6.2	O Modelo das Partículas Independentes	120
6.2.1	A Função de Onda para o Estado Fundamental	123
6.2.2	Estados Excitados dos Níveis Verdadeiramente Discretos	127
6.2.3	Estados Não discretos	131
6.3	Obtenção Mais Detalhada dos Estados do Hélio	132
6.4	Átomos de Mais de Dois Elétrons	140
6.5	Modelo de Thomas-Fermi	145
6.6	Método de Hartree-Fock	153
7	Aproximação para o Sistema de Dois Níveis	163
7.1	Introdução	163
7.2	Carga num Campo Eletromagnético	163
7.3	Níveis Interagindo com o Campo Eletromagnético	167

IRBEFI



$r > r_0 \rightarrow f = 0$
 $r < r_0 \rightarrow f = \frac{kZe^2}{r^2}$

Handwritten notes on the right side of the page, including some numbers and symbols.

Capítulo 1

Introdução à Física Atômica

O bom conhecimento das propriedades atômicas é de interesse fundamental nos diversos campos da ciência, pois ~~os~~ átomos isolados ou agrupados na forma de moléculas constituem a unidade básica dos vários sistemas físicos e sempre ~~os possíveis a precisão~~ ^{possível} o entendimento das propriedades macroscópicas de um sistema, concentrando-se em suas propriedades microscópicas.

micro mundo, e sempre um requisito importante para o ~~que~~ conhecimento
A capacidade de ~~construir~~ ^{entender} entidades macroscópicas ~~com~~ ^{a partir de suas} propriedades previstas à partir do conhecimento de suas entidades fundamentais (microscópicas) é que tem sido a força motriz para o estudo do átomo e da mesma forma justificando o financiamento para esta área da física. *O conhecimento do átomo usa recursos dos mais áureos, naturais e valiosos.*

A física atômica é a grande responsável pelo aparecimento da física moderna. As primeiras especulações com respeito à natureza atômica são antigas. Já a vários séculos antes de Cristo, filósofos como Empedoclos, Leucippus, Démocritos e Anaxágoras, imaginavam o universo constituído de partículas invisíveis (átomos) Esta hipótese foi severamente combatida por Aristóteles que defendia a idéia do contínuo. Devido ao prestígio de Aristóteles a idéia de matéria contínua persistiu por muitos séculos.

A hipótese atômica viria a renascer na idade moderna com Boyle, Clausius, Maxwell e Boltzmann do sucesso da explicações das propriedades de um gás por meio da chamada teoria cinética, onde assumiam o gás constituído de moléculas idênticas que colidiam elasticamente entre si e com as paredes do recipiente que as contém.

A descoberta do átomo através das leis das proporções em química e

o estabelecimento do número de **Avogrado** fortaleceu consideravelmente a hipótese atômica da matéria que foi definitivamente consagrada com os vários experimentos clássicos que estabeleceram a carga do elétron e a relação $\frac{q}{m}$ para elétrons e prótons.

Como resultado geral do início deste século a natureza atômica da matéria tinha definitivamente sido estabelecida e também já era relativamente bem conhecida a composição básica dos átomos. Sabia-se, através de experimentos, que elétrons podiam ser removidos de átomos neutros criando íons positivos e que dependendo do tipo de átomo, somente um determinado número de elétrons podia ser removido de cada um. Este número mostrou ser dependente de cada espécie e denominado de número atômico Z . Estas informações foram fundamentais para o estabelecimento da composição básica dos átomos. A questão que surgia nesta altura dizia respeito as dimensões e configurações do sistema atômico. Como as cargas e massa estariam distribuídas nesta entidade? A resposta para esta questão foi obtida através de uma série de experimentos realizados por E. Rutherford, onde partículas alfas (α) eram espalhadas por chapas metálicas de várias espessuras. As partículas α normalmente emitidas por fontes radioativas foram inicialmente estudadas por Rutherford que determinou a relação $\frac{q}{m}$ verificando que tratava-se de átomos de hélio duplamente ionizados.

O experimento idealizado por Geigos, Marsden e Rutherford constituía em observar a deflexão de partículas α proveniente de um feixe colimado quando espalhado por uma fina folha metálica (ouro de espessura $\sim 10^{-6}$ m) cuidadosamente obtidas por eletrodeposição. O experimento está esquematicamente mostrado na Fig.(1.1).

As medidas realizadas neste sistema mostraram que:

- Para um ângulo de espalhamento fixo, a quantidade de partículas espalhadas dentro de um ângulo $d\Omega$ é proporcional à espessura da folha metálica;
- Para um determinado ângulo fixo, e lâmina metálica, a quantidade de partículas espalhadas em $d\Omega$ varia inversamente com K^2 onde K , é a energia cinética das partículas α ;
- Para uma determinada energia e folha, o número de partículas espalhadas em $d\Omega$ é proporcional a $(\sin(\theta/2))^{-4}$, onde θ é o ângulo de espalhamento.

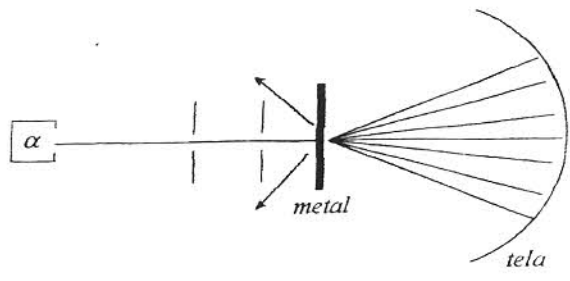


Figura 1.1: Representação esquemática da experiência de Rutherford.

- Para uma determinada energia e espessura o número de partículas espalhadas em $d\Omega$ numa determinada direção é proporcional a Z^2 , onde Z é o número atômico do elemento que constitui a folha.

Para explicar estas observações, Rutherford idealizou um modelo onde desprezava os elétrons no átomo considerando essencialmente um núcleo positivo que através dos dados ele pôde determinar como tendo o tamanho de cerca de 10.000 vezes menor do que o átomo.

O modelo de Rutherford permite estabelecer que o número de partículas espalhadas entre θ e $\theta + d\theta$ é dado por

$$\frac{N(\theta)d\theta}{I_0} = \frac{\pi}{8} \rho t D^2 \frac{\sin(\theta)d\theta}{\sin^4(\frac{\theta}{2})} \tag{1.1}$$

onde: t é a espessura da folha metálica, ρ é a densidade em número, $D = \frac{Ze^2z}{\mu v^2/2}$ sendo z é o número de cargas das partículas α e Z o número atômico do metal.

Como $2\pi \sin(\theta)d\theta \sim d\Omega$ os resultados coincidem muito bem com o modelo, demonstrando de forma conclusiva a distribuição de massa e cargas nos átomos, dando origem ao chamado **modelo nucleado**. Neste o átomo é visto como um núcleo positivo massivo possuindo elétrons orbitando ao seu redor.

Este modelo deu origem ao primeiro modelo atômico denominado de **modelo planetário**, sobre o qual vamos brevemente discutir. Neste modelo, o átomo é considerado como um rotor onde a partícula negativa circula a partícula positiva.

Consideremos inicialmente o elétron numa trajetória circular uniforme

disposição das constituintes atômicas

a fração

μ a parte parti e

espa

Estamos deixando a dedução da fórmula de Rutherford como exercício no final do capítulo

Este modelo deu origem ao primeiro modelo atômico denominado de modelo planetário

contida num plano que inicialmente denominaremos de ~~xy~~ ^{plano-xy}. Decompondo seu movimento no plano, obtemos

$$\begin{aligned}x &= a \cos(\omega t) \\y &= a \sin(\omega t).\end{aligned}\quad (1.2)$$

Neste caso, podemos olhar o sistema como sendo constituído de cargas oscilantes que irradiam energia à taxa de *(Lembrando que a potência irradiada é igual a $\frac{2}{3}e^2(\text{acel})^2/c^3$)*

$$P_x = \frac{2e^2a^2\omega^4}{3c^3} \cos^2(\omega t), \quad (1.3)$$

$$P_y = \frac{2e^2a^2\omega^4}{3c^3} \sin^2(\omega t), \quad (1.4)$$

de modo que a energia total dissipada, ~~seja~~ *seja composta das contribuições de cada uma das direções de movimento, ~~seja~~ \vec{e} :*

$$P = P_x + P_y = \frac{2e^2a^2\omega^4}{3c^3}. \quad (1.5)$$

Vamos então imaginar um átomo inicialmente com energia E , *quanto tempo demoraria para ~~o~~ colapso do átomo? Vamos estimar este tempo.*

e consideramos toda energia dissipada na forma de radiação.

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}, \quad (1.6)$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{p}{m} \frac{dp}{dt} + \frac{e^2}{r^2} \frac{dr}{dt} = -\frac{2e^2}{3c^3} r^2 \omega^4. \quad (1.7)$$

Uma maneira ~~mais~~ *mais* simples de resolver é usando o fato de que a trajetória é ~~circular~~ *este problema*, ou seja,

$$p = m\omega r \quad (1.8)$$

e portanto

$$E = \frac{m\omega^2 r^2}{2} - \frac{e^2}{r}. \quad (1.9)$$

De onde tiramos, multiplicando r

$$r \frac{dE}{dt} = m\omega^2 r^3 \frac{dr}{dt} + e^2 \frac{dr}{dt} = -\frac{2e^2}{3c^3} r^4 \omega^4, \quad (1.10)$$

cujas solução fornece um $r(t)$ que decai com o tempo *na forma*

$$r(t) = r_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1.11)$$

quando o termo $(\frac{1}{2}m\omega^2 r^2 + e^2) \sim m\omega^2 r^2$. Por

~~onde~~ $\tau^{-1} = \frac{2e^2\omega^2}{3mc^3}$ pode ser considerado como um possível tempo de decaimento para o átomo. Podemos comparar está fórmula com o resultado quântico, *(que será obtido mais adiante no curso)*

$$\tau_{\text{quântico}}^{-1} = \frac{2e^2\omega^2}{mc^3} f_{ij}, \tag{1.12}$$

onde f_{ij} é a chamada força do oscilador (que é muito ^{aprox} comumente da ordem da unidade) observe que elas diferem por um fator 3. Infelizmente o resultado clássico não é verdadeiro devido ^{a uma série de} ~~as~~ ~~verias~~ observações experimentais.

O modelo clássico é no entanto bastante importante na visualização de vários aspectos que encontraremos equivalência em mecânica quântica. O exemplo acima serve para ilustrar este fato. No entanto vamos considerar outras grandezas clássicas que terão importantes análogos quânticos. Uma destas grandezas é o momento magnético orbital. Podemos imaginar que um elétron em orbita constitui um anel de corrente que, portanto, apresenta associado a ele um momento magnético. Do eletromagnetismo sabemos que

onde I é a corrente e A = área do loop.

$$M = \frac{1}{c} I A. \tag{1.13}$$

Portanto, $I = \frac{e}{T} = \frac{e}{\frac{2\pi}{\omega}} = \frac{e\omega}{2\pi}$, $A = \pi r^2$

$$M = \frac{e}{2c} \omega r^2 = \frac{e}{2mc} m r^2 \omega \tag{1.14}$$

como $m r^2 \omega = L$ é o momento angular temos

$$M = \frac{e}{2mc} L, \tag{1.15}$$

que normalmente é acompanhado de notação vetorial.

Imaginemos agora este átomo na presença de um campo magnético **B** na direção que chamaremos de z. Neste caso, como resultado da presença do campo o momento magnético acima discutido precessará ao redor do campo (como o caso da precessão de um pião na presença de um campo gravitacional).

A Fig.(1.2) mostra esse efeito de maneira qualitativa. *A precessão aqui é em torno do eixo z.*

Esta precessão, ~~evidentemente~~, é governada pela equação

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{L}}{dt} &= \mathbf{M} \times \mathbf{B} \\ \frac{d\mathbf{L}}{dt} &= \frac{e}{2mc} \mathbf{L} \times \mathbf{B} \\ \frac{d\mathbf{L}}{dt} &= -\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{L}. \end{aligned} \tag{1.16}$$

com Ω representando a frequência de precessão

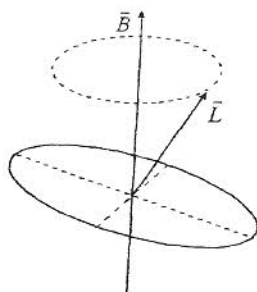


Figura 1.2: Precessão do momento magnético na presença de um campo magnético.

Caso \mathbf{L} seja paralelo à \mathbf{B} não haverá precessão. A frequência $\Omega = \frac{e}{2mc}\mathbf{B}$ é normalmente denominada de **frequência de Larmor**. É evidente que a presença do campo magnético altera consideravelmente o estado do átomo, chegando mesmo, no nosso modelo, a produzir profundas modificações na frequência da orbita do elétron e portanto alterando o estado energético do átomo. Esta alteração é normalmente denominada de **efeito Zeeman**. ^{-classico} Vamos primeiramente considerar o caso em que o campo magnético externo é paralelo a \mathbf{L} . Na ausência do campo a frequência do elétron é determinada por

$$\frac{e^2}{r^2} = mr\omega_0^2, \quad \text{do novo } \omega_0 \quad (1.17)$$

sendo evidente que ω_0 determina a energia *do átomo*.

Na presença do campo surge uma força extra $\mathbf{F} = \frac{e}{c}(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ que também tem a direção central. Assim, na presença do campo

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{r^2} + \frac{e}{c}r\omega B &= mr\omega^2 \\ mr\omega_0^2 + \frac{e}{c}r\omega B &= mr\omega^2. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Nesta nova situação

$$\omega^2 - \frac{e}{mc}B\omega - \omega_0^2 = 0 \quad (1.19)$$

e como $\frac{e}{mc}B = 2\Omega_L$ temos

$$\omega^2 - 2\Omega_L\omega - \omega_0^2 = 0 \quad (1.20)$$

$$\omega = \Omega_L \pm \sqrt{\omega_0^2 + \Omega_L^2}. \quad (1.21)$$

Mostrando que a presença do campo magnético altera consideravelmente a ^{posterior} energia do átomo. O sinal \pm representa as duas possibilidades de \mathbf{L} ser paralelo ou antiparalelo à \mathbf{B} . ^{parâmetro} De uma forma mais geral, o efeito Zeeman pode ser resolvido imaginando que o campo tem uma direção qualquer com relação a \mathbf{L} . ^{Neste caso, a} A equação geral para o movimento eletrônico será

$$\ddot{\mathbf{r}} + \omega_0^2 \mathbf{r} = -\frac{e}{mc} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (1.22)$$

Assumindo a direção de $\mathbf{B} = B\hat{z}$, as equações ^{podem ser} de movimento são decompostas em

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \omega_0^2 x + 2\Omega_L \dot{y} &= 0 \\ \ddot{y} + \omega_0^2 y - 2\Omega_L \dot{x} &= 0 \\ \ddot{z} + \omega_0^2 z &= 0. \end{aligned} \quad (1.23)$$

A direção z não é praticamente alterada pelo campo. ^{Jamais} ~~Assumindo~~ como solução

$$\begin{aligned} x &= ae^{i\omega t} \\ y &= be^{i\omega t}, \end{aligned} \quad (1.24)$$

obtemos o sistema ^{de equações}

$$\begin{aligned} a(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\Omega_L \omega b &= 0 \\ b(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\Omega_L \omega a &= 0, \end{aligned} \quad (1.25)$$

que apresenta solução diferente da solução trivial para a e b quando

$$\begin{vmatrix} \omega_0^2 - \omega^2 & 2i\Omega_L \omega \\ -2i\Omega_L \omega & \omega_0^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (1.26)$$

$$\omega = \begin{cases} \omega_1 = -\Omega_L + \sqrt{\omega_0^2 + \Omega_L^2} \\ \omega_2 = \Omega_L + \sqrt{\omega_0^2 + \Omega_L^2} \end{cases}. \quad (1.27)$$

Como $\Omega \ll \omega_0$

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \omega_0 - \Omega_L \\ \omega_2 &= \omega_0 + \Omega_L. \end{aligned} \quad (1.28)$$

mostrando um desdobramento da frequência

deixa

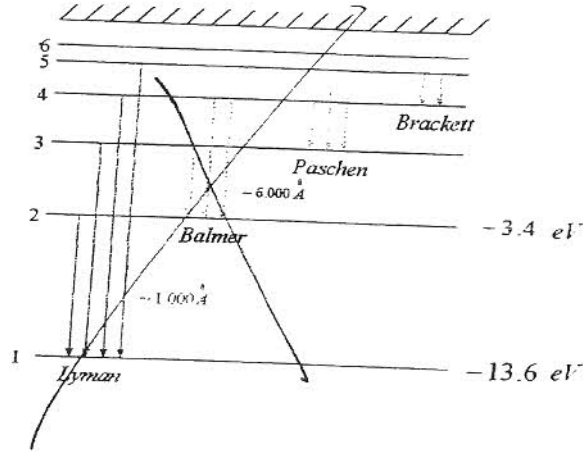


Figura 1.3: As Séries do Hidrogênio

A diferença em frequência entre estes dois estados de rotação, que simboliza dois estados energéticos, é

$$\Delta\nu = \frac{\Delta\omega}{2\pi} = 2 \frac{\Omega_L}{2\pi} = \frac{e}{2\pi mc} B. \tag{1.29}$$

Evidentemente esta diferença de energia é proporcional ao campo. O efeito Zeeman como sendo uma variação de energia dos estados do átomo com o campo magnético tem um papel muito importante em mecânica quântica, ~~como veremos mais adiante~~ *do átomo, como veremos adiante*

O átomo planetário é um importante exemplo de um cálculo capaz de justificar algumas propriedades físicas do sistema dando ao observador uma visão dos ^{efeitos} ~~efeitos~~. É claro que embora conceitualmente correto, este modelo não condiz com a realidade quântica do átomo.

Após uma tentativa de explicar as propriedades atômicas através do modelo clássico, os cientistas lançaram mão de novos conceitos. Assim no modelo de Bohr, o momento angular passa a ter valores discretos $L = n\hbar$, o que restringe consideravelmente as várias possíveis trajetórias para o elétron no átomo. A chamada quantização do momento angular acarretará uma discretização dos estados de energia que agora são denominados níveis de energia. Assim temos as ~~várias linhas espectrais como podemos observar na~~ *Fig. (1.3). Isto tem como conseqüência um átomo*

As várias linhas espectrais provenientes de uma descarga luminescente em gás de hidrogênio concordava relativamente bem com o modelo de Bohr.

As várias linhas espectrais provenientes de uma descarga luminescente em gás de hidrogênio concordava relativamente bem com o modelo de Bohr. (e háis discretos.)

Apesar de boa concordância, o modelo de Bohr não era generalizado, explicando somente o átomo de hidrogênio. A busca para generalizar os conceitos básicos envolvidos no átomo de Bohr é que culminaram com o aparecimento da mecânica quântica ^{moderna} como a conhecemos.

1.1 O Experimento de Stern-Geslach

Entre os vários experimentos históricos realizados para aumentar o conhecimento da estrutura atômica, um dos mais importantes é o experimento realizado por O. Stern e W. Gerlach em 1922, para medir o momento magnético de átomos. Os resultados deste experimento demonstraram mais uma vez a necessidade ^{de novo campo, dentro do escopo da} da mecânica quântica para explicar ^{os} fenômenos atômicos. Começemos entendendo como que um átomo apresenta dipolo magnético. No modelo de Bohr o elétron orbita com momento angular L . Como vimos a carga orbitando equivale a um dipolo de corrente (magnético) $\mu = IdA$, como $I = \frac{ev}{2\pi r}$, encontramos que

$$\mu = -\frac{e}{2m}L \quad (1.30)$$

onde usamos o fato que $mvr = L$. Se utilizarmos aqui a regra de quantização de Bohr, $L = n\hbar$, obtemos

$$\mu = -\mu_B \left(\frac{L}{\hbar} \right) \quad (1.31)$$

onde $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ é o magneton de Bohr ($\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$).

De uma forma geral, quando o elétron possui um momento angular J , ele também apresenta um momento magnético μ

$$\mu = -g\mu_B \left(\frac{J}{\hbar} \right) \quad (1.32)$$

onde g é uma constante adimensional chamada de **fator giromagnético**. O fator giromagnético igual a unidade corresponde a um momento magnético essencialmente clássico.

Na presença de um campo magnético o dipolo magnético sofre uma interação $W = -\mu \cdot B$, e portando ^{há sujeito a} uma força

$$F = -\mu \cdot \nabla B. \quad (1.33)$$

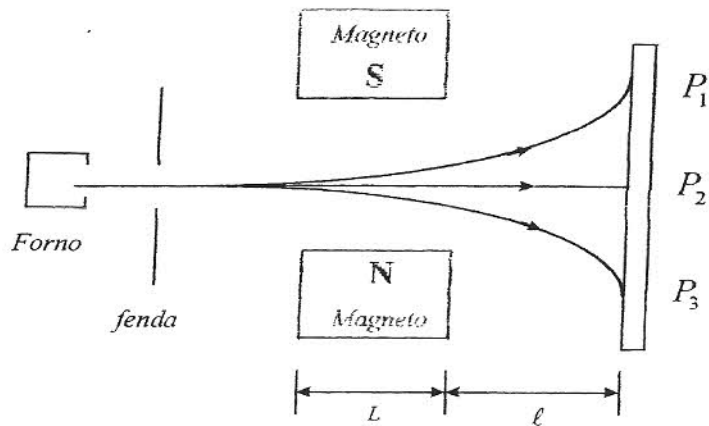


Figura 1.4: Representação esquemática do experimento de Stern e Gerlach.

Em 1924, Stern sugeriu que o momento magnético de átomos poderia ser medido através de deflexão de feixes atômicos em campos inhomogêneos. O experimento foi realizado um ano após sugerido por Stern e Gerlach. Esquematicamente o experimento está mostrado na Fig.(1.4).

O primeiro experimento foi originalmente feito utilizando-se prata (Ag). Um feixe atômico de prata convenientemente alinhado passava entre os pólos de um mangeto que devido a sua geometria *produz o campo* espacialmente inhomogêneo.

Após passar pelo mangeto o feixe é detectado através da metalização de uma placa resfriada. A densidade do depósito formado é proporcional a intensidade do feixe. A configuração do mangeto é tal que a única variação importante é $\frac{\partial B_z}{\partial z}$, produzindo essencialmente uma força na direção z .

O momento magnético dos átomos que formam o feixe deverão estar aleatoriamente distribuídos *na* direção \vec{B} , de modo que ao passar pelo campo magnético teremos interação de $-\mu < \mu_z < \mu$ que correspondem a todas as possibilidades de orientação. Isto fará com que a força varie sobre os átomos de modo que teremos *ou melhor esperamos* um depósito contínuo distribuído ao longo da placa, *distribuído esta* simetricamente com relação ao ponto de não deflexão. Surpreendentemente o resultado mostrou que os átomos não estavam uniformemente distribuídos, mas para o caso do experimento com a prata o depósito formado era constituído de duas linhas completamente separadas. *distribuída*

Resultados semelhantes foram obtidos com cobre, ouro, sódio, potássio

e hidrogênio. Esta foi a primeira verificação da quantização do momento angular. O momento magnético tem suas componentes ao longo de uma determinada direção quantizada em unidade de $g\mu\hbar$, de modo que o momento angular correspondente pode ter valores

$$L_z = m\hbar \text{ com } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.34)$$

Os valores máximo que L_z pode assumir depende essencialmente dos valores do momento angular $L = \sqrt{\ell(\ell + 1)}\hbar$, sendo que L_z pode variar de $-\ell\hbar$ até $\ell\hbar$.

O experimento de Stern- Geslach foi muito importante na evolução da mecânica quântica. A explicação para os resultados de Stern e Geslach surgiram em 1925 quando Goudsmit e Uhlenbeck mostraram que a abertura dos níveis quando o átomo é colocado na presença do campo magnético em dois níveis distintos, surgia devido a existência de um momento magnético orbital já discutido. O momento magnético intrínscio μ_s pode tomar apenas dois valores $\pm |\mu_s|$. Nos podemos associar a este momento magnético um momento angular intrínscio ou "spin", que denotaremos por \mathbf{S} ,

$$\boldsymbol{\mu} = -g_s\mu_B \left(\frac{\mathbf{S}}{\hbar} \right) \quad (1.35)$$

onde g_s é o **fator giromagnético de spin**. Para este momento angular atribuímos um número quântico s , semelhantemente ao número quântico ℓ .

Assim, como o momento magnético do elétron ... tem parte orbital e parte de spin, temos

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \left(\frac{\mathbf{L} + g_s\mathbf{S}}{\hbar} \right) \quad (1.36)$$

medidas de g_s utilizando hidrogênio revelaram $g_s \sim 2$, ao contrário do orbital $g_s = 1$. A descoberta do momento magnético intrínscio do elétron foi de fundamental importância para o desenvolvimento da física. De um modo geral, o spin das partículas elementares determinam grandemente seu comportamento tipo bósons ou férmions.

As duas linhas de átomos observados no experimento de deflexão caracteriza os dois possíveis estados eletrônicos pois a interação com o campo é mais fortemente atômico e o estado orbital como esperado é aleatório.

O experimento de Stern + Gerlach é uma importante demonstração da quantização espacial: certas grandezas físicas como o momento angular não estão aleatoriamente orientada, somente certas direções são permitidas.

1.2) O átomo clássico interagindo com a radiação: transferência de energia e momento.

Capítulo 2

Métodos Aproximativos

Da mesma forma que em mecânica clássica, são poucos os problemas em mecânica quântica que são exatamente solúveis. De um modo geral, a maioria dos cálculos que podemos fazer em física atômica e molécula empregam métodos aproximativos. Por métodos aproximativos entendemos o seguinte: normalmente o problema a ser resolvido, embora não apresente solução exata conhecida, representamos por um hamiltoniano que não difere muito de um cuja solução é conhecida, e o método consiste exatamente em obter as correções que devem ser feitas a fim de que as soluções conhecidas representem o melhor possível as soluções para o problema em questão.

Dentre as várias maneiras para aproximarmos a solução de um problema não exatamente solúvel estão o conhecido método perturbativo, o método variacional e uma combinação deles. Vamos discutir brevemente estes métodos que serão extremamente úteis em nosso tratamento das propriedades dos átomos.

2.1 Teoria de Perturbação Independente do Tempo

Iniciemos discutindo o caso onde a perturbação introduzida no sistema independe do tempo e portanto é chamada de **teoria de perturbação independente do tempo** ou teoria de perturbação de **Rayleigh-Schödinger** a qual corresponde a leves modificações nos autovalores e autovetores quando

uma perturbação é introduzida no sistema.

Seja um sistema físico representado pelo Hamiltoniano H_0 , tendo como solução o conjunto de autofunções $\{\Psi_n^0\}$ e o conjunto de autovetores $\{E_n^0\}$, de modo que

$$H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0. \quad (2.1)$$

Façamos sobre este sistema uma pequena modificação de modo que o novo Hamiltoniano H difere do anterior por uma pequena quantidade λV ,

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.2)$$

onde V é qualquer potencial independente do tempo e λ é um parâmetro pequeno que assegura que H difere de H_0 somente levemente.

Vamos chamar as autofunções de autovalores de H , $\{\Psi_n\}$ e $\{E_n\}$. Assim as equações que temos são

$$H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0 \quad (2.3)$$

e

$$H \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (2.4)$$

só que conhecemos a solução da primeira equação mas não da segunda. Queremos, conhecendo H_0 , $\{\Psi_n^0\}$ e $\{E_n^0\}$, calcular $\{\Psi_n\}$ e $\{E_n\}$ sabendo que H difere pouco de H_0 e que como H depende do parâmetro λ , esperamos que $\{\Psi_n^0\}$ também dependa de λ , de modo que

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \{\Psi_n\} = \{\Psi_n^0\} \quad (2.5)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \{E_n\} = \{E_n^0\}. \quad (2.6)$$

A certeza de que $\{\Psi_n\}$, $\{E_n\}$ dependem de λ e que este é um parâmetro pequeno permite-nos expandir estas funções em potências de λ . Usando os limites já estabelecidos acima, podemos escrever as expansões como

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \quad (2.7)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (2.8)$$

As várias funções Ψ_n^0 e E_n^0 correspondem a correções introduzidas no sistema em várias ordens, e que o conhecimento destas várias funções proporcionam um conhecimento aproximado de Ψ_n e E_n .

Substituindo estas expansões na equação de

$$H_0 \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (2.9)$$

temos que

$$(H_0 + \lambda V) [\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots] = [E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots] [\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots]. \quad (2.10)$$

Podemos efetuar este produto e igualando as várias ordens em λ , tiramos

$$H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0 \quad (2.11)$$

$$H_0 \Psi_n^{(1)} + V \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \Psi_n^0 \quad (2.12)$$

$$H_0 \Psi_n^{(2)} + V \Psi_n^{(1)} = E_n^0 \Psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Psi_n^0 \quad (2.13)$$

$$\vdots = \vdots$$

Este conjunto de equações permite, utilizando as propriedades das autofunções, determinar de uma forma sistemática as várias ordens de correção nas autofunções e nos autovalores.

Antes de resolvermos o sistema de equações é importante separarmos dois casos distintos que podem ocorrer: **Sistema não degenerado**, onde cada autofunção corresponde a um distinto autovetor; e **Sistema degenerado**, onde podemos ter mais do que uma autofunção para o mesmo autovalor.

2.1.1 Sistema não degenerado

Neste caso cada energia E_n^0 apresenta uma única autofunção Ψ_n^0 . Como as autofunções de H_0 constituem um conjunto completo, a função Ψ_n^0 pode ser escrita como combinação linear de $\{\Psi_k^0\}$

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_k C_{kn}^{(1)} \Psi_k^0. \quad (2.14)$$

Com isso, a Eq.(2.2) que representa a correção de primeira ordem em λ transforma-se em

$$H_0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \Psi_k^0 + V \Psi_n^0 = E_n^0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \Psi_k^0 + E_n^{(1)} \Psi_n^0 \quad (2.15)$$

e usando a Eq.(2.1)

$$\sum_k E_k^0 C_{kn}^{(1)} \Psi_k^0 + V \Psi_n^0 = E_n^0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \Psi_k^0 + E_n^{(1)} \Psi_n^0. \quad (2.16)$$

Multiplicando esta última equação escalarmente por Ψ_n^0 , e lembrando da ortogonalidade das funções,

$$\begin{aligned} \sum_k E_k^0 C_{kn}^{(1)} \langle \Psi_n^0 | \Psi_k^0 \rangle + \langle \Psi_n^0 | V | \Psi_n^0 \rangle &= E_n^0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \langle \Psi_n^0 | \Psi_k^0 \rangle \\ + E_n^{(1)} \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle, \end{aligned} \quad (2.17)$$

de modo que

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^0 | V | \Psi_n^0 \rangle. \quad (2.18)$$

Isto significa que a primeira correção na energia será dada quando o potencial introduzido preserva a autofunção do sistema. Se o potencial alterar tanto o estado de modo que este não preserve nada do estado original do sistema, esta correção em primeira ordem é nula. Isto ocorre principalmente quando o potencial altera a paridade do estado.

A expressão acima corresponde à correção de primeira ordem na energia. Para calcularmos a correção na função, multiplica-se a Eq.(2.4) por Ψ_m^0 ($m \neq n$) escalarmente, de modo que obtemos

$$E_m^0 C_{nm}^{(1)} + \langle \Psi_m^0 | V | \Psi_n^0 \rangle = E_n^0 C_{nm}^{(1)} \quad (2.19)$$

ou

$$C_{nm}^{(1)} = \frac{\langle \Psi_m^0 | V | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}, \quad (2.20)$$

de modo que

$$\Psi_m^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_k^0 | V | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \Psi_k^0. \quad (2.21)$$

No caso de $m = n$, mostra-se que $C_{nn}^{(1)} = 0$. Esta expressão mostra claramente que a contribuição dos vários estados de H_0 para a correção de primeira ordem em H , depende essencialmente de quanto a presença do potencial perturbativo faz um determinado estado Ψ_n^0 se aproximar dos demais distintos estados de H_0 .

2.1. TEORIA DE PERTURBAÇÃO INDEPENDENTE DO TEMPO 21

Assim, em primeira ordem de aproximação

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^{(1)} \quad (2.22)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)}. \quad (2.23)$$

Correções de ordem superior podem ser calculados da mesma forma como por exemplo em segunda ordem,

$$\Psi_n^{(2)} = \sum_k C_{kn}^{(2)} \Psi_k^0 \quad (2.24)$$

e usando está expressão na Eq.(2.13), juntamente com correções de primeira ordem já calculadas,

$$\begin{aligned} H_0 \sum_k C_{kn}^{(2)} \Psi_k^0 + V \sum_k \frac{\langle \Psi_k^0 | V | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \Psi_k^0 &= E_n^0 \sum_k C_{kn}^{(2)} \Psi_k^0 \\ + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_k^0 | V | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \Psi_k^0 + E_n^{(2)} \Psi_n^0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \sum_k E_k^0 C_{kn}^{(2)} \Psi_k^0 + V \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_k^0 | V | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \Psi_k^0 &= E_n^0 \sum_k C_{kn}^{(2)} \Psi_k^0 \\ + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_k^0 | V | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \Psi_k^0 + E_n^{(2)} \Psi_n^0, \end{aligned} \quad (2.26)$$

multiplicando escalarmente por Ψ_n^0 temos que

$$\begin{aligned} E_n^0 C_{kn}^{(2)} + V \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_n^0 | V | \Psi_k^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | V | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} &= E_n^0 C_{kn}^{(2)} \\ + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Psi_k^0 | \Psi_n^0 \rangle \langle \Psi_k^0 | V | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} + E_n^{(2)}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Portanto

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Psi_k^0 | \Psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}, \quad (2.28)$$

é a correção de segunda ordem na energia.

Assim, ainda vemos que a contribuição de outros estados para um determinado estado depende essencialmente de como o potencial mistura os estados.

Se continuarmos utilizando as equações podemos obter correção de ordem mais elevada como por exemplo,

$$E_n^{(3)} = \langle \Psi_n^{(1)} | V - E_n^{(1)} | \Psi_n^{(1)} \rangle - 2E_n^{(2)} \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^{(1)} \rangle. \quad (2.29)$$

2.1.2 Sistema degenerado

Tratando-se de sistema degenerado, o cálculo é um pouco diferente porque agora cada autovalor de H_0 não corresponde somente à uma função mais a uma soma de autofunções $\{\phi_n^0\}$, assim

$$\Psi_n^0 = \sum_q C_{qn}^0 \phi_n^0, \quad (2.30)$$

onde o vínculo na soma advém do fato que só estamos levando em conta as autofunções ϕ_n^0 de H_0 que apresentem como autovalor E_n^0 . Da mesma forma, as autofunções $\{\phi_n^0\}$ também formam um conjunto completo e portanto expandem qualquer outra função. Assim,

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_k C_{nk}^{(1)} \phi_k^0, \quad (2.31)$$

onde esta soma não há vínculos, pois estamos considerando todas as possíveis soluções ϕ_k^0 de todos os possíveis autovetores. Assim, substituindo Ψ_n^0 e $\Psi_n^{(1)}$ na equação para correção de primeira ordem, Eq.(2.12), obtemos

$$H_0 \sum_k C_{nk}^{(1)} \phi_k^0 + V \sum_q C_{nq}^0 \phi_q^0 = E_n^0 \sum_k C_{nk}^{(1)} \phi_k^0 + E_n^{(1)} \sum_q C_{nq}^0 \phi_q^0, \quad (2.32)$$

e como $H_0 \phi_k^0 = E_k^0 \phi_k^0$, temos

$$\sum_k C_{nk}^{(1)} E_k^0 \phi_k^0 + V \sum_q C_{nq}^0 \phi_q^0 = E_n^0 \sum_k C_{nk}^{(1)} \phi_k^0 + E_n^{(1)} \sum_q C_{nq}^0 \phi_q^0. \quad (2.33)$$

Multiplicando escalarmente por ϕ_m^0 pertencente a $\{\phi_q^0\}$ com autovalor E_n^0 ($E_m^0 = E_n^0$) encontramos,

$$\begin{aligned} \sum_k C_{nk}^{(1)} E_k^0 \delta_{mk} + \sum_q C_{nq}^0 \langle \phi_m^0 | V | \phi_q^0 \rangle &= E_n^0 \sum_k C_{nk}^{(1)} \delta_{mk} + \\ E_n^{(1)} \sum_q C_{nq}^0 \delta_{mq}, & \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$C_{nm}^{(1)} E_m^0 + \sum_q 'C_{nq}^0 \langle \phi_m^0 | V | \phi_q^0 \rangle = E_n^0 C_{nm}^{(1)} + E_n^{(1)} \sum_q 'C_{nq}^0 \delta_{mq}, \quad (2.35)$$

ou seja,

$$\sum_q 'C_{nq}^0 \langle \phi_m^0 | V | \phi_q^0 \rangle = E_n^{(1)} \sum_q 'C_{nq}^0 \delta_{mq}, \quad (2.36)$$

que corresponde à um sistema de equações que só apresentará solução diferente da trivial quando a equação secular for satisfeita

$$\| \langle \phi_m^0 | V | \phi_q^0 \rangle - E_n^{(1)} \delta_{mq} \| = 0. \quad (2.37)$$

Isto é o determinante da matriz, cujos elementos correspondem à $\langle \phi_m^0 | V | \phi_q^0 \rangle = a_{mq}$ e tendo a diagonal principal subtraída de E_n^0 , igual a zero fornece as correções de primeira ordem para o sistema, ou seja, os autovalores da matriz $H_{mn} = \langle \phi_m^0 | V | \phi_n^0 \rangle$ fornecerão as correções de primeira ordem para a energia.

Assim a perturbação pode levantar totalmente a degenerescência de um determinado estado, pois, a perturbação pode modificar mais ou menos os vários estados. A interação pode ser diferente com cada um dos estados, embora no sistema original apresentavam a mesma energia.

2.2 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

Vamos agora considerar uma perturbação que varie com o tempo no que chamamos de **teoria de perturbação dependente do tempo**. Neste caso o método é conhecido como método de Dirac da variação das constantes. Sendo agora a perturbação dependente do tempo de forma que num determinado instante, a perturbação deforme ou modifique suficientemente um estado fazendo com que agora este estado apresente comportamento de outros estados, de modo que se a perturbação diminui há considerável probabilidade de que o sistema permaneça num destes estados correspondentes, e desta forma dizemos que a perturbação produziu uma transição de estado no sistema.

Consideremos então o Hamiltoniano

$$H = H_0 + \lambda H'(t), \quad (2.38)$$

onde o Hamiltoniano não perturbado (H_0) é independente do tempo. Novamente, $H_0\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^0$ e $\{\Psi_n^0\}$ formam um conjunto completo.

A solução geral da equação de Schödinger dependente do tempo

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_n}{\partial t} = H_n\Psi_n, \quad (2.39)$$

é

$$\Psi_0 = \sum_k C_k^0\Psi_k^0 e^{-iE_k^0 t/\hbar}, \quad (2.40)$$

onde os coeficientes C_k^0 são constantes com o tempo e representam a probabilidade dos vários estados. Como $\{\Psi_n^0\}$ é um conjunto completo, a solução para o sistema perturbado pode ser escrita como

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (2.41)$$

com

$$\Psi = \sum_k C_k(t)\Psi_k^0 e^{-iE_k^0 t/\hbar}, \quad (2.42)$$

onde vemos que a presença da perturbação dependente do tempo altera os coeficientes modificando a probabilidade do sistema estar em cada um dos estados. Lembre-se que cada $|C_k|^2$ representa a probabilidade do sistema ser encontrado em Ψ_k^0 . É claro que estamos considerando que a perturbação começou a ocorrer em $t = 0$ de modo que os valores iniciais de C_k^0 correspondem aos valores iniciais de $C_k(t)$.

Substituindo Ψ na Eq.(2.38) temos

$$i\hbar \sum_k \dot{C}_k(t)\Psi_k^0 e^{-iE_k^0 t/\hbar} + \sum_k C_k(t)E_k^0\Psi_k^0 e^{-iE_k^0 t/\hbar} = \sum_k C_k(t)E_k^0\Psi_k^0 e^{-iE_k^0 t/\hbar} + \sum_k \lambda C_k(t)H'\Psi_k^0 e^{-iE_k^0 t/\hbar}. \quad (2.43)$$

Multiplicando escalarmente por Ψ_b^0 , e lembrando que $\langle\Psi_b^0|\Psi_k^0\rangle = \delta_{bk}$, obtemos

$$\dot{C}_b(t) = (i\hbar)^{-1} \sum_k \lambda H'_{bk}(t)C_k(t)e^{i\omega_{bk}t}, \quad (2.44)$$

onde $H'_{bk}(t) = \langle\Psi_b^0|H'(t)|\Psi_k^0\rangle$ e $\omega_{bk} = \frac{E_b - E_k}{\hbar}$.

A equação acima representa o conjunto de equações para a evolução de cada coeficiente. A evolução temporal de um determinado coeficiente é tão

mais acentuada quanto maior é a correção que a perturbação faz no referido estado com os demais estados.

Se consideramos $\lambda H'$ pequeno, podemos expandir os coeficientes $C_k(t)$ em potências de λ (semelhantemente ao que já fizemos anteriormente), de modo que

$$C_k(t) = C_k^0 + \lambda C_k^{(1)} + \lambda^2 C_k^{(2)} + \dots \quad (2.45)$$

e substituindo esta expansão na equação acima igualando as mesmas potências de λ , temos

$$\begin{aligned} \dot{C}_b^0(t) &= 0, \\ \dot{C}_b^{(1)}(t) &= (i\hbar)^{-1} \sum_k H'_{bk}(t) e^{\omega_{bk}t} C_k^0, \\ &\vdots = \vdots \\ \dot{C}_b^{(s+1)}(t) &= (i\hbar)^{-1} \sum_k H'_{bk}(t) e^{\omega_{bk}t} C_k^{(s)} \quad s = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (2.46)$$

Assim, o sistema de equações original foi decomposto podendo agora ser integrado sucessivamente permitindo cálculos até a ordem desejada.

Vamos considerar que em $t = 0$ o sistema esteja inicialmente num estado Ψ_a^0 , de modo que

$$C_k^0 = \delta_{ka}. \quad (2.47)$$

com isto, a segunda equação do sistema anterior fica

$$\dot{C}_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} H'_{ba}(t) e^{\omega_{ba}t}, \quad (2.48)$$

ou seja,

$$\dot{C}_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \int_{t_0}^t H'_{ba}(t') e^{\omega_{ba}t'} dt', \quad (2.49)$$

onde a constante de integração t_0 foi escolhida de modo que $\dot{C}_b^{(1)}(t)$ é nulo em $t = t_0$, porque neste instante assumimos que estamos ligando a perturbação.

Assim, em primeira ordem, a probabilidade que a perturbação faça o sistema sofrer uma transição $a \rightarrow b$ é dada por

$$P_{ba}(t) = \left| C_b^{(1)}(t) \right|^2. \quad (2.50)$$

A teoria de perturbação dependente do tempo é fundamental para o tratamento da interação da radiação com matéria.

2.3 Método Variacional

Um método aproximativo bastante utilizado em mecânica quântica é o chamado **método variacional**, que normalmente é bastante útil na obtenção de estados ligados de hamiltonianos independentes do tempo.

Vamos chamar E_n os autovalores de um determinado Hamiltoniano H . Seja Φ uma função arbitrária, normalizável, e chamemos

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (2.51)$$

um funcional, isto é, a energia terá um valor para cada função Φ .

Da expressão acima, fica claro que se $\Phi = \Psi_n$, que são autofunções de H , $E[\Phi]$ corresponderá ao espectro de autovalores de H . Se Φ diferir de Ψ_n por uma quantidade infinitesimal

$$\Phi = \Psi_n + \delta\Phi, \quad (2.52)$$

esperamos então que a variação em primeira ordem em $E[\Phi]$ seja nula

$$\delta E[\Phi] = 0. \quad (2.53)$$

Do funcional anterior

$$E + \delta E = \frac{\langle \Phi + \delta\Phi | H | \Phi + \delta\Phi \rangle}{\langle \Phi + \delta\Phi | \Phi + \delta\Phi \rangle}, \quad (2.54)$$

de modo que

$$(E + \delta E) \{ \langle \Phi | \Phi \rangle + \langle \delta\Phi | \Phi \rangle + \langle \Phi | \delta\Phi \rangle \} = \langle \Phi | H | \Phi \rangle + \langle \Phi | H | \delta\Phi \rangle + \langle \delta\Phi | H | \Phi \rangle, \quad (2.55)$$

$$\delta E \langle \Phi | \Phi \rangle + E \langle \delta\Phi | \Phi \rangle + E \langle \Phi | \delta\Phi \rangle = \langle \Phi | H | \delta\Phi \rangle + \langle \delta\Phi | H | \Phi \rangle. \quad (2.56)$$

Para $\delta E \equiv 0$ (veja Fig.(2.1))

$$\langle \Phi | H - E | \Phi \rangle + \langle \Phi | H - E | \delta\Phi \rangle = 0. \quad (2.57)$$

Está equação é constantemente equivalente à

$$(H - E[\Phi]) \Phi = 0, \quad (2.58)$$

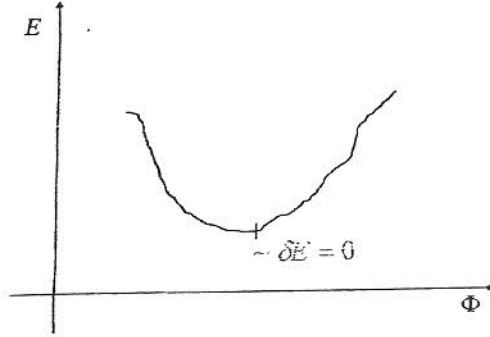


Figura 2.1: O ponto extremo do funcional $\delta E = 0$ produz exatamente os autoestados do Hamiltoniano H .

já que $H - E[\Phi]$ é hermitiano. A equação acima é exatamente a equação de Schrödinger, mostrando que a Eq.(2.53) produz exatamente os autoestados do Hamiltoniano. Assim, as autofunções de H produzem soluções estacionárias para o funcional. Um outro resultado importante pode ser obtido se escrevermos

$$\Phi = \sum_n a_n \Psi_n, \quad (2.59)$$

de modo que o funcional fica

$$E[\Phi] = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2}. \quad (2.60)$$

Subtraindo da equação acima E_0 , que é o autovalor mais baixo de H , temos que

$$E[\Phi] - E_0 = \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |a_n|^2} \quad (2.61)$$

e como por definição $E \geq E_0$, temos

$$E[\Phi] - E_0 \geq 0 \quad (2.62)$$

ou

$$E[\Phi] \geq E_0, \quad (2.63)$$

mostrando que o funcional em questão constitui um limite superior para o estado de mais baixa energia de H . Está é a essência do **método variacional**

de Rayleigh-Ritz que constitui no cálculo de $E[\Phi]$ usando uma função tentativa Φ que depende de um certo número de parâmetros variáveis, após o que $E[\Phi]$ é minimizado com relação à tais parâmetros, obtendo assim a melhor aproximação para E_0 .

O método variacional pode também ser utilizado para fornecer as energias dos estados de energia mais altas, bastando que comecemos como uma função que garantidamente é ortogonal com todas as autofunções correspondentes à energia inferior à energia considerada. De fato, seja Φ ortogonal a Ψ_n ($n = 0, 1, 2, 3, \dots, i$). Como $\langle \Psi_n | \Phi \rangle = 0$, a expansão de Φ na base $\{\Psi_n\}$, só apresentará termos acima de $n = i + 1$, ou seja,

$$E[\Phi] = \frac{\sum_{n=i+1} |a_n|^2 E_n}{\sum_{n=i+1} |a_n|^2}, \quad (2.64)$$

de modo que subtraindo E_i , mostramos facilmente que neste caso

$$E[\Phi] \geq E_i. \quad (2.65)$$

Assim, por exemplo, “vendo” Φ a melhor função para o estado fundamental cuja autofunção é Ψ_0 , a função

$$\tilde{\Phi} = \Phi - \Psi_0 \langle \Psi_0 | \Phi \rangle \quad (2.66)$$

é ortogonal a Ψ_0 e portanto pode ser utilizada como “chute” no cálculo de E_1 .

Capítulo 3

Átomos de um elétron

Ao iniciarmos nossos estudos de estruturas atômicas, o átomo mais simples que podemos imaginar é aquele constituído de apenas um elétron e um núcleo positivo. Vamos aqui considerar todos aspectos deste sistema.

3.1 Aspectos Gerais

Consideremos um átomo hidrogenóide contendo um núcleo de carga $+Ze$. O Hamiltoniano do sistema já descontando o movimento do centro de massa é dado por

$$H = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (3.1)$$

onde, $\mu = \frac{mM}{m+M}$ é a massa reduzida. Com este Hamiltoniano a equação de Schrödinger é da forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi(r) = E\Psi(r). \quad (3.2)$$

Se considerarmos a solução desta equação em termos de coordenadas esféricas, separamos a solução em duas partes,

$$\Psi_{E,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{E,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \varphi). \quad (3.3)$$

Ao fazermos esta separação a equação radial obtida apresenta a forma convencional, com um potencial efetivo,

$$V_{eff} = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}, \quad (3.4)$$

que esta graficamente mostrado na Fig.(3.1).

Na presença deste potencial os elétrons podem ter energias positivas ou negativas. No caso de $E > 0$ temos o caso de espalhamento de um elétrons por um íon e este problema será tratado mais adiante. Para o caso $E < 0$ temos os chamados estados ligados que são os estados discretos do Hamiltoniano. São estes estados que serão alvo de nossos estudos nesta parte.

Comecemos considerando o potencial efetivo analisado anteriormente. A pergunta que fazemos é se sempre este potencial apresenta estados ligados? A resposta é sim, pois, para qualquer $\ell \neq 0$ existem r tal que $V_{eff} = 0$,

$$Ze^2 = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r} \quad \implies \quad r = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu Ze^2}, \quad (3.5)$$

e como para $r \rightarrow \infty$, $\lim_{r \rightarrow \infty} V_{eff} = 0$, há sempre um poço que possibilita a formação de estados ligados.

A equação de Schrödinger discutida anteriormente pode ser resolvida. A equação radial tem a forma,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{r^2} \right] - \frac{Ze^2}{r} \right\} R_{E,\ell}(r) = ER_{E,\ell}(r), \quad (3.6)$$

com a mudança $u_{E,\ell}(r) = rR_{E,\ell}(r)$, a equação toma uma forma mais simples,

$$\frac{d^2 u_{E,\ell}(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V_{eff}] u_{E,\ell}(r) = 0, \quad (3.7)$$

com as condições de contorno que $u_{E,\ell}(0) = 0$ e $u_{E,\ell}(\infty) = 0$. Esta equação pode ser convenientemente resolvida através da solução assintótica e depois por séries de potências. Assim, com a transformação de variáveis $\rho = \left(-\frac{8\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2} r$ e $\lambda = Z\alpha \left(-\frac{\mu e^2}{2E}\right)^{1/2}$ com $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \cong \frac{1}{137}$ chamado de constante de estrutura fina, a equação radial fica,

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] u_{E,\ell}(\rho) = 0, \quad (3.8)$$

tendo como solução no limite de $\rho \rightarrow \infty$,

$$u_{E,\ell}(\rho) \sim e^{-\rho/2}. \quad (3.9)$$

Portanto a solução geral é da forma

$$u_{E,\ell}(\rho) = e^{-\rho/2} \rho^{\ell+1} \sum_{k=0}^{\infty} C_k \rho^k, \quad (3.10)$$

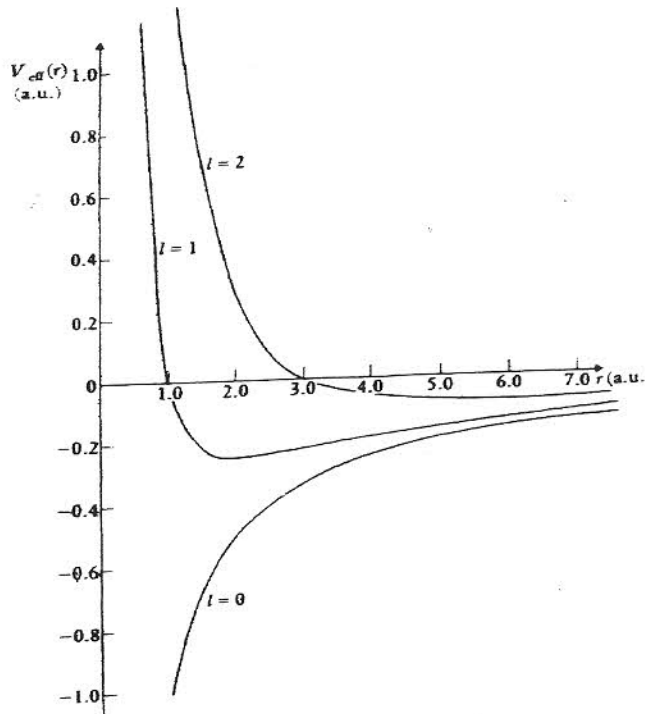


Figura 3.1: O potencial efetivo $V_{eff}(r)$ dado pela Eq.(3.4), par o caso $Z = 1$ e $\mu = m$ e valores de $l = 0, 1, 2$. Unidades atômicas são usadas, tal que $V_{eff}(r)$ é expresso em unidades $e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)$ e r em unidades de a_0 , onde a_0 é o raio de Bohr. [Fonte: B.H. Bransden and C.J. Joachain em *Physics of Atoms and Molecules*

onde já estamos considerando a solução expandida em séries de potência. Ao considerarmos esta solução para a Eq.(3.8), obtemos para os coeficientes C_k uma relação de recorrência dada por,

$$C_{k+\ell} = \frac{k + \ell + 1 - \lambda}{(k + 1)(k + 2\ell + 2)} C_k. \quad (3.11)$$

Como, pela solução assintótica (3.9), $\mu \rightarrow 0$ para $\rho \rightarrow \infty$ é necessário que a série em ρ não seja infinita mas termine para $k = n_r$ finito. Isto equivale à fazermos $C_{n_r+1} = 0$, ou seja,

$$n_r + \ell + 1 = \lambda. \quad (3.12)$$

Se denominarmos $n_r + \ell + 1 = n$, que será chamado número quântico principal, tiramos que as possíveis energias do sistema são,

$$E_n = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} \frac{Z^2}{n^2}. \quad (3.13)$$

Embora os valores das energias apresentam uma dependência com a velocidade da luz, o fator α ($\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$) cancela esta dependência, como esperado, já que os valores acima foram obtidos de uma equação essencialmente não relativística.

É interessante notar que ao contrário de potências de curto alcance que em geral apresentam um número finito de estados ligados, o potencial coulombiano apresenta um espectro infinito de estados que origina essencialmente de uma lenta variação do potencia à medida que r cresce.

A dependência da energia com o número quântico principal n demonstra uma degenerescência de cada nível com respeito aos números quânticos orbital (ℓ) e magnético (m). Para cada valor de n , ℓ pode assumir valores de $0, 1, \dots, (n - 1)$ e para cada valor de ℓ teremos $(2\ell + 1)$ possíveis valores de m , de modo que a degenerescência total de cada estado é exatamente,

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \quad (3.14)$$

A degenerescência em m é consequência da isotropia do potencial central enquanto a degenerescência em ℓ é peculiaridade do potencial de Coulomb.

n ^o quântico	Notação	$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$
$n \quad \ell \quad m$		
1 0 0	1s	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2 0 0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2 1 0	2p ₀	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} a \cos \theta$
2 1 ±1	2p _{±1}	$\mp \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta e^{(\pm i\varphi)}$
3 0 0	3s	$\frac{1}{3\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
3 1 0	3p ₀	$\frac{\sqrt{2}}{27\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cos \theta$
3 1 ±1	3p _{±1}	$\mp \frac{2}{27\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{6a_0}\right) \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta e^{(\pm i\varphi)}$
3 2 0	3d ₀	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3 2 ±1	3d _{±1}	$\mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta e^{(\pm i\varphi)}$
3 2 ±2	3d _{±2}	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2 \theta e^{(\pm 2i\varphi)}$

Tabela 3.1: Note que a dependência exponencial diminui gradativamente à medida que aumenta o número quântico principal, denotando que para maiores números quânticos principais, a função de onda estende-se para maiores valores radiais.

Na notação espectroscopia cada estado recebe uma letra dependendo do valor de ℓ : s ($\ell = 0$), p ($\ell = 1$), d ($\ell = 2$),

Embora não tenhamos discutido muito a parte angular da equação de Schrödinger, ela tem como solução os harmônicos esféricos $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$.

Ao computarmos as várias soluções poderíamos escrever as autofunções dos primeiros estados como mostra a Tabela (5.4), onde estamos usando $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ como sendo o raio da primeira orbita de Borh, já substituindo a massa do elétron pela massa reduzida.

Existem algumas observações que podemos fazer com respeito à estes orbitais. A densidade de probabilidade $|\Psi_{nlm}|^2$ é sempre independente do ângulo azimutal e portanto do número quântico magnético m .

Os estados $\ell = 0$ são os únicos que apresentam função de onda diferente

de zero na origem. De fato,

$$|\Psi_{n00}|_{r=0}^2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 n^3}, \quad (3.15)$$

mostrando que à medida que n cresce este valor diminui, pois cada vez é menos a aproximação com o núcleo. Além disto, podemos observar que $\frac{dR_{n0}}{dr}|_{r>0} \neq 0$, que advém do valor infinito do potencial na origem para $\ell = 0$.

Para $\ell \neq 0$ a função de onda é proporcional à r^ℓ (para r pequeno). Isto faz com que a função de onda mantenha-se pequena próxima da região nuclear, fato que é uma consequência direta da barreira centrífuga $\left(\frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right)$ presente no caso de $\ell \neq 0$. A barreira centrífuga já foi discutida anteriormente, e advém essencialmente da conservação do momento angular. Dois orbitais com mesmo número quântico principal, aqueles com menor ℓ apresentam maior amplitude nas proximidades do núcleo e isto será refletido de maneira marcante ao tratarmos a interação spin nuclear-spin eletrônico. Assim como veremos mais adiante os estados s apresentarão uma interação de estados hiperfinos muito mais intensa que o estado p , etc... .

Devido às propriedades dos polinômios associados de Legendre, a chamada distribuição radial,

$$D_{n\ell}(r)dr = r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 dr, \quad (3.16)$$

que dá a probabilidade do elétron ser encontrado entre a distância r e $r + dr$, independente da direção, apresentará $(n - \ell)$ máximos. Quando ℓ torna seu valor máximo $(n - 1)$ há somente um máximo na distribuição radial que pode ser obtida de $\frac{dD_{n,n-1}}{dr} = 0$, resultando em $r = \frac{n^2 a_0}{Z}$, que coincide com as orbitas de Bohr.

Uma propriedade interessante dos estados hidrogenóides é a chamada **paridade**. Por operação de paridade entendemos a troca $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ ou $(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$. Desta forma, aplicando o operador na função de onda $\Psi_{E,\ell,m}$, dada pela Eq.(3.3), temos,

$$\mathfrak{P}[R_{E,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)] = R_{E,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\pi - \theta, \varphi + \pi). \quad (3.17)$$

Da definição de Harmônicos Esféricos,

$$Y_{\ell,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{\ell,-m}^*(\theta, \varphi),$$

$$Y_{\ell,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-1)!}{4\pi(\ell+m)!} \right]^{1/2} P_{\ell}^m(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad m \geq 0, \quad (3.18)$$

mostra-se que,

$$Y_{\ell,m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^{\ell} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi). \quad (3.19)$$

Assim $Y_{\ell,m}$ tem a periodicidade de ℓ . Então,

$$\mathfrak{P}[R_{E,\ell}(r)Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)] = R_{E,\ell}(r)(-1)^{\ell} Y_{\ell,m}(\theta, \varphi), \quad (3.20)$$

ou seja, esta operação deixa inalterada a parte radial da função de onda, enquanto que a parte angular é multiplicada por $(-1)^{\ell}$. Assim dizemos que a paridade da função de onda é **par** se ℓ é par e **ímpar** se ℓ é ímpar.

3.2 Valores Médios e o Teorema do Virial

Utilizando as funções hidrogenóides que discutimos anteriormente, podemos calcular o valor médio de vários operadores, como r , r^2 , etc... Assim

$$\langle \rho \rangle_{nlm} = \langle nlm | \rho | nlm \rangle. \quad (3.21)$$

Para um autoestado geral do átomo de hidrogênio encontramos que,

$$\langle r \rangle_{nlm} = a_0 \frac{n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right] \right\}. \quad (3.22)$$

Este valor normalmente é interpretado como sendo o 'tamanho do átomo' demonstra ser inversamente proporcional à Z e diretamente proporcional a n^2 , mostrando o desvio introduzido em estados com momento angular não nulo. Os vários valores médios que apresentarão interesse para nós estão calculados abaixo,

$$\langle r^2 \rangle_{nlm} = a_0^2 \frac{n^4}{Z^4} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \left[1 - \frac{\ell(\ell+1) - \frac{1}{3}}{n^2} \right] \right\}, \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \langle r^3 \rangle_{nlm} = & a_0^3 \frac{n^6}{Z^3} \left\{ 1 + \frac{27}{8} \left[1 - \frac{1}{n^2} \left(\frac{35}{27} - \frac{10}{9}(\ell+Z)(\ell-1) \right) \right] + \right. \\ & \left. + \frac{1}{9n^2}(\ell+Z)(\ell+1)\ell(\ell-1) \right\}, \quad (3.24) \end{aligned}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z}{a_0 n^2}, \quad (3.25)$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z}{a_0^3 n^2 (\ell + 1/2)}, \quad (3.26)$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z}{a_0^3 n^2 \ell (\ell + 1/2) (\ell + 1)}. \quad (3.27)$$

Um valor médio interessante é a energia potencial média sentida pelo estado. Assim,

$$\langle V \rangle_{nlm} = -Ze^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = -\frac{e^2 Z^2}{a_0 n^2}, \quad (3.28)$$

ou seja,

$$\langle V \rangle_{nlm} = 2E_n. \quad (3.29)$$

Deste resultado podemos tirar que a energia cinética média é,

$$\langle T \rangle_{nlm} = E_n - \langle V \rangle_{nlm}. \quad (3.30)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_{nlm} &= -E_n, \\ 2\langle T \rangle &= -\langle V \rangle. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Este resultado é um caso especial de um resultado mais geral denominado de teorema do virial e que discutiremos brevemente à seguir.

Seja H o Hamiltoniano de um sistema mais geral que tem como solução independente do tempo ψ . Assim,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \psi | [A, H] | \psi \rangle. \quad (3.32)$$

Para um estado estacionário $\Psi_n = \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}$ e sendo A um operador independente do tempo, temos

$$\langle \Psi_n | A | \Psi_n \rangle = \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle, \quad (3.33)$$

e como A é independente do tempo, concluímos que,

$$\langle \psi_n | [A, H] | \psi_n \rangle = 0. \quad (3.34)$$

Se H representarmos o Hamiltoniano de uma partícula de massa μ num potencial $V(\vec{r})$,

$$H = T + V, \quad (3.35)$$

e escolhendo $A = \vec{r} \cdot \vec{p}$, temos para o comutador da Eq(3.34)

$$[\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}, H] = 2i\hbar T - i\hbar(\mathbf{r} \cdot \nabla V). \quad (3.36)$$

Calculando o valor médio, obtemos a relação

$$2 \langle T \rangle = \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle, \quad (3.37)$$

que é conhecido como **teorema do virial**. Para o caso de um potencial central com $V(r) \sim r^s$, encontramos que,

$$2 \langle T \rangle = s \langle V \rangle, \quad (3.38)$$

onde, por exemplo, $s = 2$ representa o oscilador harmônico, $s = -1$ o caso Coulombiano, etc... .

3.3 Sistemas Hidrogenóides Especiais

Dos resultados que obtivemos para o átomo hidrogenóide, podemos definir a energia de ionização I_p como sendo a quantidade de energia necessária para remover o elétron quando no estado fundamental,

$$I_p = |E_{n=1}| = \frac{e^2 Z^2}{a_0 2}, \quad (3.39)$$

da mesma forma, definimos a extensão da função de onda $a = \frac{a_0}{Z}$, como sendo o valor médio da posição para o estado $n = 1$ ($\therefore \ell = 0$).

Este modelo que temos usado, um núcleo de massa M e carga Ze e um elétron de massa m ($\mu = \frac{Mm}{M+m}$) e carga $-e$, representa vários átomos de interesse como $He^+(Z = 2)$, $Li^{++}(Z = 3)$, $Be^{+3}(Z = 4)$, etc... . Um outro exemplo importante são os isótopos do hidrogênio (deutério e trítio). Nestes casos, a variação da massa nuclear altera consideravelmente μ , que reflete na variação de $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ e portanto causa pequenos desvios nos valores de I_p e de a denominado de **desvios isotópicos** (O espectro da linha é também consideravelmente alterado como veremos mais adiante).

Os exemplos que citamos acima embora sejam exemplos mais não são os únicos; os resultados acima podem também ser aplicados para alguns sistemas mais exóticos.

3.4 Positrônio e Muônio

O positrônio (e^+e^-) é um sistema hidrogenóide constituído de um pósitron (e^+) que é a antipartícula do elétron e um elétron (e^-). O muônico é semelhante ao pósitron só que ao invés do pósitron há um muôn μ^+ (μ^+e^-) cuja massa é $M_{\mu^+} \cong 207m$. Ambos sistemas são instáveis, o muônico tem uma vida média de $2.2 \times 10^{-6} s$, que é da ordem do tempo de vida da partícula μ^+ que decai, enquanto no positrônio, o tempo de vida é determinado para aniquilação elétron-pósitron dando origem a radiação eletromagnética.

Tanto pósitron como muôn apresentam bastante interesse científico por serem constituídos basicamente de léptons (partículas que não são afetadas por interações fortes) e portanto sistemas convenientes para estudo da eletrodinâmica-quântica.

Em 1947 J. A. Wheeler propôs que outras partículas negativas seriam interessantes na formação de estado ligados. Estas partículas negativas poderiam ser léptons (como muôn negativos μ^-) ou hadrões (que oposto aos léptons são bastante afetados pelas interações fortes). Os átomos formados por estas partículas são normalmente denominados de 'átomos exóticos'.

Como primeiro exemplo consideremos o sistema próton-muôn ($p - \mu^-$). Sendo o muôn um 'elétron pesado' ($207m$) a sua massa reduzida com relação a massa do próton é cerca de 186 vezes a massa do elétron e portanto este átomo tem um raio menor e uma energia de ionização maior. Os estados eletrônicos apresentam energias multiplicadas por 186 e portanto as transições entre os estados de mais baixa energia estão localizados na região de raio-X.

As vezes, a partícula μ^- é capturada por um campo Coulombiano de carga Ze , e neste caso o tamanho do sistema ligado assume o valor $a \cong \frac{a_0}{207Z}$, enquanto que a energia de ionização tem seu valor multiplicado por $207Z^2$. No caso de chumbo muônico ($Z = 82$) teríamos $I_p \cong 19 \text{ Mev}$, $a \cong 3 \times 10^{-15} m \sim 3 \text{ Fermi}$, este valor de a é menor do que o raio do núcleo do

chumbo $R \sim 6.7 \text{ Fermi}$, o que mostra que as expressões que derivamos anteriormente não são válidas para este caso. Uma situação mais realista é aquela onde teríamos que levar em conta o volume do núcleo e não tratarmos seus constituintes como partículas (ver exercício 2 da 2ª lista).

3.4.1 Átomos Hadrônicos

Em contraste com os léptons (tal como elétrons e^- , pósitron e^+ e o muôn μ^- e μ^+) que participam somente em interações eletromagnéticas e interações fracas os **hadrões** participam também em interações fortes (tipo nuclear). Há dois tipos de hadrões, os **bárions** (como próton p , antipróton \bar{p} , neutrons n , antineutrons \bar{n} , hiperons Σ, Ξ, \dots) que apresentam spin semi-inteiro comportando-se como férmions e os **mésons** (como mésons π , méson K , etc...) que tem spin inteiro. Todos hadrões com carga negativa podem formar **átomos hadrônicos** de sistemas do 'tipo hidrogenóide'. Esses sistemas contém um núcleo e um hiperôn negativo e são conhecidos como átomos hiperônicos. Todos esses átomos são instáveis e devido ao fato de possuírem um tempo de vida suficientemente longo algumas de suas linhas espectrais tem sido atualmente observadas.

Uma vez que os hadrões interagem fortemente com o núcleo, a teoria desenvolvida para os sistemas hidrogenóides (em que consiste somente da interação Coulombiana) não pode ser diretamente aplicada. desta forma os valores mostrados na Tabela (3.4.1) dão somente uma estimativa do "raio" e do potencial de ionização dos átomos hadrônicos ($p\pi^-$), ($p\kappa^-$), ($p\bar{p}$) e ($p\Sigma^-$). Na Tabela (3.4.1) resumimos as principais características de alguns átomos exóticos.

3.4.2 Átomos de Rydberg

Quando átomos encontram-se num estado cujo número quântico principal é bastante elevado (o átomo está altamente excitado) costumamos dizer que temos um alto estado de Rydberg ou mais precisamente um 'átomos de Rydberg'. Os átomos de Rydberg apresentam propriedades bastante interessante devido ao fato de como as características do átomo escalam com n . Algumas destas características estão reunidas na Tabela(3.4.2) para $n = 1$ e $n = 100$.

Sistema	massa reduzida	Raio "a"	I_p
pe^-	$\frac{1836}{1837} \sim 1$	$\sim a_0 = 1$	$\frac{\epsilon^2}{2a_0} \sim 0.5$
ee^-	0.5	2	0.25
μ^+e^-	$\frac{207}{208} \sim 1$	1	0.5
$p\mu^-$	~ 186	5.4×10^{-3}	93
$p\pi^-$	~ 238	4.2×10^{-3}	119
$p\kappa^-$	~ 633	1.6×10^{-3}	317
$p\bar{p}$	~ 918	1.1×10^{-3}	459
$p\Sigma^-$	~ 1029	9.7×10^{-3}	515

Tabela 3.2: Principais característica de alguns dos átomos exóticos.

Uma das características mais marcantes destes átomos é o seu tamanho. Normalmente apresentando um tamanho de milhares de ângstrons, tamanho este comparável à bactérias e outros microcorpos, cujas dimensões típicas já saíram da escala atômica. Átomos altamente excitados apresentam o elétrons fracamente ligado ao núcleo apresentando energia de ionização pequena, podendo mesmo ser ionizado por pequenas alterações no seu meio. Mesmo através de colisões é possível transferir energia suficiente para ionização.

Como nos átomos de Rydberg, os elétrons encontram-se muito afastado do núcleo, normalmente estes átomos podem ser vistos como um único elétrons ligado à um núcleo com carga unitária, devido ao efeito de blindagem dos demais elétrons não excitados. Assim ao considerarmos $Z_{eff} \sim 1$ estamos tratando átomos de hidrogênio altamente excitados. Para um átomos de hidrogênio real, o termo,

$$E_n = -\frac{\mathcal{H}}{2n^2}, \quad (3.40)$$

onde \mathcal{H} é chamado **Hartree** ($\mathcal{H} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 27.2 \text{ eV}$), são os níveis de energia como vimos.

Para o caso de átomos de Rydberg ,

$$E_n = -\frac{\mathcal{H}}{2(n - \delta_\ell)^2}, \quad (3.41)$$

onde δ_ℓ é chamado **defeito quântico** e advém do efeito dos elétrons não excitados nos níveis de energia .

Grandeza	Escala com n	$n = 1$	$n = 100$
Raio a_n da órbita de Bohr	$\cong n^2 a_0$	$a_0 \sim 0.53 \text{ \AA}$	5300 \AA
Energia de ionização I_0	$\cong \frac{I_0^{n=1}}{n^2}$	13.6 eV	1.36 meV
Período da órbita	$\cong n^3 T_0$	$1.5 \times 10^{-16} \text{ s}$	$1.5 \times 10^{-10} \text{ s}$

Tabela 3.3: Propriedades interessantes dos átomos de Rydberg.

Os espaçamentos entre os níveis de um átomo de Rydberg dependem de $\frac{1}{n^3}$ e serão dados por,

$$\Delta E = -\frac{H}{2} \left[\frac{1}{(n - \delta_\ell)^2} + \frac{1}{(n + 1 - \delta_{\ell+1})^2} \right],$$

$$\Delta E \cong -\frac{H}{2} \frac{(\delta_\ell - \delta_{\ell+1})}{n^{*3}} \quad n^* \approx n - \delta_\ell. \quad (3.42)$$

Os átomos de Rydberg apresentam propriedades interessantes quando na presença de campos elétricos, como veremos adiante.

3.5 O Tamanho Finito do Núcleo

Até agora consideramos o núcleo pontual, apesar de levarmos em conta sua massa. O tamanho finito do núcleo introduz uma pequena correção nos níveis de energia.

Consideremos a carga nuclear como estando uniformemente distribuída numa esfera de raio R . Calculando o potencial à uma distância r do centro, encontramos,

$$V(r) - V(R) = e \int_R^r \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} = e \frac{4\pi\rho}{3} \int_R^r r dr,$$

$$V(r) = \frac{Ze^2}{2R^3}(r^2 - R^2) + V(R) \quad \left(V(R) = -\frac{Ze^2}{\mu} \right). \quad (3.43)$$

Assim, o potencial para o caso de considerarmos o tamanho do núcleo, sofre um leve desvio do caso coulombiano,

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{2R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2} \right) & 0 \leq r \leq R \\ -\frac{Ze^2}{r} & r \geq R \end{cases} \quad (3.44)$$

Se considerarmos a diferenciação deste potencial do caso coulombiano como sendo uma perturbação, podemos subtrair de $V(r)$ acima o termo $-\frac{Ze^2}{r}$ e obtermos a parte perturbativa. Assim, se dissermos que,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + V'(r), \quad (3.45)$$

obtemos para $V'(r)$,

$$V'(r) = \begin{cases} -\frac{3Ze^2}{2R} + \frac{Ze^2r^2}{2R^3} + \frac{Ze^2}{r^2} & 0 \leq r \leq R \\ 0 & r \geq R \end{cases} \quad (3.46)$$

e $V'(r)$ é quanto $V(r)$ desvia do caso coulombiano já resolvido.

Utilizando teoria de perturbação calculamos a correção em primeira ordem na energia do estado fundamental,

$$\begin{aligned} \Delta E_1^{(1)} &= \langle \psi_{100} | V'(r) | \psi_{100} \rangle, \\ \Delta E_1^{(1)} &= \int_0^R \psi_{100}^* V'(r) \psi_{100} d^3r, \\ \Delta E_1^{(1)} &= \frac{4}{10} \frac{Z^4 e^2}{a_0^3} R^2. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Como $R \sim \frac{a_0}{10^4}$, obtemos,

$$\frac{\Delta E_1^{(1)}}{E_1} \sim 10^{-8}, \quad (3.48)$$

que é uma correção muito pequena na energia. Devido à apresentar o menor $\langle r \rangle$, estando conseqüentemente mais próximo do núcleo, o estado fundamental (100) é o mais afetado pelo tamanho do núcleo. Estando os demais estados mais afastados, terão correções ainda menores em seus estados energéticos.

3.6 Estrutura Mais Precisa dos Átomos de Um Elétron

Ao resolvermos o Hamiltoniano não relativístico dos átomos hidrogenóides,

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (3.49)$$

3.6. ESTRUTURA MAIS PRECISA DOS ÁTOMOS DE UM ELÉTRON 43

onde o primeiro termo representa a energia cinética dos átomos no centro de massa e o segundo termos a interação eletromagnética (Coulomb) entre o elétrons e o núcleo, encontramos uma estrutura de níveis que em termos grosseiros concordam muito bem com os aspectos experimentais. No entanto quando medidas espectrais de alta resolução são realizadas, observamos os vários níveis de energia com finas variações que advém de efeitos físicos não contidos no Hamiltoniano básico, descrito acima. Estas pequenas correções surgem em sua grande parte devido ao fato de que os elétrons apresentam massa e momentum relativísticos e, portanto, a energia acima não descreve fielmente sua energia.

Devido ao fato de que as correções finas dos átomos hidrogenóides advém de efeitos relativísticos, sua análise depende essencialmente da análise da equação de onda que satisfaz simultaneamente os requisitos da relatividade e da mecânica quântica. Esta é a chamada **equação de Dirac**. Assim se considerarmos a equação de Dirac, obtemos para o átomo hidrogenóide um Hamiltoniano,

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} Ze^2\delta(\mathbf{r}), \quad (3.50)$$

que é mais completo que o Hamiltoniano inicial, onde os termos adicionais tem claramente uma origem relativística.

Embora, a obtenção desta correção fina advenha corretamente da solução da equação de Dirac, vamos obtê-la aqui de uma forma levemente simplificada, embora usaremos os conceitos essenciais embutidos na teoria de Dirac.

Ao introduzirmos o comportamento relativístico para os elétrons inicialmente é necessário considerarmos sua massa como relativística e dependente da velocidade. Assim, para um elétron com massa de repouso m e momentum p , sua energia é corretamente dada por,

$$\begin{aligned} E^2 &= p^2c^2 + m^2c^4, \\ E &= mc^2\sqrt{p^2 + m^2c^2}, \\ E &= mc^2\sqrt{\frac{p^2}{m^2c^2} + 1}, \end{aligned} \quad (3.51)$$

que pode ser expandida ($\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{4}x^2$),

$$E \cong mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \dots, \quad (3.52)$$

mostrando que em adição ao termo de repouso mc^2 e ao termo não relativístico $\frac{p^2}{2m}$, temos o termo $\frac{p^4}{8m^3c^2}$ que representa uma correção em primeira ordem para a dependência da energia devido à variação relativística da massa do elétron. Assim o termo,

$$H_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^2}, \quad (3.53)$$

tem o significado acima descrito e em termos de ordem de grandeza,

$$\frac{H_1}{H_0} \cong \frac{\frac{p^4}{8m^3c^2}}{\frac{p^2}{2m}} = \frac{p^2}{4m^2c^2} \cong \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c}\right)^2. \quad (3.54)$$

Como já dissemos que para átomos hidrogenóides,

$$E \sim \frac{1}{2}mc^2\alpha^2 \sim \frac{1}{2}mv^2, \quad (3.55)$$

temos que $\left(\frac{v}{c}\right)^2 \sim \alpha^2$, de modo que

$$\frac{H_1}{H_0} \cong \alpha^2 = \left(\frac{1}{137}\right)^2. \quad (3.56)$$

Assim a correção que este termo relativístico introduz nos níveis de energia é da ordem de 0.01% e, portanto, o termo H_1 pode ser tratado como perturbação aos demais termos.

Um outro efeito que aparece como correção ao termo coulombiano advém do fato que o elétron move-se com determinada velocidade num campo eletrostático \mathbf{E} do núcleo. Utilizando a teoria da relatividade especial, no referencial de repouso do elétron existe um campo magnético \mathbf{B} . Para obtermos B' utilizemos a transformação do quadrivetor (ϕ, \mathbf{A}) que nos permite obter as equações de transformações dos campos,

$$\begin{aligned} E'_{//} &= E_{//}, \\ B'_{//} &= B_{//}, \\ E'_{\perp} &= \gamma\left(E_{\perp} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{B}\right), \\ B'_{\perp} &= \gamma\left(B_{\perp} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{E}\right). \end{aligned} \quad (3.57)$$

Assim, o campo magnético visto pelo elétron é,

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{c} \vec{v}' \times \mathbf{B}, \quad (3.58)$$

3.6. ESTRUTURA MAIS PRECISA DOS ÁTOMOS DE UM ELÉTRON 45

em primeira ordem em $\frac{v}{c}$. Como o elétron possui um momento magnético intrínseco,

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{eg}{2mc}\mathbf{S}, \quad (3.59)$$

onde \mathbf{S} é o spin e $g \sim 2$ é o fator giromagnético do elétron, a energia de interação deste momento com \mathbf{B} resulta num termo

$$H_2 = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}' = \frac{e}{mc^2}\mathbf{S} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{E}). \quad (3.60)$$

Consideremos $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}$, $\mathbf{E} = -\nabla\phi$, onde ϕ é o potencial eletrostático, que no caso é radial

$$H_2 = -\frac{e}{m^2c^2}\mathbf{S} \cdot \mathbf{p} \times \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d\phi(r)}{dr}. \quad (3.61)$$

O termo $\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} = -\mathbf{L}$ corresponde ao momento angular orbital do elétron, de modo que,

$$H_2 = \frac{1}{m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (3.62)$$

onde usamos $e\phi(r) = V(r)$ como energia potencial.

Ao calcularmos H_2 acima assumimos como aproximação que a trajetória do elétron é linear de modo que utilizamos as equações de transformadas da relatividade especial para os campos. Na verdade, esta aproximação não está completamente correta, pois estando o elétron em órbita ao redor do núcleo, o spin eletrônico precessiona no referencial do laboratório (precessão de Tomas), uma análise correta do problema introduz um fator 2 no denominador de modo que a correta expressão para a interação spin-órbita é,

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (3.63)$$

que recebe o nome de interação **spin-órbita** por razões óbvias. Como $V = -\frac{e}{r}$, \mathbf{L} e \mathbf{S} são da ordem de \hbar ,

$$H_2 \cong \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{\hbar^2}{R^3} \sim \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2a_0^3}, \quad (3.64)$$

de modo que,

$$\frac{H_2}{H_0} \sim \frac{\frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2a_0^3}}{\frac{e^2}{a_0^3}} \cong \frac{\hbar^2}{m^2c^2a_0^2}, \quad (3.65)$$

e como $a_0 = \frac{\hbar^2}{m\epsilon^2}$ obtemos,

$$\frac{H_2}{H_0} \cong \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2 = \left(\frac{1}{137}\right)^2, \quad (3.66)$$

de modo que a interação spin-órbita introduz uma correção de 0.01% nos níveis de energia.

A interação elétron-núcleo que temos considerado até agora é essencialmente local, isto é, a interação no ponto \mathbf{r} sentido pelo elétrons depende essencialmente do campo naquele ponto do espaço. No entanto, quando a teoria relativística é corretamente aplicada a interação elétron-núcleo torna-se **não-local** e o elétron é então afetado por todos valores do campo nuclear num domínio ao redor de \mathbf{r} ; o tamanho deste domínio é da ordem do comprimento de onda Compton $\left(\frac{\hbar}{mc}\right)$ do elétron. Esta correção foi introduzida por Darwin através de uma substituição na equação de Dirac que resolvia o problema da normalização da função de onda.

Imaginemos que ao invés do potencial $V(\mathbf{r})$, o potencial do elétron é dado pela integral,

$$\int d^3\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}' + \mathbf{r}), \quad (3.67)$$

onde $f(\mathbf{r}')$ é uma função cuja integral é unitária que depende somente de $|\mathbf{r}'|$, e que assume valores significativos somente nas vizinhanças de \mathbf{r} , dentro de um volume da ordem de $\left(\frac{\hbar}{mc}\right)^3$, centrado em $\mathbf{r}' = 0$. Se considerarmos em primeira aproximação $V(\mathbf{r})$ como sendo a variação dentro deste volume, obtemos da expressão acima $V(\mathbf{r})$. Vamos, no entanto, considerar uma expressão $V(\mathbf{r})$ ao redor de $\mathbf{r}' = 0$,

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \cong V(\mathbf{r}) + \mathbf{r}' \cdot \nabla V(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}'=0} + \frac{1}{2} r'^2 \nabla^2 V(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}'=0}. \quad (3.68)$$

Ao substituírmos na integral que representa a interação elétron-núcleo,

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) &= V(\mathbf{r}) \int d^3\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') + \nabla V(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}'=0} \int d^3\mathbf{r}' \mathbf{r}' f(\mathbf{r}') \\ &+ \frac{1}{2} \nabla^2 V(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}'=0} \int d^3\mathbf{r}' r'^2 f(\mathbf{r}') + \dots \end{aligned} \quad (3.69)$$

O primeiro termo produz $V(\mathbf{r})$, o segundo é nulo devido a paridade de $f(\mathbf{r}')$ e o terceiro termo e o primeiro não nulo produz a correção de Darwin. Como

3.6. ESTRUTURA MAIS PRECISA DOS ÁTOMOS DE UM ELÉTRON 47

$f(\mathbf{r}')$ só é significativo entre $\mathbf{r}' = 0$ e $\mathbf{r}' \sim \frac{\hbar}{mc}$, a última integral é da ordem de $\left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2$ (que é o valor médio de r' na região), de modo que o último termo é da ordem de,

$$\frac{1}{2} \left[\nabla^2 \left(-\frac{Ze^2}{r} \right) \right]_{r=0} \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2. \quad (3.70)$$

Como $\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = 4\pi\delta(r)$, obtemos,

$$H_3 = -\frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} (Ze^2)\delta(r). \quad (3.71)$$

Esta correção relativística no Hamiltoniano é denominada de **termo de Darwin**. Para estimarmos a ordem de grandeza de H_3 , temos que considerar $\langle \psi | H | \psi \rangle$ que resulta em,

$$\langle H_3 \rangle = \frac{\pi e^2 \hbar^3}{2m^2 c^2} |\psi(0)|^2, \quad (3.72)$$

onde $\psi(0)$ é o valor da função de onda na origem. Desta forma somente os estados s ($\ell = 0$) é que serão afetados pela correção de Darwin, pois, como vimos, estes são os únicos estados com função de onda finita na origem diferente de zero. Podemos verificar que,

$$|\psi(0)|^2 \cong \frac{1}{a_0^3} = \frac{m^3 e^6}{\hbar^6}, \quad (3.73)$$

de modo que,

$$\langle H_3 \rangle \cong \frac{\pi e^8 m}{2c^2 \hbar^3}. \quad (3.74)$$

Assim,

$$\frac{H_3}{H_0} \sim \frac{mc^2 \alpha^4}{mc^2 \alpha^2} \sim \alpha^2 = \left(\frac{1}{137} \right)^2. \quad (3.75)$$

Mostrando que a correção deste termo é também da ordem de aproximadamente 0.01% nas energias.

Esta correções relativísticas H_1, H_2 e H_3 em H_0 , que apresentam a mesma ordem de grandeza, levam à deslocamento dos níveis de energia dando origem a uma estrutura fina não obtida pela equação de Schrödinger contento somente o termo de Coulomb. Estas não são as únicas correções presentes no átomo. A existência de spin nuclear introduz mais uma correção de ordem

de grandeza inferior à estas que veremos mais adiante. Vamos agora calcular as várias correções vistas acima nos níveis hidrogenóides.

Consideremos inicialmente o efeito de H_1 nos níveis de energia de um determinado estado $|n\ell m\rangle$. Devido a degenerescência destes estados, seria apropriado o uso da teoria da perturbação com estados degenerados. Porém, H_1 como somente depende das coordenadas espaciais, comutando com momento angular e spin, a degenerescência do estado não é muito importante, pois, H_1 já esta diagonal na base $|n\ell m\rangle$. Assim, a teoria de perturbação não degenerada é suficiente (isto é $\langle n\ell m| H_1 |n'\ell' m'\rangle \propto \delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}$).

Da expressão de $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$, tiramos que $\frac{p^2}{2m} = H_0 + \frac{Ze^2}{r}$, ou seja,

$$H_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^2} = -\frac{1}{2mc^2} \left[H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right] \left[H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right]. \quad (3.76)$$

Com isto, a variação que a correção H introduz num determinado estado $|n\ell m\rangle$ é, em primeira ordem, dado por,

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= \langle n\ell m| H_1 |n'\ell' m'\rangle, \\ \Delta E_1 &= -\frac{1}{2mc^2} \langle n\ell m| \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right) \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right) |n'\ell' m'\rangle. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Lembrando que $H_0 |n\ell m\rangle = E_n |n\ell m\rangle$,

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + 2E_n Ze^2 \langle n\ell m| \frac{1}{r} |n'\ell' m'\rangle + (Ze^2) \langle n\ell m| \frac{1}{r^2} |n'\ell' m'\rangle \right], \quad (3.78)$$

e usando os resultados que já calculamos para $\langle \frac{1}{r} \rangle$ e $\langle \frac{1}{r^2} \rangle$, tiramos que,

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left[E_n^2 + 2E_n Ze^2 \frac{Z}{a_0 n^2} + (Ze^2)^2 \frac{Z^2}{a_0^2 n^2 (\ell + \frac{1}{2})} \right], \quad (3.79)$$

após reescrevermos estes termos num melhor arranjo, obtemos

$$\Delta E_1 = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{(\ell + \frac{1}{2})} \right] \quad E_n < 0. \quad (3.80)$$

Este resultado mostra que esta primeira correção relativística depende grandemente do nível e do momento angular do nível, embora não haja dependência explícita em H_1 . A correção ΔE_1 será sempre negativa dependendo essencialmente do sinal do termo $\frac{3}{4} - \frac{n}{(\ell + \frac{1}{2})}$ que assume somente valores

3.6. ESTRUTURA MAIS PRECISA DOS ÁTOMOS DE UM ELÉTRON 49

negativos. Altos valores de n levarão a pequenas correções, pois, neste caso teremos baixos valores de $\langle V \rangle$ e $\langle T \rangle$ e tendo baixos valores de energia cinética, a correção relativística torna-se consideravelmente menor.

O termo de spin-órbita (H_2) produz correção no estado quando, evidentemente, há momento angular não nulo. Devido ao fato que L^2 não age sobre a coordenada radial ou de spin, L^2 comuta com H_2 e desta forma H_2 não consegue misturar estados de H_0 (o Hamiltoniano hidrogenóide inicial) que tenham diferentes valores de momento angular. L^2 continua sendo constante de movimento mesmo na presença de H_2 . Isto porém não é verdade com as componentes de L pois não comutam com H_2 de modo que esta perturbação mistura estado com mesmo n, ℓ e diferentes m_ℓ e m_s . Assim com cada estado (n, ℓ) tem $(2\ell + 1)$ estados com projeções e adicionando um fator de 2 para os dois possíveis estados de spin, a solução para o deslocamento de energia em H_2 , envolve a diagonalização de um matriz da ordem de $2(2\ell + 1)$. Afim de simplificar consideravelmente o cálculo, poderemos trabalhar numa base na qual $L \cdot S$ é diagonal. Esta base é constituída de combinação linear das funções $\psi_{n\ell m_\ell} \chi_{m_s}$. Para chegarmos a esta combinação consideremos o momento angular total do elétron constituído da soma de L com S ,

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad (3.81)$$

e elevando ao quadrado e lembrando que L e S comutam, tiramos,

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2). \quad (3.82)$$

Mostrando que o produto exato depende do valor total e dos valores individuais. Além disto, dada a combinação de $L + S$, poderemos ter momento angular variando de $|\mathbf{L} + \mathbf{S}|$ até $|\mathbf{L} - \mathbf{S}|$ e cada um destes possíveis valores de \mathbf{J} corresponde como vimos a um diferente valor do produto escalar acima. Portanto, cada possível valor de \mathbf{J} corresponderá a energia diferente em H_2 e assim, cada valor de \mathbf{J} representará um estado novo originado da interação fina H_2 . Consideremos as funções $\psi_{n\ell j m_j}$, formado pela combinação linear $\psi_{n\ell m_\ell} \chi_{m_s}$, ou seja, na notação de Dirac

$$|n\ell s j m_j\rangle = \sum_{\substack{m_\ell, m_s \\ m_j = m_\ell + m_s}} \langle \ell s m_\ell m_s | j m_j \rangle |n\ell s m_\ell m_s\rangle, \quad (3.83)$$

os coeficientes $\langle \ell s m_\ell m_s | j m_j \rangle$ são os chamados coeficientes de **Clebsch-Gordan**.

A expansão acima simplesmente mostra que várias projeções de L_z e S_z contribuem para uma determinada projeção m_j (J_z) e o peso na contribuição de cada estado é o conhecido coeficiente de Clebsch-Gordan. As funções formadas acima são autofunções de L^2 , S^2 , J^2 e J_z , com autovalores $\ell(\ell+1)\hbar$, $s(s+1)\hbar$, $j(j+1)\hbar$ e $m_j\hbar$ e portanto são autofunções de H_2 .

Nosso interesse imediato corresponde ao caso onde $s = \frac{1}{2}$, de modo que o momento angular total j só pode assumir dois valores,

$$j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad \text{para } \ell \neq 0, \quad (3.84)$$

e

$$j = \pm \frac{1}{2} \quad \text{para } \ell = 0. \quad (3.85)$$

Utilizando as funções $|n\ell s j m_j\rangle$ acima, a perturbação H_2 será diagonal, não sendo necessário o uso de teoria de perturbação degenerada. Desta forma, a correção introduzida num estado de número quânticos n , ℓ , s em primeira ordem será,

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= \left\langle \psi_{n\ell s j m_j} \left| \frac{1}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{r^3} \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \right| \psi_{n\ell s j m_j} \right\rangle \\ \Delta E_2 &= \frac{\hbar^2}{4} \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n\ell} \left[j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4} \right]. \end{aligned} \quad (3.86)$$

Utilizando o valor médio de $\frac{1}{r^3}$ já calculado anteriormente temos.

$$\Delta E_2 = -\frac{E_n(Z\alpha)^2}{2n\ell(\ell+1/2)(\ell+1)} \begin{cases} \ell & \text{para } j = \ell + 1/2 \\ -\ell - 1 & \text{para } j = \ell - 1/2 \end{cases}. \quad (3.87)$$

Para o caso $\ell = 0$, a interação spin-órbita, Eq.(3.63), é nula e portanto $\Delta E_2 = 0$. Na expressão anterior E_n corresponde a energia hidrogenóide do estado.

Normalmente ao estudarmos a estrutura fina do átomo que constitua-se dos estados formados da interação spin-órbita, é conveniente utilizarmos a notação espectroscópica para os estados. Assim, a cada estado $\psi_{n\ell s j m_j}$ associamos a notação

$$n^{2s+1}L_J, \quad (3.88)$$

3.6. ESTRUTURA MAIS PRECISA DOS ÁTOMOS DE UM ELÉTRON 51

onde L é uma letra maiúscula: $\ell = 0 \rightarrow s$, $\ell = 1 \rightarrow p$, $\ell = 2 \rightarrow d$, ... e os demais índices já foram mencionados. Pelo que expusemos até agora, está claro que a interação spin-órbita separa os vários possíveis estados em J . A interação spin-órbita é uma das correções mais importantes introduzidas nos estados hidrogenóides.

Finalmente, o termo de Darwin apresenta uma correção fácil de ser calculada pois não depende de spin ou de ℓ , e só está presente nos níveis com $\ell = 0$, devido a amplitude finita da função de onda na origem. Assim,

$$\begin{aligned}\Delta E_3 &= \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} Z e^2 \langle \psi_{n00} | \delta(\mathbf{r}) | \psi_{n00} \rangle, \\ \Delta E_3 &= \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} Z e^2 |\psi_{n00}|^2.\end{aligned}\quad (3.89)$$

Utilizamos o resultado já visto anteriormente para $|\psi_{n00}|^2$ tiramos,

$$\Delta E_3 = -E_n (Z\alpha)^2, \quad \ell = 0. \quad (3.90)$$

Todas estas correções que calculamos formam como mencionamos a chamada estrutura mais precisa dos níveis hidrogenóides. Assim, esperamos que mais precisamente os estados tenham energias dadas por,

$$\Delta E_{nj} = E_n + \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3, \quad (3.91)$$

de onde obtemos,

$$E_{nj} = E_n \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]. \quad (3.92)$$

Mostrando que as correções introduzem um leve aumento nos estados não relativísticos E_n .

O resultado exato que obtemos para o átomo hidrogenóide relativístico, obtido através da soluções da equação de Dirac é,

$$E_{nj}^{\text{exato}} = mc^2 \left\{ \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{n-j-1/2 + [(j+1/2)^2 - Z^2\alpha^2]^{1/2}} \right)^2 \right]^{-1/2} - 1 \right\}. \quad (3.93)$$

A expansão deste resultado em potência de $(Z\alpha)$, mostra que o resultado aproximado concorda com o exato até ordem de $(Z\alpha)^2$, confirmando que

o resultado de Schrodinger para o átomo hidrogenóide corresponde a uma particular aproximação do caso relativístico de Dirac.

Como resultado das interações relativísticas, os estados não relativísticos de energia E_n , com degenerescência $2n^2$ (onde o fator 2 advém do spin), tem essa degenerescência parcialmente removida pelas correções relativísticas. Um determinado estado não relativístico de número quântico principal n apresenta,

$$n \rightarrow \begin{cases} \ell = n - 1 & \rightarrow & j = n - \frac{3}{2}, n - \frac{1}{2} \\ & \vdots & \vdots \\ \ell = 2 & \rightarrow & j = \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \\ \ell = 1 & \rightarrow & j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \\ \ell = 0 & \rightarrow & j = 0 \end{cases} \quad (3.94)$$

Assim, cada valor de $\ell \neq 0$ formará 2 estados pela interação spin-órbita, de modo que surgirão n novos estados devido ao fato que a correção spin-órbita será a mesma para $\ell = 1, j = \frac{3}{2}$ e $\ell = 2, j = \frac{3}{2}$, o que divide por 2 o total de estados formados. Estes níveis formam a chamada estrutura fina do átomo. O espaçamento entre os níveis desta estrutura é determinado pela constante $\alpha \sim \frac{1}{137}$, que portanto é convenientemente chamada de **constante de estrutura fina**.

Consideremos como exemplo o estado hidrogenóide com $n = 2$. Cada uma das energias calculadas pode ser aplicada neste caso, como mostramos na Fig.(3.2). É importante salientar que a única correção que separa todos os valores possíveis de j é a interação spin-órbita, porém após considerarmos o efeito conjunto de todas correções relativística ficamos com uma estrutura de níveis cujos estados com mesmo \mathbf{J} , são degenerados mesmo com diferentes ℓ 's. Assim dado um determinado j , os estados com $\ell = j \pm \frac{1}{2}$ apresentam energias degeneradas. Mesmo sendo degeneradas, a paridade do estado continua sendo determinada por $(-1)^\ell$.

A degenerescência que ainda persiste entre os estados de mesmo j (resultado este que é evidente quando resolvemos a equação de Dirac), é levantada (ou removida) quando as chamadas correções radiativas introduzidas pela eletrodinâmica quântica são introduzidas. A variação das energias entre estes estados ($\ell = j \pm \frac{1}{2}$) obtidas quando as correções radiativas são introduzidas

3.6. ESTRUTURA MAIS PRECISA DOS ÁTOMOS DE UM ELÉTRON 53

Figura 3.2: A contribuição ΔE_1 , ΔE_2 e ΔE_3 para o splitting do nível $n = 2$ do hidrogenóide.

são denominadas de 'Lamb shifts' e sua medida experimental são normalmente de extremo interesse para comprovação dos resultados estabelecidos pela eletrodinâmica quântica (QED) que será brevemente abordado mais adiante. Algumas correções relativísticas nos primeiros estados hidrogenóides estão mostradas na Fig.(3.3).

Um fato muito importante de ser notado, é que as várias correções relativísticas para átomos hidrogenóides apresentam a mesma ordem de grandeza e portanto devem ser tratadas juntas para produzir o resultado. Este resultado não é verdadeiro para átomos com vários elétrons, como é o caso dos alcalinos, onde o efeito mais importante e que praticamente determina a estrutura fina é a interação spin-órbita. Assim ao considerarmos, por exemplo, o átomo de sódio, verificamos que a estrutura de níveis dos estados de mais baixa energia é constituída de um estado fundamental s , excitado p e d como mostra o diagrama abaixo. Apresentando elétrons a estrutura eletrônica tem a forma $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1$ de modo que todos os elétrons, exceto os de valência pertencem à uma camada fechada. Assim, podemos em primeira aproximação tratar o Na como sendo um aparente átomo de hidrogênio

As linhas p próximas formam o chamado dupletto de sódio. Este ponto será abordado quando estudarmos átomos de muitos elétrons.

Consideremos agora brevemente o efeito do 'Lamb Shift'. Como mencionamos anteriormente de acordo com a teoria de Dirac os estados que apresentam o mesmo número quântico j mas valores diferentes de ℓ , coincidem

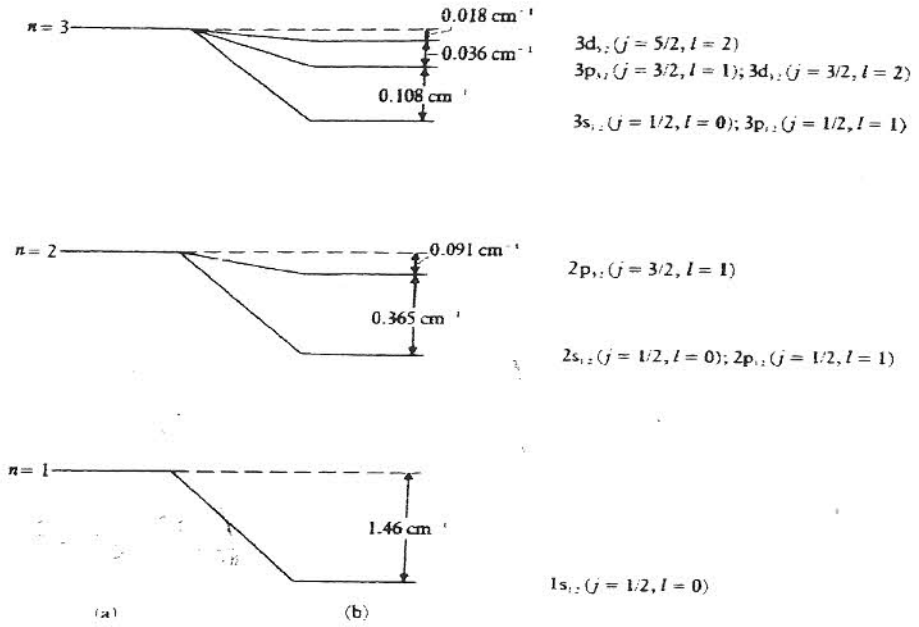


Figura 3.3: Estrutura fina do átomo de hidrogênio. Os níveis não relativísticos são mostrados na coluna da direita (a) e os níveis de split na coluna da esquerda (b), para $n = 1, 2$ e 3 . A escala em cada diagrama é diferente.

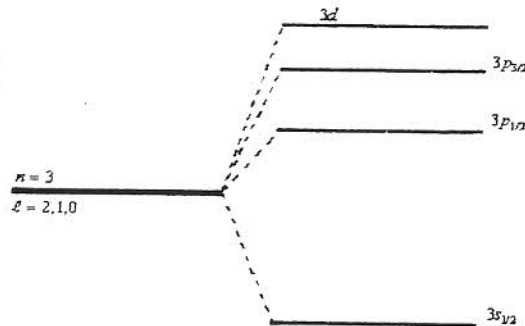


Figura 3.4: Neste diagrama só estamos mostrando os níveis

3.6. ESTRUTURA MAIS PRECISA DOS ÁTOMOS DE UM ELÉTRON 55

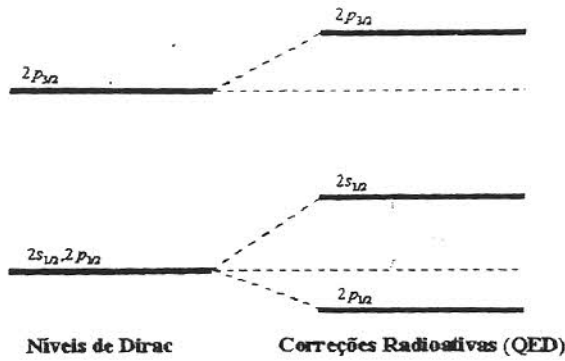


Figura 3.5:

dem energeticamente. No entanto, cuidadosas medidas experimentais destes níveis mostram que na realidade estão levemente separados. Assim medidas precisas dos estados $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ do hidrogênio mostraram que na realidade eles estão separados por aproximadamente 0.03 cm^{-1} ($\sim 900 \text{ MHz}$). Em 1947 W. Lamb e R. Retherford realizaram um cuidadoso experimento usando rádio frequência para determinar precisamente esta diferença em energia como sendo 1.0949 GHz , medidas mais precisas revelaram que o valor correto do 'Lamb Shift' é de $1057.77 \pm 0.10 \text{ MHz}$.

A necessidade de explicar o 'Lamb Shift' estimulou vários trabalhos teóricos. Liderados por Bethe, Tomonaga, Schwinger, Feynman e Dyson que formularam uma teoria quântica denominada de eletrodinâmica quântica (QED). Nesta nova teoria, correções radiativas são introduzidas à teoria de Dirac através da interação do elétron com o campo eletromagnético quantizado. No seu estado de mais baixa energia, o campo eletromagnético apresenta uma energia (diferente de zero), denominada de energia de ponto zero. Isto significa que mesmo no vácuo ocorrem flutuações neste campo presente a energia de ponto zero; esta flutuação faz com que campos oscilantes atuem sobre o elétron fazendo com que sua carga seja distribuída esfericamente ao redor da considerada posição eletrônica. Do fato que agora o elétron não é mais pontual, faz com que o potencial de interação com o núcleo seja levemente alterado. Esta alteração em energia é tanto mais intensa quanto mais próximo o estado está do núcleo. Como vimos, sendo os estados $s, |\psi_{n0(0)}|^2 \neq 0,$

finitos na origem, eles apresentarão maiores correções introduzidas pela correções radicativas impostas pela QED. Desta forma, os estados- s recebem um leve acréscimo de energia comparado com os demais estados.

Os deslocamentos energéticos introduzidos pela QED aos estados $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ proveniente da teoria de Dirac estão mostrado na Fig.(3.5).

A previsão teórica de 1057.91 MHz para a separação $2s_{1/2} - 2p_{3/2}$ proveniente da QED concorda muito bem com o resultado experimental ($1057.77 \pm 0.1 \text{ MHz}$) obtido por Lamb, que foi recentemente melhorado para $1090 \pm 0.06 \text{ MHz}$.

3.7 Estrutura Hiperfina dos Átomos de Um Elétron

No tratamento que fizemos até agora para o átomo de um elétron utilizamos a aproximação onde o núcleo é visto como um ponto massivo de carga. O fato de que o núcleo não apresenta massa infinita tem influência direta nos níveis de energia, como demonstra a variação do espectro com a massa reduzida. Também do fato do núcleo não apresentar dimensão zero leva a alteração no espectro, como vimos anteriormente.

Existem efeitos nucleares presentes na estrutura dos níveis eletrônicos devido a presença de um momento magnético nuclear, causado pelo fato dos núcleos não apresentarem spin zero e este momento interage com o momento magnético eletrônico. Além desta contribuição, do fato do núcleo não ter sua carga perfeitamente esféricamente distribuída leva a interações multipolares com o elétron, adicionando correções energéticas.

Tanto a interação magnética como a multipolar faz com que o espectro apresente uma estrutura de níveis eletrônicos muito mais difícil de ser resolvida do que os níveis originados na estrutura fina. Esta nova estrutura de níveis eletrônicos cuja separação entre níveis é da ordem de $10^{-3} \text{ a/cm}^{-1}$ é denominada de **estrutura hiperfina**. Vamos agora descrever os resultados desta interações.

Começemos considerando o spin nuclear \mathbf{I} . Este momento angular tem autovalores e autofunções de modo que dos autovalores do operador \mathbf{I}^2 assume

os valores $I(I+1)\hbar^2$, onde I denota o número quântico para o spin nuclear \mathbf{I} . No caso do spin nuclear ter valores inteiros o núcleo é um bóson e obedece a estatística de Bose-Einstein e no caso de assumir valor semi-inteiro o núcleo é um férmion. O momento angular nuclear segue as regras convencionais de quantização apresentando componentes quantizadas $I_z = -I\hbar, I\hbar, \dots, +I\hbar$ normalmente o valor é denotado por m_I .

O spin nuclear corresponde a um momento dipolar magnético \mathbf{M}_N escrito como,

$$\mathbf{M}_N = g_I \mu_N \frac{\mathbf{I}}{\hbar}, \quad (3.95)$$

onde g_I é o fator de Landè nuclear, μ_N é o magneton nuclear e \mathbf{I} é o spin nuclear total.

Semelhantemente ao magneton de Bohr (μ_B), o magneton nuclear é definido como,

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p} = \frac{m}{M_p} \mu_B, \quad (3.96)$$

onde m é a massa eletrônica e M_p a massa do próton. Desta forma, o momento magnético associado ao núcleo é cerca de $\frac{1}{1836}$ vezes menor do que o momento de Bohr. A interação deste dipolo nuclear com o elétron é um dos responsáveis pelo surgimento da estrutura espectral hiperfina.

Considerando o átomo hidrogenóide que temos tratado até agora (incluindo as correções relativísticas que dão origem as chamadas estruturas finas) que será representado pelo Hamiltoniano H_0 . Em adição teremos o termo $H_{E.H.}^{(1)}$ que é responsável pela interação do dipolo nuclear magnético com o elétron. Este termo levará a pequenas correções em H_0 e portanto pode ser tratado perturbativamente.

As autofunções de H_0 (como já vimos) são denotadas por $|l s j m_j\rangle$. As funções que são simultaneamente autofunções de $\mathbf{J}^2, \mathbf{I}^2, J_z$ e I_z são denotadas por $|l s j m_j\rangle |I m_I\rangle$ e são $(2j+1)(2I+1)$ degenerados nos valores de m_j e m_I . Estas são evidentemente funções de ordem zero para $H_0 + H_{E.H.}^{(1)}$.

Vamos calcular explicitamente $H_{E.H.}^{(1)}$. Sendo \mathbf{M}_N o momento magnético nuclear localizado na origem das coordenadas, o potencial vetor deste dipolo num ponto \mathbf{r} é,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \frac{(\mathbf{M}_N \times \mathbf{r})}{r^3}. \quad (3.97)$$

Este potencial vetor leva a uma interação com o elétron (esquecendo momentaneamente o spin eletrônico) da forma $-\frac{i\hbar e}{mc}(\mathbf{A} \cdot \nabla)$. Desta forma utilizando a Eq.(3.97) é fácil de se obter, usando a expressão para \mathbf{M}_N , o fato que $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, que este termo de interação leva à um operador da forma,

$$\text{Interação} = \frac{1}{2\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{I}. \quad (3.98)$$

Este termo de interação é interpretado como sendo a interação do dipolo nuclear como o campo magnético criado na região nuclear pelo movimento orbital eletrônico. Notemos que este termo será nulo quando $\ell = 0$, pois, quando a carga está esfericamente distribuída não há contribuição para o campo na região nuclear. Somente $\ell \neq 0$ contribuirá para este termo da interação.

O dipolo nuclear também gera um campo magnético $\nabla \times \mathbf{A}$, que interage com o spin eletrônico dando origem a um novo termo de interação,

$$-\mathbf{M}_s \cdot (\nabla \times \mathbf{A}). \quad (3.99)$$

Como $\mathbf{M}_s = -\frac{eg_s}{2mc} \mathbf{S}$ ($g_s \cong 2$), o termo $-\mathbf{M}_s \cdot (\nabla \times \mathbf{A})$, transforma-se em,

$$\mathbf{M}_s \cdot \frac{1}{4\pi} \left[\mathbf{M}_N \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) - \nabla (\mathbf{M}_N \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right], \quad (3.100)$$

e utilizando expressões para $\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{M}_N$,

$$\frac{1}{2\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \left[\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) - (\mathbf{S} \cdot \nabla) (\mathbf{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right]. \quad (3.101)$$

Como o termo $\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi\delta(r)$, este termo só é relevante ao procurarmos correções nos estados $\ell = 0$, onde a função de onda é finita na origem. Já o segundo termo dentro dos colchetes, pode-se mostrar que para $\mathbf{r} \neq 0$,

$$(\mathbf{I} \cdot \nabla) (\mathbf{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} = -\frac{1}{r^3} \left[\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} - 3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}) \frac{1}{r^2} \right]. \quad (3.102)$$

Para caso de estados esfericamente simétricos ($\ell = 0$) é possível mostrar que,

$$(\mathbf{S} \cdot \nabla) (\mathbf{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} = -\frac{4\pi}{3} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \delta(\mathbf{r}). \quad (3.103)$$

3.7. ESTRUTURA HIPERFINA DOS ÁTOMOS DE UM ELÉTRON 59

Assim, como a interação $\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}$ não contribui para estados $\ell = 0$, concluímos que para estados esfericamente simétricos ($\ell = 0$) a interação do momento magnético nuclear com o elétrons- s , é representados pelo Hamiltoniano,

$$H_{E.H.}^{(1)} = \frac{1}{2\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \left[\mathbf{L} \cdot \mathbf{I} - \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + 3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r}) \frac{1}{r^2} \right]. \quad (3.104)$$

Vamos agora calcular, em primeira ordem, as correções introduzidas por $H_{E.H.}^{(1)}$, que representa a interação do dipolo magnético nuclear com o elétron. Iniciemos nossos cálculos considerando os estados com $\ell \neq 0$. Da Eq.(3.104) podemos definir um certo momento angular \mathbf{N} como,

$$\mathbf{N} = \mathbf{L} - \mathbf{S} + 3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) \frac{\mathbf{r}}{r^2}, \quad (3.105)$$

e assim a expressão para o Hamiltoniano pode ser escrita de uma forma mais simplificada como,

$$H_{E.H.}^{(1)} (\ell \neq 0) = \frac{1}{2\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \mathbf{N} \cdot \mathbf{I}. \quad (3.106)$$

A função de ordem zero para esta interação serão simplesmente $|\ell s I j m_j m_I\rangle$, que são $(2j+1)(2I+1)$ degenerados nos valores de m_j e m_I . Assim, tratando o problema perturbativamente, ele será grandemente simplificado (semelhantemente a estrutura fina que já discutimos) se introduzirmos o momento angular total,

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}, \quad (3.107)$$

envolvendo a parte nuclear e eletrônica. Neste caso $F(F+1)\hbar^2$ são os autovalores de \mathbf{F}^2 que tem como componente z , $m_F = -F\hbar, \dots, 0, \dots, F\hbar$.

Os primeiros valores de F são determinadas pela regras convencionais de soma de momento angular,

$$F = |I - J|, \dots, |I + J|. \quad (3.108)$$

Sendo (F, m_F) os números quânticos adequados na descrição de $H_{E.H.}^{(1)}$, formamos as funções,

$$|n l s j I F m_F\rangle = \sum_{m_F = m_j + m_I} C |\ell s I j m_j m_I\rangle, \quad (3.109)$$

que são combinações das funções de ordm zero.

Amudança energética nos níveis é então,

$$\Delta E = \langle \ell s j I F m_F | H_{E.M}^{(1)} | \ell s j I F m_F \rangle \quad \ell \neq 0. \quad (3.110)$$

Afim de clacularmos este elemento de matriz, escrevemos,

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{I} = \frac{(\mathbf{N} \cdot \mathbf{J})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})}{j(j+1)\hbar^2}, \quad (3.111)$$

que podem ser obtidos através do teorema de Wigner-Eckart. Também sendo $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$, temos,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^2 &= \mathbf{I}^2 + 2\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} + \mathbf{J}^2, \\ \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} &= \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2), \end{aligned} \quad (3.112)$$

e como a ação de cada um destes operadores em $|\ell s I F m_F\rangle$ é bem conhecida, encontramos que,

$$\Delta E = \langle \ell s j I F m_F | \frac{g_I \mu_B \mu_N}{2\pi \hbar^2 j(j+1) \hbar^2 r^3} (\mathbf{N} \cdot \mathbf{J})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J}) | \ell s j I F m_F \rangle. \quad (3.113)$$

Portanto,

$$\Delta E = \frac{1}{2} [F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)] \frac{g_I \mu_B \mu_N}{2\pi j(j+1) \hbar^2 r^3} \frac{\langle \mathbf{N} \cdot \mathbf{J} \rangle}{r^3}. \quad (3.114)$$

O termo $\mathbf{N} \cdot \mathbf{J}$ pode ser mostrado ser igual à \mathbf{L}^2 de modo que,

$$\frac{\langle \mathbf{N} \cdot \mathbf{J} \rangle}{r^3} = \ell(\ell+1) \hbar^2 \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (3.115)$$

Desta forma, usando $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ já calculado temos,

$$\Delta E_{E.H.}^{(1)} (\ell \neq 0) = \frac{g_I \mu_B \mu_N \ell(\ell+1)}{2\pi j(j+1) a_0^3 n \ell (\ell + \frac{1}{2}) (\ell+1)} \left. \frac{Z^3}{I(I+1) - j(j+1)} \right\} [F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)]. \quad (3.116)$$

Assim os estados que advém do mesmo \mathbf{J} e \mathbf{I} , serão separados energeticamente de acordo com seu valor do momento angular total \mathbf{F} . A medida que cresce o valor de ℓ e ou n , o valor da separação hiperfina diminui consideravelmente. Para o caso de $\ell = 0$ as variações energéticas dos estados advém de,

$$\Delta E_{E.H.}^{(1)} (\ell = 0) = \frac{1}{2\pi \hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} \langle \delta(\mathbf{r}) \mathbf{F} \cdot \mathbf{I} \rangle, \quad (3.117)$$

3.7. ESTRUTURA HIPERFINA DOS ÁTOMOS DE UM ELÉTRON 61

onde estamos considerando os estados $|\ell s j I F m_F\rangle$. Devido a termos $L = 0$,

$$\Delta E_{E.H}^{(1)} = \frac{8\pi}{12\pi} g_I \mu_B \mu_N [F(F+1) - I(I+1) - s(s+1)] \langle \delta(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.118)$$

Como $\langle \delta(\mathbf{r}) \rangle = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 n^3}$ então,

$$\Delta E_{E.H}^{(1)}(\ell = 0) = \frac{2}{3} g_I \mu_B \mu_N \frac{Z^3}{\pi a_0^3 n^3} [F(F+1) - I(I+1) - s(s+1)]. \quad (3.119)$$

Como exemplo consideremos a estrutura hiperfina do estado $1s_{1/2}$ do átomo de hidrogênio. Apresentando spin nuclear $I = \frac{1}{2}$ e $J = \frac{1}{2}$, a interação hiperfina leva a formação de dois estados $F = 1$ e $F = 0$. Usando os resultados anterior obtemos que,

$$\delta E = E(F = 1) - E(F = 0) = \frac{4}{3} \frac{m}{M_p} \left(\frac{\mu}{n}\right)^3 g_p \alpha^2, \quad (3.120)$$

onde $g_p = 5.5883$ é o fator de Lande para o próton, a correspondente frequência entre estes estados é,

$$\nu = \frac{\delta E}{h} = 1420 \text{ Mhz}, \quad (3.121)$$

correspondendo a $\lambda = 21 \text{ cm}$. Esta é uma importante linha espectral utilizada pelos astrônomos na chamada rádio-astronomia. Mapeando esta radiação no universo é possível determinarmos a distribuição de hidrogênio inter-estelar dando informações para modelos cosmológicos. A determinação experimental de δE resultou em,

$$\nu = 1420405751.8 \pm 0.028 \text{ Hz}. \quad (3.122)$$

É uma das medidas mais precisas até hoje realizadas em física (cuja teoria ainda não conseguiu levar em conta todos os fatores necessários para obtê-la com tamanho preciso).

Após esta consideração da estrutura hiperfina $H_{E.H}^{(1)}$, a adequada solução para o átomo de hidrogênio está esquematizada na Fig.(.). A correção de estrutura hiperfina corresponde a interação dipolar magnética entre núcleo e elétron. Este não é, no entanto, o único termo que contribui para a interação elétron-núcleo. Devido ao fato do núcleo não ser perfeitamente esférico, dá

origem a novas correções nas interações elétron-núcleo que são denominadas interação quadrupolar. Esta interação adiciona um novo termo na correção hiperfina, que denotamos por,

$$H_{E.H.}^{(2)} = \text{interação quadrupolar elétrica.} \quad (3.123)$$

Esta interação quadrupolar pode ser adequadamente calculada. Iniciando com,

$$H_{E.H.}^{(2)} = -\frac{e^2}{|r_e - r_N|} - \frac{e^2}{r_e}, \quad (3.124)$$

onde é a r_e coordenada eletrônica e a r_N coordenada isotômica, ambas tomadas como origem o centro de massa do núcleo. Com a informação que $r_e > r_N$, esta interação pode ser obtida após vários passos matemáticos como sendo,

$$H_{E.H.}^{(2)} = B \frac{\frac{3}{2} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} (2\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} + 1) - \mathbf{I}^2 \mathbf{J}^2}{2I(I-1)j(j-1)}, \quad (3.125)$$

sendo B a chamada constante de interação quadrupolar elétron-núcleo. Com esta expressão podemos calcular a correção,

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} &= \langle jIFm_F | H_{E.H.}^{(2)} | jIFm_F \rangle, \\ \Delta E^{(2)} &= \frac{B \frac{3}{2} K(K+1) - 2I(I+1)j(j+1)}{4 I(2I-1)j(2j-1)}, \end{aligned} \quad (3.126)$$

onde $K = F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)$.

É importante lembrar que um núcleo que apresenta $I = 0$ ou $I = \frac{1}{2}$ não apresenta momento quadrupolar possuindo uma correção nula ($B = 0$). O mesmo acontece no caso $j = \frac{1}{2}$.

Tanto com a interação quadrupolar, a variação energética introduzida pela estrutura hiperfina pode ser escrita como,

$$\Delta E_{E.H.} = \frac{1}{2} A_J K + \frac{B_J}{8I(2I-1)(2J-1)} [3K(K+1) - 4I(I+1)j(j+1)], \quad (3.127)$$

onde as constantes A_J e B_J dependem do sistema que esta sendo tratado e correspondem as duas interações principais. Normalmente a interação dipolar representada por A_J é dominante sobre a quadrupolar B_J . As constantes A_J e B_J para alguns átomos alcalinos estão reunidas na Tabela(3.7).

3.7. ESTRUTURA HIPERFINA DOS ÁTOMOS DE UM ELÉTRON 63

Átomo	n	$A_J(n^2S_{1/2})$	$A_J(n^2P_{1/2})$	$A_J(n^2P_{3/2})$	$B_J(n^2P_{3/2})$
(I)		MHz	MHz	MHz	MHz
7Li	2	401.75	46.17	-3.07	-0.18
$\frac{3}{2}$	3		13.5	-0.96	
${}^{23}Na$	(3)	885.82	94.3	18.65	2.82
$\frac{3}{2}$	4	202	28.85	6.00	0.86
${}^{39}K$	4	230.85	8.99	6.09	2.77
$\frac{3}{2}$	5	55.50	120.7	1.97	0.866
	6	21.81		0.866	0.370
${}^{85}Rb$	5	1011.9	120.7	25.029	26.03
$\frac{5}{2}$	6	239.3	39.11	8.25	8.16
${}^{87}Rb$	5	3417.3	409.1	84.852	12.510
$\frac{3}{2}$	6	809.1	132.5	27.70	3.947
${}^{133}Cs$	6	2298.16	292.1	50.31	-0.38
$\frac{7}{2}$	7	546.3	94.5	16.605	-0.15
	8	218.9	42.97	7.628	-0.09

Tabela 3.4: Valores das constantes A_j e B_j para alguns metais alcalinos.

Como os dados da Tabela(3.7) e os resultados apresentados anteriormente, podemos manter a estrutura de níveis para estes vários átomos.

Vamos por exemplo considerar o átomo de sódio ${}^{23}Na$. No estado fundamental $3s_{1/2}$ e sendo $I = \frac{3}{2}$. Desta forma, $F = I + S = 2$ e 1 . Para o estado $F = 1$,

$$K = 1 \times 2 - \frac{3}{2} \left(\frac{5}{2} \right) - \frac{1}{2} \times \frac{3}{2} = -1$$

$$\Delta E_{E.H.}(F = 1) = -\frac{1}{2}A_J + B_J \left\{ \begin{array}{l} = 0 \text{ porque estado-s} \implies \\ \text{interação quadrupolar} = 0 \end{array} \right.$$

Para o estado $F = 2$,

$$K = 2 \times 3 - \frac{12}{4} = \frac{24 - 12}{4} = 3,$$

$$\Delta E_{E.H.}(F = 2) = \frac{3}{2}A_J.$$

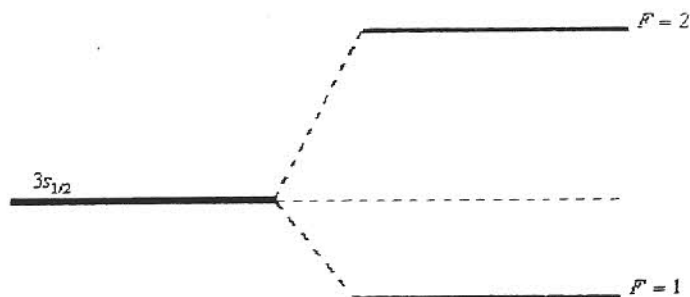


Figura 3.6:

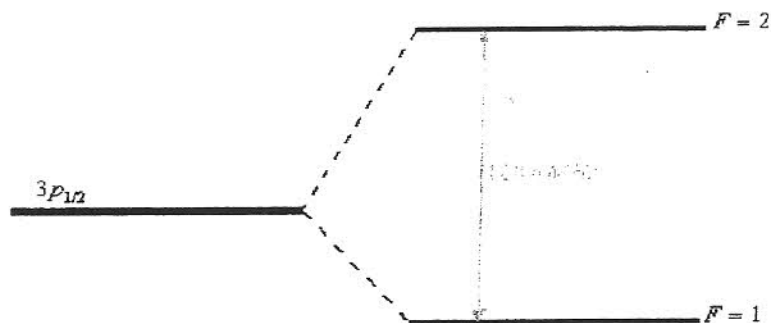


Figura 3.7:

Como $A_J = 885.82 \text{ MHz}$.

Para o estado $3p_{1/2} \Rightarrow F = 2, F = 1$, da mesma forma: $J = \frac{1}{2} \rightarrow$ não há quadrupólos,

$$\Delta E_{E.H.}(F = 1) = -\frac{1}{2}A_J(p_{1/2}) = -47.15,$$

$$\Delta E_{E.H.}(F = 2) = \frac{3}{2}A_J(p_{1/2}) = 141.45.$$

Para o estado $3p_{3/2} \Rightarrow F = 3, 2, 1, 0$, $J = \frac{3}{2}$, $I = \frac{3}{2}$,

$$F = 3 \rightarrow K = 3 \times 4 - \frac{35}{22} - \frac{35}{22} = \frac{9}{2},$$

$$\Delta E_{E.H.}(3p_{3/2}, F = 3) = \frac{9}{4}A_J + \frac{3}{8}B_J = 4.19 + 1.57 = 43.5 \text{ MHz},$$

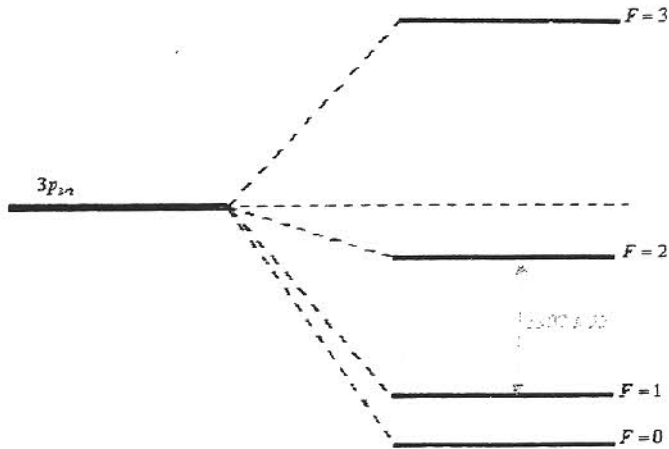


Figura 3.8:

$$F = 2 \rightarrow K = 2 \times 3 - \frac{35}{22} - \frac{35}{22} = -\frac{3}{2},$$

$$\Delta E_{E.H.}(3p_{3/2}, F = 2) = -\frac{3}{4}A_J - 1.125B_J = -13.98 - 3.17 = 43.5 \text{ MHz},$$

$$F = 1 \rightarrow K = 1 \times 2 - \frac{30}{4} = -\frac{11}{2},$$

$$\Delta E_{E.H.}(3p_{3/2}, F = 1) = -\frac{11}{4}A_J + 0.375B_J = -51.28 + 1.06 = -50.22 \text{ MHz},$$

$$F = 0 \rightarrow K = -\frac{30}{4},$$

$$\Delta E_{E.H.}(3p_{3/2}, F = 0) = -\frac{30}{4}A_J + 1.64B_J = -69.94 \text{ MHz},$$

ou em termos de gráficos

As várias autofunções dos vários níveis de estrutura hiperfina pode ser determinados através do uso dos coeficientes de Glebsch-Gordan. Assim por exemplo, para o estado fundamental $3s_{1/2}$, a estrutura hiperfina advém da soma de $J = \frac{1}{2}$ e $I = \frac{3}{2}$.

Tomando a seguinte notação para os vários estados,

$$|Fm_F\rangle = \sum C |m_I m_J\rangle. \quad (3.128)$$

Temos para $F = 2$,

$$\begin{aligned} |2, 2\rangle &= \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |2, 1\rangle &= \sqrt{\frac{3}{4}} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{4}} \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \\ |2, 0\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \\ |2, -1\rangle &= \sqrt{\frac{3}{2}} \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{4}} \left| -\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |2, -2\rangle &= \left| -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \end{aligned}$$

e para $F = 1$,

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= \sqrt{\frac{3}{4}} \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{4}} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |1, 0\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |1, -1\rangle &= -\sqrt{\frac{3}{4}} \left| -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{4}} \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \end{aligned}$$

Poderíamos fazer o mesmo para os estados excitados $J = \frac{3}{2}$, $I = \frac{3}{2}$. Normalmente estes estados escritos em termos das bases $|m_I m_J\rangle$ são extremamente importantes no cálculo da interação de átomos com campos externos.

Capítulo 4

Interação com Campos Externos Estáticos

Toda estrutura eletrônica que resolvemos até agora considera o átomo isolado, sem a presença de campos externos. No entanto, muito frequentemente este não é o caso e em geral campos externos interagindo com átomos fazem com que haja alteração nos níveis energéticos. O campo externo pode ser de natureza elétrica, magnética, eletromagnética. Neste último caso nos referimos como interação da radiação com a matéria e não abordaremos neste capítulo, mas o faremos mais adiante. Gostaríamos agora de tratar o campo estático interagindo com átomos.

4.1 Efeito Zeeman

Em 1896, P. Zeeman observou que as linhas espectrais de átomos eram separados quando o sistema era colocado na presença de campo magnéticos. Já discutimos anteriormente este problema do ponto de vista clássico. Vamos considerar átomos hidrogênioide em campos magnéticos constantes e cujas variações espaciais são lentas o suficiente para considerarmos que estes campos sejam constantes ao longo da dimensão atômica. Se tivermos tratando de um campo uniforme \mathbf{B} , o potencial vetor correspondente é

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}, \quad (4.1)$$

de modo que se escolhermos a direção do campo sendo a direção z ,

$$\mathbf{A} = \left(-\frac{yB_z}{2}, \frac{zB_z}{2}, 0 \right). \quad (4.2)$$

Na presença deste potencial vetor, a equação de Schrödinger toma a forma,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi(r) = E\Psi(r), \quad (4.3)$$

onde já utilizamos que $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ e não estamos incluindo correções mais precisas nos átomos. Utilizando \mathbf{A} como fornecido anteriormente, obtemos que o termo linear em \mathbf{A} assume a forma,

$$\begin{aligned} -\frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla &= -\frac{i\hbar e}{2mc} (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla, \\ &= -\frac{i\hbar e}{2mc} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \nabla), \end{aligned} \quad (4.4)$$

e como $-i\hbar \nabla = \mathbf{p}$, $\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{L}$, temos que este termo é igual à,

$$\frac{e}{2mc} \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}. \quad (4.5)$$

Como vimos anteriormente a existência de momento angular faz com que tenham um momento magnético associado ao átomo,

$$\mathbf{M}_L = -\frac{i\hbar e}{2mc} \mathbf{L} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L}, \quad (4.6)$$

de modo que o termo linear acima representa a interação deste dipolo com o campo. Estando o campo numa determinada direção no espaço o átomo não pode ser considerado isotrópico e dependendo da direção que escolhermos como sendo o eixo de quantização para o momento angular, obtemos resultados diferentes. É comum escolhermos a direção z como sendo a direção do campo e escolhermos como um dos observáveis a componente do momento angular nesta direção. Desta forma cada um dos estados com valor de L_z diferente interagirá diferentemente com campo magnético. Assim esperamos que a interação acima discutida remova a degenerescência dos níveis com respeito ao número quântico m , pois, cada um destes estados interagem diferentemente com o campo magnético. Assim, estando o campo na direção z , o termo linear acima,

$$H_1 = -\mathbf{M}_L \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{2mc} B_z L_z, \quad (4.7)$$

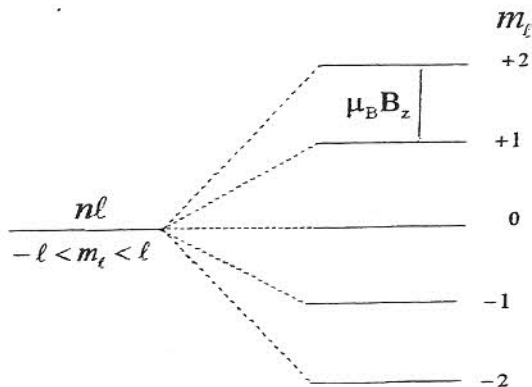


Figura 4.1:

de modo que a correção em energia nos estados hidrogenóides $|nlm_l\rangle$ será,

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{e}{2mc} B_z \langle nlm_l | L_z | nlm_l \rangle \\ &= \frac{e}{2mc} B_z \hbar m_l \\ &= \mu_B B_z m_l. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Assim, por exemplo (veja Figura (??)).

Vamos melhorar nossos cálculos introduzindo o momento magnético intrínseco do elétron (Spin). O momento magnético intrínseco devido ao spin \mathbf{S} tem o valor,

$$-\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B} = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}. \quad (4.9)$$

O valor de g_s , determinado pela teoria de Dirac é, $g_s \approx 2$ que concorda relativamente bem com os resultados experimentais. Assim, considerando o spin eletrônico e desprezando por enquanto os termos de Darwin, as correções relativísticas na energia e os termos em \mathbf{A}^2 podemos escrever a Hamiltoniana total como,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} - \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \right] \Psi(r) = E \Psi(r), \quad (4.10)$$

onde o fator 2 em frente de \mathbf{S} , advém do fator giromagnético eletrônico $g_s = 2$ enquanto para o momento angular orbital este fator é unidade. $\xi(r)$ é uma função radial já vista anteriormente.

70CAPÍTULO 4. INTERAÇÃO COM CAMPOS EXTERNOS ESTÁTICOS

Para tratarmos o Hamiltoniano acima, podemos considerar dois casos. Primeiro para o caso onde o campo magnético é muito intenso de modo que o termo de interação magnética é maior do que a interação spin-órbita. Normalmente esta situação demanda campos bastante elevados (vários Teslas) que embora não sejam muito comum em situação de laboratório, o são em meios astrofísicos e portanto é uma situação de interesse real.

Neste regime de campos intensos, primeiro consideramos o átomo no campo sem interação spin-órbita e depois este termo será tratado como perturbação para o caso anterior. Considerando \mathbf{B} ao longo da direção z , o Hamiltoniano tem a forma,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi(r) = \left[E - \frac{\mu_B}{\hbar} B_z (L_z + 2S_z) \right] \Psi(r), \quad (4.11)$$

como as funções hidrogenóides $|n\ell m_\ell\rangle$ são também autofunções de L_z e S_z com autovalores $\hbar m_\ell$ e $\hbar m_s$, temos que estas serão autofunções do Hamiltoniana acima com autovalores,

$$E = E_n + \mu_B B_z (m_\ell + 2m_s). \quad (4.12)$$

Assim vemos que neste caso a presença do campo magnético levanta as degenerescência em m_ℓ e m_s porém, mantém a degenerescência em ℓ . O levantamento dos níveis ocorre devido a quebra de isotropia. Como exemplo, consideremos um estado p

Todas as possíveis combinações são separadas pelo campo.

Como neste caso (limite de campo magnético forte) tanto L_z quanto S_z são constantes de movimento e portanto os estados na notação de Dirac são dados por $|n\ell m_\ell\rangle$.

Vamos tratar a interação spin-órbita como perturbação à separação Zeeman acima. Neste caso, em primeira ordem, a variação de energia devida à interação spin-órbita é dada por,

$$\Delta E = \int_0^\infty r^2 dr |R_{n\ell}(r)|^2 \left\langle \ell \frac{1}{2} m_\ell m_s \left| \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \right| \ell \frac{1}{2} m_\ell m_s \right\rangle. \quad (4.13)$$

Para os estados com $\ell = 0$, $\Delta E = 0$ porém, para demais estados ($\ell \neq 0$) temos,

$$\Delta E = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n} E_n \frac{1}{\ell(\ell + 1/2)(\ell + 1)} m_\ell m_s. \quad (4.14)$$

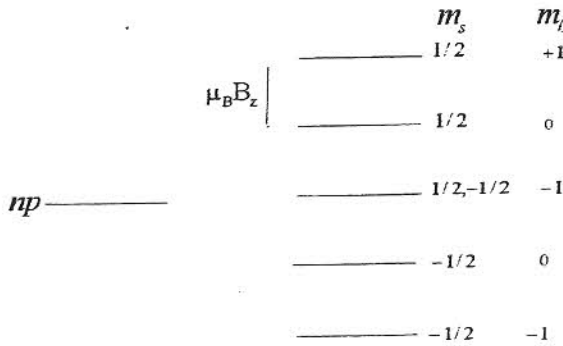


Figura 4.2: Separação de um nível p por um campo magnético forte em cinco níveis igualmente espaçados.

A interação spin-órbita levanta a degenerescência entre os vários valores de Isto ocorre basicamente devido ao fato que os campos externos não interagem com os estados (distribuição de carga) como um todo mas somente com sua projeção. A separação entre os níveis que resulta quanto spin-órbita na presença de um campo magnético intenso é denominada de **efeito Paschen-Back**.

No caso de campos fracos o efeito da interação com campos magnéticos é por razões históricas denominado de **efeito Zeeman anômalo**. O nome advém do fato que quando descoberto este não concordava com a previsão clássica e por isso foi chamado de anômalo.

No caso de campos fracos (termo magnético muito menor que a interação spin-órbita), devemos fazer correções no hamiltoniano básico,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} + \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}. \quad (4.15)$$

que envolve o termo $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ e tratar a interação com o campo perturbativa. Como já vimos as autofunções para este Hamiltoniano são autofunções simultâneas de \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , \mathbf{J}^2 e J_z , mas não de L_z e S_z . Assim é necessário

72CAPÍTULO 4. INTERAÇÃO COM CAMPOS EXTERNOS ESTÁTICOS

combinarmos $\mathbf{L} + \mathbf{S}$ e as autofunções que obtemos são,

$$|\ell s j m_j\rangle = \sum_{m_\ell + m_s = m_j} \langle \ell s m_\ell m_s | j m_j \rangle |\ell m_\ell\rangle, \quad (4.16)$$

onde os coeficientes são chamados de coeficientes de Clebsch-Gordan.

Com o campo na direção z , a perturbação que temos que considerar sobre H_0 é dada por,

$$H' = \frac{\mu_B B_z}{\hbar} (L_z + 2S_z) = \frac{\mu_B B_z}{\hbar} (J_z + S_z). \quad (4.17)$$

Para o caso de $s = 1/2$, as autofunções deste H_0 são,

$$j = \ell + \frac{1}{2} \Rightarrow \left| \ell \frac{1}{2}, \ell + \frac{1}{2}, m_j \right\rangle = \left(\frac{\ell + m_j + \frac{1}{2}}{2\ell + 1} \right)^{1/2} \left| \ell, m_j - \frac{1}{2} \right\rangle \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ + \left(\frac{\ell - m_j + \frac{1}{2}}{2\ell + 1} \right)^{1/2} \left| \ell, m_j + \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle, \quad (4.18)$$

onde $|\ell, m_j - \frac{1}{2}\rangle$, etc são harmônicos esféricos $Y_{\ell, m_j - \frac{1}{2}}$ e $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ são os espinores do elétron.

$$j = \ell - \frac{1}{2} \Rightarrow \left| \ell \frac{1}{2}, \ell - \frac{1}{2}, m_j \right\rangle = - \left(\frac{\ell - m_j + \frac{1}{2}}{2\ell + 1} \right)^{1/2} \left| \ell, m_j - \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ + \left(\frac{\ell + m_j + \frac{1}{2}}{2\ell + 1} \right)^{1/2} \left| \ell, m_j + \frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle. \quad (4.19)$$

Utilizando estas autofunções com ordem zero, podemos calcular perturbativamente as correções introduzidas pelo campo magnético,

$$\Delta E = \langle \ell s j m_j | H' | \ell s j m_j \rangle. \quad (4.20)$$

A separação entre os níveis que surge, denominada de efeito 'Zeeman anômalo', normalmente separa as vários componentes m_j dos estados..... Após alguns passos matemáticos é possível motrar que,

$$\Delta E_{m_j} = \frac{2\ell + 2}{2\ell + 1} \mu_B B_z m_j \quad j = \ell + \frac{1}{2} \quad (4.21)$$

e

$$\Delta E_{m_j} = \frac{2\ell}{2\ell + 1} \mu_B B_z m_j \quad j = \ell - \frac{1}{2}. \quad (4.22)$$

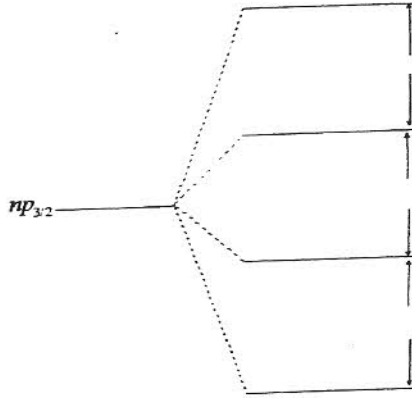


Figura 4.3:

Normalmente podemos também tratar a evolução dos níveis de estrutura hiperfina na presença do campo magnético. Na presença de campos baixos a interação hiperfina é muito mais intensa do que a interação com os campos e os vários momentos angulares \mathbf{J} e \mathbf{I} estão fortemente acoplados. A interação com o campo introduz um termo extra de energia que modifica a energia dos níveis. Normalmente estes campos são da ordem de 10 Gauss ou menores. Neste limite a condição $g_s\mu_B B \ll A_j$. Neste caso, temos no Hamiltoniano a adição de um termo,

$$H = g_F \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \cdot \mathbf{F}, \quad (4.23)$$

e tomando \mathbf{B} na direção z , temos como correção de energia para estado (F, m_F) ,

$$\Delta E_{Fm_F} = g_F \mu_B B m_F, \quad (4.24)$$

onde g_F é o valor efetivo de g ,

$$g_F = g_j \left\{ \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \right\} - g_F \frac{m}{M} \times \left\{ \frac{F(F+1) + J(J+1) - J(J+1)}{2F(F+1)} \right\}. \quad (4.25)$$

O segundo termo é cerca de 100 vezes menor do que o primeiro termo e normalmente pode ser desprezado.

74CAPÍTULO 4. INTERAÇÃO COM CAMPOS EXTERNOS ESTÁTICOS

No caso de campos fortes, $g_s\mu_B B \gg A_j$, o spin eletrônico e nuclear ficam desacoplados e a energia obtida usando teoria de perturbação de primeira ordem, onde a base utilizada é $|JIm_jm_I\rangle$ é dada por,

$$E_{m_jm_I} = g_j\mu_B Bn_j - g_I\mu_N Bn_I + A_jm_jm_I + \frac{B_j}{4I(2I-1)J(2J-1)} \{3m_j^2 - J(J+1) - 3m_I^2 - J(J+1)\}. \quad (4.26)$$

O primeiro termo nesta expressão representa a separação Zeeman do multiplete caracterizado pelo número quântico \mathbf{J} , enquanto que o terceiro termo causa a separação de cada subnível m_j em $(2I+1)$ valores, correspondendo aos valores diferentes de m_I .

No caso de campos intermediários, onde a ordem entre as interações são compatíveis, não é possível dar preferência a nenhum dos termos e todos os elementos de matriz devem ser considerados e a solução do problema advém da solução da equação secular resultante. Quando estamos tratando de valores elevados de J e I trabalharemos com matrizes de altas ordens o que torna-se um problema adequado de ser resolvido por métodos computacionais. Porém, no caso onde um deles I ou J é igual a $\frac{1}{2}$, a matriz envolvida no problema é de segunda ordem e a solução analítica é viável.

Imaginemos um caso onde $J = \frac{1}{2}$ e I é um valor qualquer. Neste caso teremos a formação de dois estados de estrutura hiperfina,

$$F = \begin{cases} I + \frac{1}{2} \\ I - \frac{1}{2} \end{cases} \quad (4.27)$$

cada um destes estados serão $2F+1$ degenerados, degenerência esta que será levantada na presença do campo magnético. Utilizando a notação $|JIm_jm_I\rangle$, temos que cada estado $|Fm_F\rangle$ é composto de dois estados $|JIm_jm_I\rangle$, tais que $m_F = m_I + m_j$. Portanto $m_j = m_F \pm \frac{1}{2}$ e,

$$|Fm_F\rangle = C_1 \left| I\frac{1}{2} \left(m_F - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{2} \right\rangle + C_2 \left| I\frac{1}{2} \left(m_F + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (4.28)$$

deste modo a energia de cada estado $E(Fm_F)$ será fornecida quando uma matriz de segunda ordem representada abaixo for diagonalizada.

$$\begin{aligned} & \langle I_{\frac{1}{2}}^1(m_F + \frac{1}{2}) \frac{-1}{2} | H_{E.H.} | I_{\frac{1}{2}}^1(m_F + \frac{1}{2}) \frac{-1}{2} \rangle \quad \langle I_{\frac{1}{2}}^1(m_F + \frac{1}{2}) \frac{-1}{2} | H_{E.H.} | I_{\frac{1}{2}}^1(m_F - \frac{1}{2}) \frac{-1}{2} \rangle \\ & \langle I_{\frac{1}{2}}^1(m_F + \frac{1}{2}) \frac{1}{2} | H_{E.H.} | I_{\frac{1}{2}}^1(m_F + \frac{1}{2}) \frac{-1}{2} \rangle \quad \langle I_{\frac{1}{2}}^1(m_F - \frac{1}{2}) \frac{1}{2} | H_{E.H.} | I_{\frac{1}{2}}^1(m_F - \frac{1}{2}) \frac{-1}{2} \rangle \end{aligned} \quad (4.29)$$

onde $H_{E.H.}$ é o Hamiltoniano envolvendo os termos de estrutura hiperfina mais interação com o campo magnético,

$$H_{E.H.} = H_{E.H.}(\mathbf{B} = 0) + g_j \mu_B \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} - g_I \mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}. \quad (4.30)$$

O primeiro termo é o já estudado termo de estrutura na ausência de campos e os demais termos correspondem à interação do campo com o elétron e com o núcleo. O termo $g_I \mu_N$ é cerca de 2000 vezes menor que o termo $g_j \mu_B$ porém é aqui mantido. Nesta expressão g_j é o fator giromagnético efetivo e seu valor depende essencialmente de onde advém o \mathbf{J} considerado. Assim, sabendo que $g_L = 1$ e $g_s = 2$ temos que,

$$g_j \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{J} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (4.31)$$

onde já calculamos explicitamente para \mathbf{L} e \mathbf{S} seus fatores. Notemos o que fizemos acima foi igualar as interações magnéticas de \mathbf{J} e $\mathbf{L} + 2\mathbf{S}$.

Como $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ temos que,

$$\begin{aligned} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{J} &= (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{S}), \\ &= \mathbf{L}^2 + 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} + \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + 2\mathbf{S}^2, \\ &= \mathbf{L}^2 + 3\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} + 2\mathbf{S}^2. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Como $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$ obtemos,

$$(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{J} = \mathbf{L}^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) + 2\mathbf{S}^2, \quad (4.33)$$

de modo que,

$$(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{J} = g_f \mathbf{J}^2, \quad (4.34)$$

ou seja,

$$g_f \mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \frac{3}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) + 2\mathbf{S}^2. \quad (4.35)$$

76CAPÍTULO 4. INTERAÇÃO COM CAMPOS EXTERNOS ESTÁTICOS

Como estamos tratando de um estado que é auto estado de \mathbf{J}^2 , \mathbf{L}^2 e \mathbf{S}^2 com autovalores $j(j+1)\hbar^2$, $\ell(\ell+1)\hbar^2$ e $s(s+1)\hbar^2$ temos que, atuando o operador acima sobre este estado,

$$g_j j(j+1) = \ell(\ell+1) + \frac{3}{2}j(j+1) - \frac{3}{2}\ell(\ell+1) - \frac{3}{2}s(s+1) + 2s(s+1). \quad (4.36)$$

Portanto,

$$g_j = \frac{\frac{3}{2}j(j+1) - \frac{1}{2}\ell(\ell+1) + \frac{1}{2}s(s+1)}{j(j+1)}. \quad (4.37)$$

Para o caso $\ell = 0$, $s = \frac{1}{2}$ e $j = \frac{1}{2}$ encontramos $g_j = 2$, como esperado, pois neste caso $\mathbf{J} = \mathbf{S}$. Se $s = 0$, $j = \ell$ e $g_I = 1$, $j = \frac{3}{2}$, $\ell = 1$, $s = \frac{1}{2}$ e $g_{\frac{3}{2}} = \frac{4}{3}$.

Calculando-se os elementos de matriz do hamiltoniano da Eq.(4.30) mostramos a matriz 2×2 , cuja diagonalização produz dois estados magnéticos de estrutura hiperfina. O resultado analítico das várias energias das componentes magnéticas dos estados hiperfinos é,

$$E(F, m_F = m_j + m_{\pm}) = -\frac{h\nu_{HFS}}{2(2I+1)} - g_I \mu_N B m_F \pm \frac{h\nu_{HFS}}{2} \left(1 + \frac{4m_F}{2I+1} X + X^2\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.38)$$

conhecida como fórmula de **Breit-Rabi**. O termo $h\nu_{HFS} = A_j(I + \frac{1}{2})$ é a separação em energia dos estados hiperfinos $I \pm \frac{1}{2}$ na ausência do campo magnético e,

$$X = \frac{(g_j + g_I)\mu_B B}{h\nu_{HFS}}, \quad (4.39)$$

é um parâmetro que depende do tempo.

Não devemos esquecer que a equação acima, vale quando uma das componentes do momento angular for igual à $\frac{1}{2}$. O sinal \pm corresponde a componente magnética de cada um dos estados originados de $F = I \pm \frac{1}{2}$, com o mesmo m_F . Como exemplo consideremos um caso $I = \frac{3}{2}$ e por conveniência vamos desprezar o termo $g_I \mu_N B m_F$ (que de qualquer forma é pequeno).

Assim, neste caso $F = 2, 1$ e utilizando a fórmula de Breit-Rabi, obtemos a Figura(??)

Notemos que para campos fortes, formamos grupos de linhas paralelas juntas que apresentam a mesma componente paralela m_j . Isto mostra um desacoplamento entre \mathbf{I} e \mathbf{J} e a dependência do estado com o campo e grandemente determinada por m_j . Note a inversão dos estados em $F = 1$ com o campo.

4.1. EFEITO ZEEMAN



Figura 4.4:

Como exemplo de efeito Zeeman na estrutura hiperfina, vamos considerar o caso do estado fundamental do átomo de sódio. Sendo este estado $s_{1/2}$, quando combinado com o spin nuclear $I = \frac{3}{2}$ fornece $F = 2$ e $F = 1$ cujas componentes em campo zero são, usando a notação $|Fm_F\rangle = \sum C |m_I m_j\rangle$,

$$F = 2 \begin{cases} |22\rangle = \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |21\rangle = \sqrt{\frac{3}{4}} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{4}} \left| \frac{3}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle, \\ |20\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \frac{1}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \frac{-1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |2-1\rangle = \sqrt{\frac{3}{4}} \left| \frac{-1}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{4}} \left| \frac{-3}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle, \\ |2-2\rangle = \left| \frac{-3}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle, \end{cases} \quad (4.40)$$

e

$$F = 1 \begin{cases} |11\rangle = \sqrt{\frac{3}{4}} \left| \frac{3}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{4}} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |10\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \frac{1}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \frac{-1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \\ |1-1\rangle = -\sqrt{\frac{3}{4}} \left| \frac{-3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{4}} \left| \frac{-1}{2} \frac{-1}{2} \right\rangle. \end{cases} \quad (4.41)$$

Afim de resolvermos o problema de uma forma mais completa, vamos considerar o hamiltoniano na presença de um campo magnético,

$$H_{E.H.} = A_j \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} - g_I \mu_N B m_I + g_j \mu_B \mu_B B m_j. \quad (4.42)$$

78CAPÍTULO 4. INTERAÇÃO COM CAMPOS EXTERNOS ESTÁTICOS

Começemos escrevendo,

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2}(I_+ J_- + I_- J_+) + I_z J_z, \quad (4.43)$$

onde $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ e $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$. Isto é conveniente pois a base que estamos trabalhando é autofunção simultânea de \mathbf{J}^2 , \mathbf{I}^2 , J_z e I_z . Assim o Hamiltoniano fica,

$$H_{E.H.} = \frac{A_j}{2}(I_+ J_- + I_- J_+) + I_z J_z - g_I \mu_N B m_I + g_j \mu_B B m_j, \quad (4.44)$$

onde desprezamos o termo quadrupolar. Lembremos que,

$$I_{\pm} |I m_I\rangle = \sqrt{I(I+1) - m_I(m_I \pm 1)} \hbar |I m_I \pm 1\rangle, \quad (4.45)$$

$$J_{\pm} |J m_j\rangle = \sqrt{J(J+1) - m_j(m_j \pm 1)} \hbar |J m_j \pm 1\rangle, \quad (4.46)$$

e que a atuação destes operadores nos estados será zero quando tratar-se de estados de máxima (+) ou mínima (-) projeção de momento angular.

Consideremos primeiro o estado $|22\rangle$,

$$\begin{aligned} E_{22} &= \langle 22 | H | 22 \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} \middle| H_{E.H.} \middle| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \\ &= \frac{3}{2} \frac{1}{2} A_j - \frac{3}{2} g_I \mu_B B + \frac{1}{2} g_j \mu_B B, \\ &= \frac{3}{4} A_j + \left(\frac{1}{2} g_j \mu_B - \frac{3}{2} g_I \mu_N \right) B. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Os demais estados de $F = 2$ e $F = 1$ (exceto $F = 2$, $m_F = -2$) apresentam duas componentes no caso $B = 0$ e portanto na presença do campo teremos que, essencialmente, diagonalizar matrizes 2×2 para cada par de estados de $F = 2$ e $F = 1$ com as mesmas componentes. Assim seja os estados $|20\rangle$ e $|10\rangle$. Ambos no caso $B = 0$ são expressões como combinações lineares de $|\frac{1}{2} \frac{-1}{2}\rangle$ e $|\frac{-1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ e portanto a matriz cuja diagonalização fornece as energias e estados na presença do campo, expresso nesta base. Assim, as energias $E_{2,0}$ e $E_{1,0}$ são dadas por,

$$\begin{vmatrix} \langle \frac{1}{2} \frac{-1}{2} | H_{E.H.} | \frac{1}{2} \frac{-1}{2} \rangle - E & \langle \frac{1}{2} \frac{-1}{2} | H_{E.H.} | \frac{-1}{2} \frac{1}{2} \rangle \\ \langle \frac{-1}{2} \frac{1}{2} | H_{E.H.} | \frac{1}{2} \frac{-1}{2} \rangle & \langle \frac{-1}{2} \frac{1}{2} | H_{E.H.} | \frac{-1}{2} \frac{1}{2} \rangle - E \end{vmatrix} = 0. \quad (4.48)$$

Para dois estados quaisquer $|m_I^1 m_J^1\rangle$ e $|m_I^2 m_J^2\rangle$ o elemento de matriz $H_{E.H.}(B)$ fornece,

$$\begin{aligned} & \langle m_I^1 m_J^1 | H_{E.H.}(B) | m_I^2 m_J^2 \rangle = \\ & = \frac{A_j}{2} \left(\sqrt{I(I+1) - m_I^2(m_I^2+1)} \sqrt{J(J+1) - m_J^2(m_J^2+1)} \right) \delta_{m_I^1, m_I^2+1} \delta_{m_J^1, m_J^2+1} \\ & + \frac{A_j}{2} \left(\sqrt{I(I+1) - m_I^2(m_I^2+1)} \sqrt{J(J+1) - m_J^2(m_J^2+1)} \right) \delta_{m_I^1, m_I^2-1} \delta_{m_J^1, m_J^2+1} \\ & + A_j m_I^2 m_J^2 \delta_{m_I^1, m_I^2} \delta_{m_J^1, m_J^2} + \left(g_j m_J^2 - g_I \frac{m_e}{M} m_I^2 \right) \mu_B B \delta_{m_I^1, m_I^2} \delta_{m_J^1, m_J^2}. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Utilizando este elemento de matriz generalizado, a matriz acima torna-se,

$$\begin{vmatrix} \frac{-A_j}{4} \left(\frac{-g_j}{2} - \frac{g_I m_e}{2M} \right) \mu_B B - E & A_j \\ A_j & \frac{-A_j}{4} \left(\frac{g_j}{2} + \frac{g_I m_e}{2M} \right) \mu_B B - E \end{vmatrix} = 0, \quad (4.50)$$

cujas diagonalizações fornece as energias (que concorda com a fórmula de Breit-Rabi),

$$E_{20} = \frac{-A_j}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{4A_j^2 + \bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}, \quad (4.51)$$

e

$$E_{10} = \frac{-A_j}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{4A_j^2 + \bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}, \quad (4.52)$$

onde $\bar{g} = g_j + g_I \frac{m_e}{M}$.

Os autovetores da matriz fornece as autofunções na presença do campo,

$$\begin{aligned} |20\rangle & = \frac{1}{\left\{ 1 + \left[\frac{\bar{g} \mu_B B}{2A_j} + \left(1 + \frac{\bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}{4A_j^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ 2 & 2 \end{vmatrix} \\ & + \frac{\left[\frac{\bar{g} \mu_B B}{2A_j} + \left(1 + \frac{\bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}{4A_j^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]}{\left\{ 1 + \left[\frac{\bar{g} \mu_B B}{2A_j} + \left(1 + \frac{\bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}{4A_j^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}} \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 2 & 2 \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (4.53)$$

mostrando que em campos elevados, para o estado $|20\rangle$ a componente $|\frac{1}{2} \frac{-1}{2}\rangle$ é suprimida e a componente $|\frac{-1}{2} \frac{1}{2}\rangle$ que tem $m_I = -\frac{1}{2}$ e $m_J = -\frac{1}{2}$ é fortalecida. Este aspecto é demonstrado no diagrama que mostramos anteriormente. Para o estado $|21\rangle$ e $|11\rangle$ teremos o determinante,

$$\begin{vmatrix} \langle \frac{3}{2} \frac{-1}{2} | H_{E.H.} | \frac{3}{2} \frac{-1}{2} \rangle - E & \langle \frac{3}{2} \frac{-1}{2} | H_{E.H.} | \frac{1}{2} \frac{-1}{2} \rangle \\ \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | H_{E.H.} | \frac{3}{2} \frac{-1}{2} \rangle & \langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | H_{E.H.} | \frac{1}{2} \frac{-1}{2} \rangle - E \end{vmatrix} = 0, \quad (4.54)$$

cuja diagonalização fornece,

$$E_{21} = -\frac{A_j}{4} + A_j \sqrt{1 + \frac{g_j \mu_B B}{2A_j} + \left(\frac{g_j \mu_B B}{2A_j}\right)^2}, \quad (4.55)$$

e

$$E_{11} = -\frac{A_j}{4} - A_j \sqrt{1 + \frac{g_j \mu_B B}{2A_j} + \left(\frac{g_j \mu_B B}{2A_j}\right)^2}. \quad (4.56)$$

Assim por diante podemos obter todas as energias e autoestados como função do campo magnético. Para o estado fundamental $s_{1/2}$ do átomo de sódio temos,

$$F = 2 \begin{cases} E_{22} = \frac{3}{4} A_j \left(\frac{g_j}{2} - \frac{3}{2} g_I \frac{m}{M} \right) \mu_B B, \\ E_{21} = -\frac{1}{4} A_j + A_j \sqrt{1 + g_I \frac{\mu_B B}{2A_j} + \left(g_I \frac{\mu_B B}{2A_j} \right)^2}, \\ E_{20} = -\frac{1}{4} A_j + A_j \sqrt{1 + \left(g_I \frac{\mu_B B}{2A_j} \right)^2}, \\ E_{2-1} = -\frac{1}{4} A_j + A_j \sqrt{1 - g_I \frac{\mu_B B}{2A_j} + \left(g_I \frac{\mu_B B}{2A_j} \right)^2}, \\ E_{2-2} = \frac{3}{4} A_j - \frac{1}{2} g_I \mu_B B, \end{cases} \quad (4.57)$$

e

$$F = 1 \begin{cases} E_{11} = -\frac{1}{4} A_j - A_j \sqrt{1 + g_I \frac{\mu_B B}{2A_j} + \left(g_I \frac{\mu_B B}{2A_j} \right)^2}, \\ E_{10} = -\frac{1}{4} A_j - A_j \sqrt{1 + \left(g_I \frac{\mu_B B}{2A_j} \right)^2}, \\ E_{1-1} = -\frac{1}{4} A_j - A_j \sqrt{1 - g_I \frac{\mu_B B}{2A_j} + \left(g_I \frac{\mu_B B}{2A_j} \right)^2}. \end{cases} \quad (4.58)$$

4.2 Efeito Stark

Um outro efeito de campo externo bastante importante é a ação de campos elétricos estáticos. Neste caso a separação das linhas espectrais é conhecida como **efeito Stark**. Considerando um campo constante ao longo da dimensão atômica e na direção z , temos que o Hamiltoniano H_0 será perturbado por,

$$H' = eez, \quad (4.59)$$

que representa a interação do elétron com o campo externo de amplitude ε . Como H' não interage com o spin poderemos utilizar como funções de ordem zero as funções hidrogenóides Ψ_{nlm_l} .

Em primeiro lugar, consideremos o efeito sobre o estado Ψ_{100} , em primeira ordem,

$$\Delta E_{100}^{(1)} = e\varepsilon \int |\Psi_{100}|^2 z d^3r = 0, \quad (4.60)$$

devido a paridade dos estados. Isto era esperado, pois, como a perturbação é de modo a deformar a distribuição de cargas preferencialmente numa direção, a perturbação permite somente a mistura de estados de paridade opostas.

Vamos então calcular esta correção no estado $n = 2$. Este estado, esquecendo a presença do spin, tem as funções Ψ_{200} , Ψ_{210} , Ψ_{211} , Ψ_{21-1} . A degenerescência é de quarta ordem, porém somente os estados Ψ_{200} e Ψ_{210} é que serão misturados, pois, os elementos de matriz $\langle \Psi_{n\ell m_\ell} | H' | \Psi_{n\ell' m_\ell} \rangle$ são proporcionais a $\delta_{m m'}$ e ainda necessitamos que $\ell \neq \ell'$ por questões de paridade. Assim, a matriz que originalmente apresenta ordem de 4×4 para ser diagonalizada, fica reduzida a 2×2 e as energias são dadas por,

$$\begin{vmatrix} -E & \langle 210 | H' | 200 \rangle \\ \langle 210 | H' | 200 \rangle & -E \end{vmatrix} = 0, \quad (4.61)$$

$$E = \pm 3 \frac{e\varepsilon a_0}{Z}, \quad (4.62)$$

onde Z é o número atômico. Os autoestados são dados por,

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{200} + \Psi_{210}), \quad (4.63)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{200} - \Psi_{210}). \quad (4.64)$$

Este é normalmente conhecido como **efeito Stark linear**. Notemos que este efeito simplesmente produz uma mistura de estados. A ação de ε sobre um estado s faz com que ele se assemelhe com um determinado estado p enquanto a ação sobre este determinado estado p faz com ele se assemelhe com o estado s e desta forma temos a mistura de estados.

Como vimos, em primeira ordem, o efeito Stark é zero no estado $|100\rangle$. Vamos então considerar a perturbação em segunda ordem. Neste caso,

$$\Delta E_{100}^{(2)} = e^2 \varepsilon^2 \sum_{\substack{n \neq 1 \\ \ell, m_\ell}} \frac{|\langle n\ell m_\ell | z | 100 \rangle|^2}{E_1^0 - E_n^0}, \quad (4.65)$$

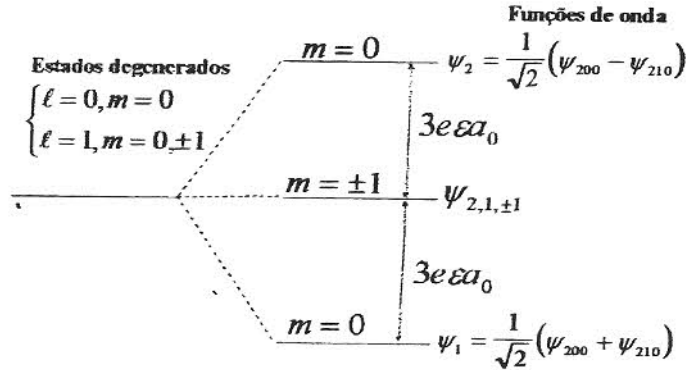


Figura 4.5:

onde estamos considerando a soma sobre todos os estados hidrogenóides. Como E_1^0 é mais negativo que qualquer E_n^0 , já fica claro que o efeito em segunda ordem produzirá correções negativas nos estados em questão. Como o menor denominador possível é $E_1^0 - E_2^0$, podemos escrever,

$$\Delta E_{100}^{(2)} > -e^2 \epsilon^2 \frac{1}{E_2 - E_1} \sum_{\substack{n \neq 1 \\ \ell, m_\ell}} |\langle n\ell m_\ell | z | 100 \rangle|^2, \quad (4.66)$$

que estabelece um limite para a correção que estamos calculando. Para realizarmos esta soma notemos que $\langle 100 | z | 100 \rangle = 0$, de modo que,

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{n \neq 1 \\ \ell, m_\ell}} |\langle n\ell m_\ell | z | 100 \rangle|^2 &= \sum_{n, \ell, m_\ell} |\langle n\ell m_\ell | z | 100 \rangle|^2, \\ &= \sum_{n, \ell, m_\ell} \langle 100 | z | n\ell m_\ell \rangle \langle n\ell m_\ell | z | 100 \rangle. \end{aligned} \quad (4.67)$$

Mas como $\sum_{n, \ell, m_\ell} |n\ell m_\ell\rangle \langle n\ell m_\ell| = 1$ temos que,

$$\sum_{n, \ell, m_\ell} |\langle n\ell m_\ell | z | 100 \rangle|^2 = \langle 100 | z^2 | 100 \rangle = \frac{a_0^2}{Z^2}. \quad (4.68)$$

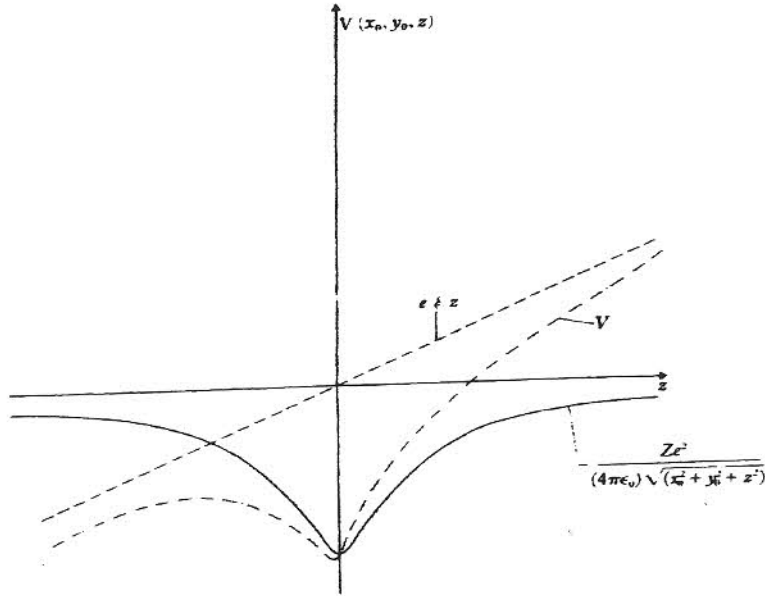


Figura 4.6:

Página 7

Como $E_2^0 - E_1^0 = -\frac{e^2 Z^2}{a_0^3} \frac{1}{8} + \frac{e^2 Z^2}{a_0^3} \frac{1}{2} = \frac{3 e^2 Z^2}{8 a_0^3}$ temos para a Eq.(4.66),

$$\Delta E_{100}^{(2)} > -\frac{e^2 \epsilon^2 a_0^2}{8 a_0^3 Z^2} = -\frac{8}{3} \epsilon^2 \frac{a_0^3}{Z^4}, \quad (4.69)$$

que será considerado como sendo a correção energética de segunda ordem denominada de **Efeito Stark quadrático**.

Um importante efeito presente quando átomo estão sujeito a campos estáticos é a remoção de um elétron, efeito este que é denominado de ionização por campo elétrico estático. A fim de ilustrarmos este efeito consideremos o potencial total sobre o átomo,

$$V = -\frac{Ze^2}{r} + e\epsilon z. \quad (4.70)$$

Um diagrama esquemático de V está ilustrado na Figura(??), onde um determinado plano (x_0, y_0) foi considerado como constante e z tomado com variável.

Como podemos ver a presença do campo elétrico modifica consideravelmente o potencial de Coulomb. O alargamento do poço atrativo faz com

84CAPÍTULO 4. INTERAÇÃO COM CAMPOS EXTERNOS ESTÁTICOS

que haja uma diminuição e aproximação dos níveis de energias dos estado ligados. Além disto, a combinação do campo do próton com o campo externo faz com que mesmo para energias negativas haja possibilidade para o elétron escapar do átomo, num processo de ionização. Isto ocorre quando o estado energético coincide com o ponto máximo. Classicamente isto ocorre quando,

$$\frac{d}{dz} \left(-\frac{Ze^2}{\sqrt{z^2}} + e\epsilon z \right) = 0, \quad (4.71)$$

$$-\frac{Ze^2}{z^2} + e\epsilon = 0 \rightarrow \bar{z} = -\sqrt{\frac{eZ}{\epsilon}}, \quad (4.72)$$

$$E = -\frac{Ze^2}{\frac{\sqrt{Ze}}{\epsilon}} - e\epsilon \sqrt{\frac{Ze}{\epsilon}} = -2\sqrt{Ze^3\epsilon}. \quad (4.73)$$

Assim quando a energia do elétron for,

$$E = -2\sqrt{Ze^3\epsilon}, \quad (4.74)$$

haverá ionização. Em primeira aproximação podemos tomar E como sendo a amplitude do campo elétrico necessário para ionização de cada um dos estados.

Um efeito importante para o caso do potencial descrito acima é a possibilidade da ocorrência do **efeito de tunelamento** na barreira formada pelos dois potências. Mesmo um elétron num estado ligado é capaz de tunelar através da barreira ionizando o átomo. Este efeito de tunelamento introduz mais uma possibilidade para decaimento dos estados causando evidentemente uma diminuição do tempo de vida dos estados e portanto, um alargamento dos níveis que denominamos de **alargamento Stark**. Na presença de um campo elétrico nem o estado fundamental é estável. Existe para ele um tempo de vida que corresponde ao termo de ionização deste estado. Normalmente estados altamente excitados apresentam grande probabilidade de ionização, servindo como técnica de detecção para o átomo de Rydberg.

Capítulo 5

Interação de Átomica com a Radiação

Uma grande parte do conhecimento que temos à respeito da estrutura atômica, advém de experimentos onde ocorre interação da radiação com sistema atômicos. Também é através da luz emitida por átomos que podemos muitas vezes identificar os constituintes da matéria ou mesmo de estrelas distantes. Isto mostra a grande necessidade de entendermos adequadamente a interação da radiação com a matéria nos seus vários graus de complexidade. Neste capítulo estudaremos a interação da radiação com o átomo. Iniciaremos com uma aproximação semi-clássica onde o campo de radiação é tratado classicamente e após faremos um breve tratamento quântico da radiação explicando com maior cuidado o problema de emissão espontânea.

Começemos descrevendo a interação da radiação eletromagnética com, as cargas que constituem o átomo. O campo eletromagnético é normalmente descrito por um potencial vetor $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ e um potencial escalar $\phi(\mathbf{r}, t)$, de modo que,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}, \quad (5.1)$$

e

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (5.2)$$

É sempre possível trabalhar num “gauge”, onde $\phi = 0$ e $\nabla \cdot \mathbf{A}$, de modo que o campo eletromagnético é completamente determinado pelo potencial vetor

A. O potencial \mathbf{A} é solução da equação de onda e tem a forma,

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0^*(\mathbf{r})e^{i\omega t} + \mathbf{A}_0(\mathbf{r})e^{-i\omega t}, \quad (5.3)$$

onde a parte espacial tem a forma $\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_0 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, com $k = \frac{\omega}{c}$ e $\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 = 0$, mostrando-se tratar de uma onda de ... puramente transversal.

A média temporal da densidade de energia no campo eletromagnético é dada por,

$$\rho(\omega) = \frac{1}{8\pi} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} A_0(\omega) A_0^*(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} A_0^2(\omega). \quad (5.4)$$

Quando o átomo encontra-se na presença do campo há uma intertroca de energia entre átomo e campo. Assim vários processos podem ocorrer tais como: absorção e emissão espontânea e emissão estimulada.

Vamos considerar um volume de controle V dentro do qual existe a radiação e o átomo. Neste caso se o número de fótons é $N(\omega)$, temos que,

$$\rho(\omega) = N(\omega) \frac{\hbar\omega}{V} = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} A_0^2(\omega), \quad (5.5)$$

de onde tiramos que,

$$A_0^2(\omega) = \frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega V} N(\omega), \quad (5.6)$$

que fornece a amplitude de A_0 quando um determinado número de fótons estão presentes. Da mesma forma, podemos determinar a intensidade da radiação presente através do cálculo do vetor de Poynting, cuja média temporal fornece a intensidade da radiação,

$$I(\omega) = \rho(\omega)c = \frac{N(\omega)\hbar\omega}{V} = \frac{\omega^2}{2\pi c} A_0^2(\omega). \quad (5.7)$$

Isto é, na verdade, válido para cada onda plana. É necessário adicionarmos todas as ondas num intervalo espectral $\Delta\omega$ para que a densidade e intensidade representem o valor real,

$$\bar{\rho} = \int_{\Delta\omega} \rho(\omega) d\omega, \quad (5.8)$$

e

$$I = \int_{\Delta\omega} I(\omega) d\omega. \quad (5.9)$$

na presença do campo eletromagnético, o Hamiltoniano que descreve a interação do elétron com o resto é,

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\phi, \quad (5.10)$$

onde p é o momentum generalizado da partícula. Estamos desprezando a interação do campo eletromagnético com o núcleo, que devido à sua massa tem efeito desprezível. Assim, na presença do campo, o Hamiltoniano atômico (esquecendo o termo de spin) fica,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \nabla + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi(\mathbf{r}, t). \quad (5.11)$$

Devido a estarmos trabalhando no Gauge de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} - \frac{i\hbar e}{mc^2} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc} \mathbf{A}^2 \right] \psi(\mathbf{r}, t). \quad (5.12)$$

A presença dos dois termos que dependem de $\mathbf{A}(\omega)$ tem interpretação distinta. Sendo proporcional a $N(\omega)$, o primeiro termo envolve os fenômenos lineares que envolve a troca de somente um fóton com o campo da radiação. Já termos proporcionais a \mathbf{A}^2 proporcional a $N(\omega)$, corresponde à interação que troca dois fótons com o campo de radiação, o que pode ser verificado pela sua dependência temporal $e^{2i\omega t} \rightarrow E \sim 2\omega\hbar$. Para intensidades baixas o termo mais importante é o termo quadrático que deverá ser tratado adequadamente mais adiante.

Começemos analisando a taxa de transição causada pelo termo de interação proporcional a \mathbf{A} . Neste caso,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = [H_0 + H'] \psi, \quad (5.13)$$

com,

$$H' = -\frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla, \quad (5.14)$$

que representa uma perturbação com dependência explícita no tempo e desta forma usaremos os métodos perturbativos dependentes do tempo. Escrevemos,

$$\Psi = \sum_k C_k(t) \psi_k(\mathbf{r}) e^{-iE_k t/\hbar}, \quad (5.15)$$

Ao considerarmos um par de estado a e b , somente um dos processos acima podem estar ocorrendo num determinado instante, de modo que podemos tratá-los separadamente.

Começemos com o primeiro termo que representa a absorção de um fóton. A probabilidade de absorção ocorrerá, ou seja, a probabilidade do átomo estar no estado b é,

$$\left| C_b^{(1)}(t) \right|^2 = \left[\frac{e}{mc} A_0(\omega) \right]^2 \left(\langle b | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \nabla | a \rangle \right)^2 \left| \int_0^t dt' e^{i(\omega_{ba} - \omega)t'} \right|^2. \quad (5.23)$$

Definimos,

$$M_{ba} = \langle b | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \nabla | a \rangle, \quad (5.24)$$

e a integral,

$$\begin{aligned} \left| \int_0^t dt' e^{-i\Delta t'} \right|^2 &= \left| \frac{e^{-i\Delta t} - 1}{-i\Delta} \right|^2 \\ &= \left(\frac{e^{-i\Delta t} - 1}{-i\Delta} \right) \left(\frac{e^{i\Delta t} - 1}{i\Delta} \right) \\ &= \frac{2 - (e^{i\Delta t} + e^{-i\Delta t})}{\Delta^2} \\ &= 2 \frac{1 - \cos(\Delta t)}{\Delta^2} \\ &= 2F(\Delta, t), \end{aligned} \quad (5.25)$$

de modo que,

$$\left| C_b^{(1)}(t) \right|^2 = \left[\frac{eA_0(\omega_{ba})}{mc} \right] |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 F(\Delta, t). \quad (5.26)$$

Como $F(\Delta, t)$ só é importante próximo de $\Delta = 0$, é possível mostrar que,

$$F(\Delta, t) = \frac{1 - \cos(\Delta t)}{\Delta^2} \Rightarrow \pi t \delta(\Delta = 0). \quad (5.27)$$

Para mostrar consideremos que,

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta) F(\Delta) d\Delta \cong \pi \delta g(0) t, \quad (5.28)$$

de onde concluímos que,

$$F(\Delta, t) \Rightarrow \pi t \delta(\Delta). \quad (5.29)$$

Desta forma,

$$\left| C_b^{(1)}(t) \right|^2 = \left[\frac{eA_0(\omega_{ba})}{mc} \right] |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 t \delta(\Delta). \quad (5.30)$$

A função $\delta(\Delta)$ simplesmente representa a conservação da energia. É claro que isto é apenas uma aproximação e existe um formato de linha associada com a transição.

Da expressão acima, podemos determinar a taxa de transição para absorção,

$$W_{ba} = \frac{d}{dt} \left| C_b^{(1)}(t) \right|^2, \quad (5.31)$$

e obtermos,

$$W_{ba} = 2\pi \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2, \quad (5.32)$$

onde já removemos a função $\delta(\Delta)$ por estarmos considerando apenas radiação ressonante. Em termos da intensidade de absorção, $I = \frac{\omega^2 A_0^2}{2\pi c}$,

$$A_0^2 = \frac{2\pi c I}{\omega^2}, \quad (5.33)$$

$$W_{b \rightarrow a} = \frac{4\pi^2 e^2 I(\omega_{ba})}{m^2 c \omega_{ba}^2} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2. \quad (5.34)$$

Notemos que a taxa de absorção é proporcional à intensidade da radiação, o que caracteriza um efeito tipicamente linear.

Se quisermos expressar a taxa de absorção por átomos em termos de energia, basta multiplicarmos $W_{b \rightarrow a}$ por $\hbar\omega_{ba}$ e, portanto podemos definir a **secção de choque** para absorção de energia da radiação como,

$$\begin{aligned} \sigma_{ba} &= \frac{\text{Taxa de absorção}}{\text{Intensidade}}, \\ \sigma_{ba}(\text{absorção}) &= \frac{\hbar\omega_{ba} W_{ba}}{I(\omega_{ba})}, \\ \sigma_{ba} &= \frac{4\pi^2 e^2 \hbar}{m^2 c \omega_{ba}} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2. \end{aligned} \quad (5.35)$$

A secção de choque definida acima, pode ser interpretada como sendo a ... de um disco efetivo que colocado na frente do fluxo de fótons absorve tanto quanto o átomo.

Consideremos agora o segundo termo da integral que fornece $|C_b(t)|^2$ e que representa o efeito de **emissão estimulada**, onde o campo eletromagnético induz o átomo a transicionar para um estado de menor energia fornecendo ao campo um fóton de energia. Neste caso,

$$E_b = E_a - \hbar\omega. \quad (5.36)$$

O processo de emissão estimulada é exatamente o inverso do processo de absorção, e utilizando um procedimento matemático semelhante ao de absorção, obtemos,

$$\bar{W}_{ab} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c} \frac{I(\omega_{ab})}{\omega_{ab}^2} |\bar{M}_{ab}(\omega_{ba})|^2, \quad (5.37)$$

onde $\bar{M}_{ab} = \langle a | e^{-\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon} \cdot \nabla | b \rangle$ é o elemento de matriz da transição estimulada. Da mesma forma podemos mostrar que,

$$\bar{W}_{ab} = W_{ba}, \quad (5.38)$$

e

$$\bar{\sigma}_{ab} = \sigma_{ba}. \quad (5.39)$$

Assim vemos que ... mesmo campo de radiação o número de transições por unidade de tempo excitando o átomo de a para b é o mesmo número de transições por unidade de tempo desexcitando o átomo de $b \rightarrow a$. Este resultado está consistente com o chamado **princípio detalhado de balanço** no qual um sistema fechado contendo átomos em equilíbrio com radiação a probabilidade de transição de $a \rightarrow b$ é a mesma de $b \rightarrow a$ para qualquer par de estados.

Apesar das taxas de transições serem iguais ($\omega_{ab} = \bar{\omega}_{ab}$), a emissão estimulada é em geral menos intensa do que a absorção, devido ao fato de que normalmente a população de átomos excitados é muito menor do que a população do estado fundamental, de modo que a probabilidade de absorção é em geral maior. No entanto, se atingirmos o regime onde um grande número de átomos é colocado no estado excitado (convencionalmente este estado é denominado de inversão de população) então a emissão estimulada passa a ser bastante importante. Uma das aplicações da emissão estimulada neste caso é o LASER, que será visto como uma das aplicações no final do curso.

Além da **absorção** e **emissão estimulada** que são dois processos que só podem ocorrer quando o campo eletromagnético está presente, existe um outro processo muito importante denominado de **emissão espontânea**, no qual, mesmo na ausência de campos, um átomo num determinado estado excitado b pode decair para um estado de mais baixa energia a fornecendo ao meio um fóton. Este processo só pode ser convenientemente tratado na eletrodinâmica quântica (QED), onde campo e átomo são conjuntamente quantizados. Podemos, no entanto, utilizar alguns argumentos simples que nos permitem entender aproximadamente o fenômeno em nossa aproximação semi-clássica. Um tratamento mais rigoroso deverá ser feito mais adiante. Se tivermos um determinado número $N(\omega)$ de fótons dentro de um volume de controle, como vimos o potencial vetor será dada por,

$$\mathbf{A}_1 = \left(\frac{2\pi c^2 \hbar N(\omega)}{\omega V} \right)^{1/2} \hat{\epsilon} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}. \quad (5.40)$$

Se utilizarmos este \mathbf{A}_0 para a taxa de absorção vista anteriormente, tiramos,

$$\begin{aligned} W_{ba} &= 2\pi \left(\frac{e^2}{m^2 c} \frac{2\pi c^2 \hbar N(\omega)}{\omega V} \right) |M_{ab}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}), \\ W_{ba} &= \frac{4\pi \hbar N(\omega)}{m^2 \omega V} |M_{ab}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}), \end{aligned} \quad (5.41)$$

que coincide com o resultado obtido por QED. Notemos que ao introduzirmos o número de fótons estamos automaticamente quantizando o campo de radiação. Assim, a taxa acima representa a probabilidade de absorção quando $N(\omega)$ fótons estão presentes. Neste processo há adição de um fóton ao campo de radiação. A criação de mais um fóton ao número já existente faz com que tenhamos o vetor potencial escrito como,

$$\mathbf{A}_2 = \left[\frac{2\pi c^2 \hbar (N(\omega) + 1)}{\omega V} \right]^{1/2} \hat{\epsilon} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}, \quad (5.42)$$

portanto a taxa de emissão fica,

$$\overline{W}_{ab} = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar (N(\omega) + 1)}{m^2 \omega V} |M_{ab}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}). \quad (5.43)$$

Esta taxa de emissão não é exatamente a obtida pelo resultado clássico, pois, neste caso temos que colocar $N + 1$ e não N .

A aproximação semi-clássica nos permite desprezar 1 frente ao $N(\omega)$. No entanto em QED não devemos fazer isto, pois notemos que mesmo na ausência de fótons no volume de controle, $N(\omega) = 0$, ainda há probabilidade e taxa de emissão,

$$\overline{W}_{ab}^S = \frac{4\pi^2 \hbar e^2}{m^2 \omega_{ba} V} |M_{ab}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}). \quad (5.44)$$

Como esta emissão ocorre na ausência de fótons ela é denominada de **emissão espontânea**, e sua taxa de ocorrência não depende da intensidade da radiação (como no caso estimulado), mas notemos que ainda há uma dependência do volume V , considerado como volume de controle. Isto ocorre porque essencialmente a emissão espontânea depende exclusivamente da transferência de energia do átomo para a cavidade (ou volume de controle), isto é, a emissão espontânea nada mais é senão a transição que acopla estados atômicos com estado da cavidade. Assim a expressão que obtemos não está completa, pois a ocorrência da emissão espontânea de um fóton numa determinada direção deve de alguma forma depender de quantos estados a cavidade tem a disposição para acomodar aquele determinado fóton. Assim para sabermos a taxa de emissão espontânea numa determinada direção compreendida pelo ângulo sólido $d\Omega$, temos que calcular o número de estados de fótons disponíveis neste intervalo. Calculemos então a densidade de estados $\rho_c(\omega)$ para os fótons.

Seja o volume V constituído de uma caixa de lado L . Os estados de fótons dentro deste volume são impostos pelas condições de contorno na parte espacial dos campos $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, que deve ser periódico no volume. Esta condição impõe que,

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad (5.45)$$

$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad (5.46)$$

e

$$k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad (5.47)$$

onde (n_x, n_y, n_z) é o conjunto de números inteiros que representam os vários estados do fóton. Na aproximação onde L é grande, a variação entre os

sucessivos \mathbf{k} é muito pequena. Então podemos tratar as variáveis n_x, n_y e n_z como contínuas. Neste caso, o número de estado com \mathbf{k} entre $(k_x, k_y, k_z) \rightarrow (k_x + dk_x, k_y + dk_y, k_z + dk_z)$ é,

$$dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z, \quad (5.48)$$

que expresso em coordenadas esféricas, lembrando que $L^3 = V$ e $k_x + k_y + k_z = k^2$, torna-se,

$$dn_x dn_y dn_z = \frac{V}{(2\pi)^3} k^2 dk d\Omega. \quad (5.49)$$

Com isto equivale à um intervalo de frequência $d\omega = cdk$ ($\omega = ck$), chamando de $\rho_c(\omega)$ a densidade de estados de fótons com frequência no intervalo $d\omega$ num ângulo sólido $d\Omega$, temos,

$$\begin{aligned} dn_x dn_y dn_z &= \rho_c(\omega) d\omega d\Omega, \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega d\Omega, \end{aligned} \quad (5.50)$$

Assim, a taxa de emissão espontânea para emissão de fótons dentro do ângulo sólido $d\Omega$ é,

$$\overline{W}_{ab}^S(\Omega) d\Omega = \int_{\omega} \overline{W}_{ab}^S \rho_c(\omega) d\omega d\Omega, \quad (5.51)$$

e fazendo a integração da função δ , temos,

$$\overline{W}_{ab}^S(\Omega) d\Omega = \frac{\omega_{ab} \hbar e^2}{2\pi m^2 c^3} |M_{ab}|^2 d\Omega, \quad (5.52)$$

que é a taxa de emissão espontânea dentro de $d\Omega$. Este decaimento envolve somente dois estados, e estamos atribuindo a cada estado de fótons somente um fóton. Na verdade, havendo duas polarizações independentes, é possível acomodar dois fótons por modos, só que o elemento de matriz pode depender do estado de polarização do fóton emitido. A taxa total de decaimento de um estado $b \rightarrow a$ é obtida somando as polarizações e integrando em toda direção. Desta forma a taxa total de emissão espontânea de b para a é,

$$\overline{W}_{ab}^S = \frac{\hbar e^2}{2\pi m^2 c^3} \int d\Omega \sum_{\lambda=1}^2 \omega_{ba} |M_{ab}^{\lambda}(\omega_{ba})|^2, \quad (5.53)$$

onde a soma em representa os vários estados de polarização independentes.

Até agora utilizamos o elemento de matriz $M_{ab}^\lambda(\omega_{ba})$, sem mencionar como este pode ser calculado quando ele é significativo, etc. Em muitos casos de interesse, o cálculo deste elemento de matriz é consideravelmente simplificado se fizermos uma expansão do termo $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$,

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \frac{1}{2}(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad (5.54)$$

Esta expansão justifica-se no fato que muitas vezes o comprimento de onda da radiação é muito milhares de vezes maior que a extensão espacial da função de onda de modo que $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} \ll 1$. Como exemplo, considere uma transição óptica, onde $k \sim \frac{2\pi}{\lambda} \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ e $r \sim 1 \text{ \AA} \sim 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, de modo que no máximo teremos $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} \sim 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Neste caso para o átomo podemos considerar o campo eletromagnético sem variação espacial, de modo que podemos considerar apenas o primeiro termo da expansão,

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \simeq 1. \quad (5.55)$$

Ao removermos a dependência espacial do campo, só haverá interação do campo elétrico da radiação com o átomo (que é neutro) via um termo de dipolo elétrico ($\overline{E} \cdot \overline{\mu}$). Assim ao fazermos a aproximação acima, estamos trabalhando na aproximação de dipolo elétrico para transições eletrônicas.

Desta forma, na aproximação de dipolo elétrico,

$$\begin{aligned} M_{ba} &= \langle b | e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{\epsilon} \cdot \nabla | a \rangle, \\ &= \hat{\epsilon} \cdot \frac{i}{\hbar} \langle b | \mathbf{p} | a \rangle, \\ &= \hat{\epsilon} \cdot \frac{i}{\hbar} m \langle b | \dot{\mathbf{r}} | a \rangle, \end{aligned} \quad (5.56)$$

onde usamos $\mathbf{p} = m \dot{\mathbf{r}} = i\hbar \nabla$. Assim, o cálculo do elemento de matriz reduz-se ao cálculo de $\langle b | \dot{\mathbf{r}} | a \rangle$, que pode ser obtido facilmente através da equação de Heisenberg,

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H_0], \quad (5.57)$$

onde é H_0 o Hamiltoniano não perturbado, pois, estamos tratando dos estado ψ_a e ψ_b não perturbados. Desta forma,

$$\begin{aligned} \langle b | \dot{\mathbf{r}} | a \rangle &= (i\hbar)^{-1} \langle b | \mathbf{r} H_0 - H_0 \mathbf{r} | a \rangle, \\ &= -\frac{1}{i\hbar} (E_b - E_a) \langle b | \mathbf{r} | a \rangle, \\ &= i\omega_{ba} \langle b | \mathbf{r} | a \rangle. \end{aligned} \quad (5.58)$$

Denotando $\langle b | \mathbf{r} | a \rangle = \mathbf{r}_{ba}$, podemos escrever o elemento de matriz como,

$$M_{ba} = \frac{m\omega_{ba}}{\hbar} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{r}_{ba}, \quad (5.59)$$

mostrando que o elemento de matriz depende da existência de \mathbf{r}_{ba} que é o mesmo que dizer que os estados ψ_a e ψ_b estão conectados através de um deslocamento da nuvem eletrônica que, portanto, representa a indução de um dipolo elétrico durante a transição eletrônica.

Normalmente é conveniente introduzir o **momento de dipolo elétrico**,

$$\mathbf{D} = -e\mathbf{r}, \quad (5.60)$$

de modo que $-\mathbf{D} \cdot \mathbf{E}$ representa a interação da radiação com o campo de radiação. O elemento de dipolo tem elemento de matriz,

$$\mathbf{D} = -e \langle b | \mathbf{r} | a \rangle, \quad (5.61)$$

que está relacionado com M_{ba} por,

$$M_{ba} = -\frac{m\omega_{ba}}{e\hbar} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{D}_{ba}, \quad (5.62)$$

e assim a taxa de transição para absorção na aproximação de dipolo elétrico é dada por,

$$W_{ab} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c} \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} \frac{m^2 \omega_{ba}^2}{e^2 \hbar^2} |\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{D}_{ba}|^2, \quad (5.63)$$

ou seja,

$$W_{ab}^{(dipolo)} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} I(\omega_{ba}) |\hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{D}_{ba}|^2. \quad (5.64)$$

Notemos que a taxa de absorção, na aproximação de dipolo elétrico, depende essencialmente de como o dipolo da transição orienta-se com respeito a polarização da luz que portanto tem um importante papel nesta transição. Quando \mathbf{D}_{ba} entre dois estados é nulo, a transição via dipolo elétrico é **proibida**. Neste caso não quer dizer que não haja transição, pois os demais termos do elemento de matriz M_{ba} não são necessariamente nulos. Ela é apenas proibida por dipolo elétrico. No caso do elemento de matriz na forma não expandida ($\langle b | e^{-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \nabla | a \rangle$) ser nulo, a transição é **estritamente proibida**. Mesmo neste caso a transição só é proibida quando somente um fóton está envolvido sendo possível via dois fótons, etc.

Vamos definir θ como sendo o ângulo entre a polarização $\hat{\varepsilon}$ e \mathbf{r}_{ba} , de modo que a taxa de absorção fica reduzida à,

$$W_{ab}^{(dipolo)} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} e^2 I(\omega_{ba}) |\mathbf{r}_{ba}|^2 \cos^2(\theta). \quad (5.65)$$

No caso da radiação não polarizada, o resultado acima é melhor representado se substituirmos o valor de $\cos^2(\theta)$ pelo seu valor médio,

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2(\theta)} &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi, \\ &= -\frac{1}{4\pi} 2\pi \frac{\cos^3(\theta)}{3} \Big|_0^\pi, \\ &= \frac{1}{3}, \end{aligned} \quad (5.66)$$

de modo que para luz não polarizada,

$$W_{ab}^{(dipolo)}(\text{sem polarização}) = \frac{4}{3} \frac{\pi^2 e^2}{c\hbar^2} I(\omega_{ba}) |\mathbf{r}_{ba}|^2. \quad (5.67)$$

Esta expressão também representa a taxa de emissão estimulada na aproximação de dipolo elétrico com polarização aleatória. Por outro lado, para a taxa de emissão espontânea, é obtida quando consideramos fótons emitidos dentro de um determinado ângulo sólido $d\Omega$, na aproximação de dipolo elétrico,

$$\begin{aligned} W_{ab}^S(\Omega) d\Omega &= \frac{\omega_{ab} \hbar e^2}{2\pi m^2 c^3} \frac{m^2 \omega_{ab}^2}{\hbar^2} |\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_{ab}|^2 d\Omega, \\ &= \frac{\omega_{ab}^3 e^2}{2\pi \hbar c^3} |\mathbf{r}_{ab}|^2 \cos^2(\theta) d\Omega. \end{aligned} \quad (5.68)$$

Neste caso a polarização refere-se evidentemente a polarização do fóton emitido. A taxa de emissão espontânea total pode ser obtida integrando-se sobre todas as possíveis orientações,

$$\begin{aligned} W_{ab}^S &= 2 \int \omega_{ab}^3(\Omega) d\Omega, \\ &= 2 \frac{\omega_{ab}^3 e^2}{2\pi \hbar c^3} |\mathbf{r}_{ab}|^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi, \\ &= 2 \frac{\omega_{ab}^3 e^2}{2\pi \hbar c^3} |\mathbf{r}_{ab}|^2 2\pi \frac{2}{3}, \end{aligned} \quad (5.69)$$

onde o fato de 2 advém de estarmos considerando duas polarizações independente. Com isto,

$$W_{ab}^S = \frac{4\omega_{ab}^3 e^2}{3 \hbar c^3} |\mathbf{r}_{ab}|^2, \quad (5.70)$$

com $\frac{e^2}{\hbar c} = \alpha$ (constante de estrutura fina), a taxa total de emissão espontânea no caso de transição dipolar elétrica, fica,

$$W_{ab}^S = \frac{4\omega_{ab}^3 \alpha}{3 c^2} |\mathbf{r}_{ab}|^2. \quad (5.71)$$

Nesta altura do campeonato é conveniente fazermos um tratamento paralelo do problema da emissão espontânea, afim de introduzirmos os coeficientes A e B de Einstein. Este tratamento alternativo demonstra que a relação obtida acima é verdadeira.

Consideremos num determinado volume de controle a existência de átomos em equilíbrio com radiação à uma temperatura T . E_a e E_b são as energias de dois estados a e b ($E_b > E_a$), $\rho(\omega_{ba})$ é a densidade de energia da radiação, na frequência ω_{ba} . A taxa de átomos absorvendo energia e transicionando de $a \rightarrow b$ é N_{ba} , que evidentemente é proporcional (i) ao número de átomos do estado a (N_a) e (ii) a densidade de energia da radiação capaz de fornecer a energia necessária para a transição $\rho(\omega_{ba})$. Assim,

$$N_{ba} = B_{ba} N_a \rho(\omega_{ba}), \quad (5.72)$$

onde B_{ba} é o chamado **coeficiente B de Einstein para absorção**. Como já vimos que a taxa de absorção é W_{ba} ,

$$N_{ba} = M_{ba} N_a, \quad (5.73)$$

de modo que,

$$B_{ba} = \frac{W_{ba}}{\rho(\omega_{ba})}, \quad (5.74)$$

Com $\rho = \frac{I}{c}$ e usando W_{ba} obtida anteriormente obtemos,

$$B_{ba} = \frac{4\pi^2 e^2}{3 \hbar^2} |\mathbf{r}_{ab}|^2, \quad (5.75)$$

na aproximação de dipolo elétrico.

Por outro lado a taxa de átomos fazendo a transição $b \rightarrow a$ é N_{ba} , que é a soma da emissão espontânea e a emissão estimulada,

$$\dot{N}_{ab} = A_{ab}N_b + B_{ab}N_{ba}\rho(\omega_{ba}), \quad (5.76)$$

onde N_b é o número de átomos no estado b . A_{ab} é o chamado **coeficiente de Einstein para emissão espontânea** e B_{ab} é o chamado **coeficiente Bose-Einstein para emissão estimulada**.

Como estamos tratando de átomos em equilíbrio com a radiação $N_{ba} = N_{ab}$, igualando ambos os termos encontramos que,

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{A_{ab} + B_{ab}\rho(\omega_{ab})}{B_{ba}\rho(\omega_{ab})}. \quad (5.77)$$

Para um sistema em equilíbrio temos,

$$\frac{N_a}{N_b} = e^{-(E_a - E_b)/kT}, \quad (5.78)$$

de onde encontramos que,

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{A_{ab}}{B_{ba}e^{-\omega_{ba}/kT} - B_{ab}}, \quad (5.79)$$

mostrando que átomos em equilíbrio com a radiação reproduz a densidade de energia dada pela **lei de Planck** para radiação.

Como da lei de Planck sabemos que,

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{e^{-\hbar\omega_{ba}/kT} - 1}, \quad (5.80)$$

por comparação encontramos,

$$B_{ba} = B_{aa}, \quad (5.81)$$

$$A_{ab} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2c^3} B_{ab}. \quad (5.82)$$

Este tratamento simplificado traz implícito toda a conclusão que tiramos anteriormente. A primeira relação simplesmente confirma o princípio do balanço detalhado. O tratamento de Einstein é interessante porque introduz as várias taxa de transição de uma forma estatística, sempre trabalhando com populações.

5.1 Regras de Seleção

Como vimos nas páginas anteriores, a ocorrência da transição eletrônica via dipolo elétrico depende essencialmente da quantidade $|\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_{ab}|^2$. Portanto, temos uma forte dependência entre o estado de polarização da luz e a existência de um deslocamento \mathbf{r}_{ab} na mudança de estados.

Vamos expressar $\hat{\varepsilon}$ e \mathbf{r}_{ab} em coordenadas esféricas por se tratar da coordenada normalmente usada para expressar os estados atômicos.

A polarização $\hat{\varepsilon} = (\hat{\varepsilon}_x, \hat{\varepsilon}_y, \hat{\varepsilon}_z)$, pode ser expressa em termos de $\varepsilon_0, \varepsilon_1$ e ε_{-1} definidas em termos das componentes caracterizadas como,

$$\varepsilon_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\varepsilon}_x + i\hat{\varepsilon}_y), \quad (5.83)$$

$$\varepsilon_{-1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\varepsilon}_x - i\hat{\varepsilon}_y), \quad (5.84)$$

e

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_z. \quad (5.85)$$

Se a direção de propagação da radiação ocorre ao longo da direção z , evidentemente sendo uma onda transversal $\hat{\varepsilon}_z = 0$ a polarização da luz deverá ser expressa em termos dos estados ε_1 e ε_{-1} . Neste contexto ε_1 , representa o estado de polarização da luz circularmente polarizada à direita (RCP) no qual os fótons carregam momento angular \hbar . ε_{-1} é o estado circularmente polarizado à esquerda (LCP) carregando momento angular $-\hbar$. No caso de uma luz plano polarizada na direção x , o estado de polarização é dado por $\hat{\varepsilon}_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\varepsilon_1 + \varepsilon_{-1})$. Assim por diante qualquer estado poderá ser obtido pela combinação dos estados $\varepsilon_q (q = 0, \pm 1)$.

Da mesma forma as componentes do vetor deslocamento \mathbf{r} também podem ser expressas em coordenadas esféricas definindo-se r_1, r_{-1} e r_0 como,

$$\begin{aligned} r_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy), \\ &= -\frac{1}{\sqrt{2}}r \sin(\theta)e^{i\varphi}, \\ &= r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,1}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (5.86)$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy), \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}r \sin(\theta)e^{i\theta} \\
&= r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,-1}(\theta, \varphi)
\end{aligned} \tag{5.87}$$

e

$$\begin{aligned}
r_0 &= z = r \cos \theta, \\
&= r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,0}(\theta, \varphi).
\end{aligned} \tag{5.88}$$

É fácil notar que cada componente de polarização ε_q é paralela à r_q ($q = 0, \pm 1$) de modo que o produto escalar de interesse $\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_{ab}$ em termos das componentes esféricas fica,

$$\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_{ab} = \sum_{q=0, \pm 1} \varepsilon_q \langle b | r_q | a \rangle. \tag{5.89}$$

Chamando,

$$\langle b | r_q | a \rangle = I_{n', \ell', m', n, \ell, m}^q, \tag{5.90}$$

sendo n', ℓ', m' os números quânticos para o estado b , enquanto n, ℓ, m são os números quânticos para o estado a . A expressão explícita para I^q é,

$$I_{n', \ell', m', n, \ell, m}^q = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int_0^\infty r^3 R_{n'\ell'}(r) R_{n\ell}(r) dr \int Y_{\ell'm'}^* Y_{1,q} Y_{\ell m} d\Omega. \quad q = 0, \pm 1 \tag{5.91}$$

Desta maneira o valor de,

$$\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{r}_{ab} = \sum_{q=0, \pm 1} \varepsilon_q I_{n', \ell', m', n, \ell, m}^q \tag{5.92}$$

é o que determina a probabilidade de transição.

A integral radial contida na quantidade $I_{n', \ell', m', n, \ell, m}^q$ será sempre não nula, enquanto a integral angular somente não será nula se houver um determinado compromisso entre valores de ℓm , $\ell' m'$ e q . É exatamente este fato que dá origem ao surgimento das regras de seleção.

Começemos analisando o problema da paridade dos estados inicial e final. Como vimos a paridade do estado é dada pelo valor de ℓ , porque a operação de inverso $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ fornece,

$$\psi_{\ell m}(-\mathbf{r}) = (-1)^\ell \psi_{\ell m}(\mathbf{r}). \quad (5.93)$$

Assim, sendo ℓ par ou ímpar, o estado terá paridade par ou ímpar. Vamos agora analisar a integração da parte em θ na expressão acima.

Como a integração em θ só não é nula se,

$$\ell' + \ell + 1 = \text{número par}. \quad (5.94)$$

Estabelecemos a **primeira regra de seleção** no caso da transição via dipolo elétrico, pois, a igualdade acima só é verdadeira se ℓ e ℓ' não são simultaneamente de mesma paridade. Assim,

“Na transição eletrônica via dipolo elétrico, o estado atômico tem que mudar de paridade.”

Desta forma, transições do tipo $s \rightarrow s$ ou $p \rightarrow p$, etc, não são permitidas.

Consideremos a integração angular na coordenada θ , temos que, usando o teorema da adição,

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) Y_{\ell' q} = \sum_{L=|\ell-\ell'|}^{\ell+\ell'} C(L, \ell, 1, m, q, m+q) Y_{L, m+q}(\theta, \varphi), \quad (5.95)$$

sendo que a integração em θ exige que $\ell' = L$, ou seja,

$$\ell' = \ell + 1, \ell, \ell - 1. \quad (5.96)$$

Como $\ell' = \ell$ não produzirá transição dipolar (como vimos na regra anterior), estabelecemos a **segunda regra de seleção** para transição eletrônica dipolar elétrica,

“Na transição eletrônica via dipolo elétrico, $\ell' - \ell = \pm 1$.”

Considerando agora a integração angular em φ ,

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m+q-m')\varphi} d\varphi \propto \delta_{m+q, m'}. \quad (5.97)$$

Esta equação mostra que a transição entre os estados de valores m , dependerá essencialmente do estado de polarização de luz. A regra de seleção para o número quântico m pode assim ser estabelecida,

“($q = 0$) Para luz plano polarizada na direção de quantização z , $q = 0$, temos que $m' = m$ ou $\Delta m = 0$.

($q = \pm 1$) Para luz circularmente polarizada à direita propagando-se paralelamente à direção de quantização, temos $m' = m + 1$ ou $\Delta m = +1$, ocorrendo transição somente quando haver acréscimo de uma unidade no número quântico m .

($q = \pm 1$) Para luz circularmente polarizada à esquerda (LCP) propagando-se paralelamente à direção de quantização, temos $m' = m - 1$ ou $\Delta m = -1$, ocorrendo transição dipolar elétrica somente quando haver decréscimo de uma unidade no número quântico m .”

É importante notar que esta regra de seleção é uma manifestação clara da conservação do momento angular durante a interação fóton-átomo, de modo que a absorção do fóton exige a mudança de momento angular de acordo com o momento que ele carrega. Outro aspecto importante é que quando a luz plano polarizada caminha paralela ao eixo de quantização, esta polarização pode ser vista como uma composição de LCP e RCP, sendo desta forma permitidas ambas transições $\Delta m = \pm 1$.

Com respeito a mudança de spin eletrônico durante a transição dipolar elétrica devemos notar que do fato do operador de dipolo elétrico não depender de coordenadas de spin, os estados de spin são transparentes ao operador, assim no cálculo do elemento de matriz M_{ab} obteremos um resultado não nulo somente quando não haver mudança de spin, ou seja,

“Na aproximação de dipolo elétrico só haverá transições entre estado atômicos que tenham o mesmo estado de spin $\Delta S = 0$.”

5.2 Aproximação de Dipolo Magnético e Quadrupolo Elétrico

Até agora, estudamos as regras de seleção somente para os casos em que temos transição via dipolo elétrico. Mas ao expandirmos a dependência espacial do elemento de matriz,

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{p} = \hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{p} + \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{p} + \dots, \quad (5.98)$$

temos um segundo termo da forma,

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{p} = \frac{1}{2}(\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{p}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{r}\mathbf{p}\cdot\mathbf{k}) + \frac{1}{2}(\mathbf{k}\cdot\hat{\varepsilon})\cdot(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}). \quad (5.99)$$

O primeiro termo é denominado de termo de quadrupolo elétrico por ser semelhante à interação de um quadrupolo com o campo, o que torna-se mais evidente após manipulações deste termo semelhantemente ao que fizemos com o termo dipolar elétrico. O segundo termo, temos que $\mathbf{k}\cdot\hat{\varepsilon} \cong \mathbf{B}$, enquanto que $\mathbf{r}\cdot\mathbf{p} = \mathbf{L}$, de modo que este termo representa uma interação do tipo $\mathbf{B}\cdot\mathbf{L}$ (onde \mathbf{B} é agora a componente magnética do campo de radiação) e portanto, é chamado de **dipolo magnético**.

No caso de transição quadrupolar elétrica, os elementos de matriz terão termos do tipo (xy) , (yx) e (xz) , utilizando um procedimento semelhante ao anterior tiramos que para transições quadrupolares elétricas note às seguintes regras de seleção:

$\begin{aligned} \Delta\ell &= 0, \pm 2 \\ \Delta m &= 0, \pm 1, \pm 2 \\ \ell = 0 \rightarrow \ell' = 0 &\text{ é proibida.} \end{aligned}$
--

No caso da transição via dipolo elétrico, como o operador claramente depende de \mathbf{L} , pode haver interação adicional com estados onde a interação spin-órbita já foi levada em conta, de modo que as regras de seleção para transições via dipolo magnético são:

$\begin{aligned} \Delta\ell &= 0 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 \\ \Delta m_j &= 0, \pm 1. \end{aligned}$
--

5.3. AS REGRAS DE SELEÇÃO QUANDO A ESTRUTURA MAIS PRECISA DO ÁTOMO

Um exemplo de transições dipolares magnéticas são as transições entre estados hiperfinos.

É importante salientar que transições envolvendo $\Delta\ell = 0$ podem ocorrer tanto no dipolo magnético quanto no quadrupolo elétrico. Porém transições envolvendo $\Delta\ell = 2$, somente poderão ocorrer via quadrupolo elétrico. Assim, por exemplo, transições $1s \rightarrow 3d$ ocorrem apenas via quadrupolo, sendo bastante intensa em muitos casos.

5.3 As Regras de Seleção Quando a Estrutura mais Precisa do Átomo é Considerada

Até agora tratamos essencialmente os estados sem considerar correções relativísticas de qualquer natureza. No entanto, elas não são grandemente alteradas quando as estruturas finas e hiperfinas são levadas em conta.

Para os níveis provenientes da estrutura fina cada estado ℓ , dará origem a um multipletto ℓj , onde j tem valores de $|\ell + S|$ até $|\ell - S|$. Como o estado ainda contém explicitamente o número quântico, as regras para transições eletrônicas via dipolo elétrico ainda exigem que,

$$\Delta\ell = \pm 1, \quad (5.100)$$

com a extensão de que,

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (5.101)$$

Estas duas regras de seleção em conjunto determinam grandemente as várias transições possíveis entre os estados de estrutura fina na aproximação de dipolo elétrico. Como exemplo temos os chamados dupletos, provenientes de átomos hidrogenóides. Nos metais alcalinos o estado fundamental s forma com o primeiro estado excitado um dupletto bastante conhecido. Neste caso, as regras de seleção permitem ambas transições entre estados excitados e o estado fundamental, proibindo transições entre estados de mesmo ℓ . As transições permitidas estão mostradas na Fig.(??).

No caso de transições entre um dupletto p e um dupletto d , temos a formação de um multipletto de linhas. Como na aproximação dipolar $\Delta j = 0, \pm 1$

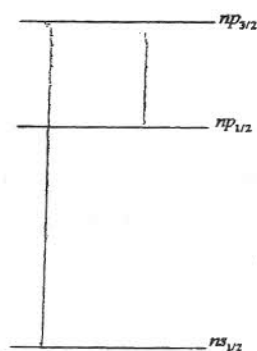


Figura 5.1:

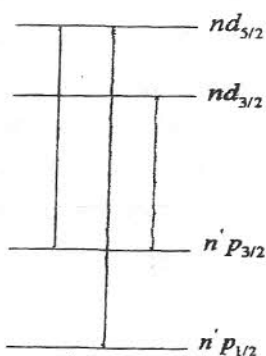


Figura 5.2:

nem todas as transições de multipletos são permitidas. Desta forma, ao considerarmos transições de $(p_{1/2}, p_{3/2})$ para $(d_{3/2}, d_{5/2})$, somente três linhas serão observadas, como podemos notar na Fig.(??).

No caso das transições $s \rightarrow p$ do duplete considerado acima, ao realizarmos a integração para cálculo do elemento de matriz, a parte radical é a mesma enquanto que a parte angular fornecerá diferentes valores. Realizando a integração da parte angular (veja problema nº 1) é possível mostrar de uma forma bastante simples que a taxa de transição entre vários estados de estrutura fina obedecem a seguinte regra de proporcionalidade:

5.3. AS REGRAS DE SELEÇÃO QUANDO A ESTRUTURA MAIS PRECISA DO ÁTOMO

transições <i>sp</i>	$\frac{s_{1/2} \rightarrow p_{3/2}}{s_{1/2} \rightarrow p_{1/2}} = 2$
transição <i>pd</i>	$\frac{p_{3/2} \rightarrow d_{5/2}}{p_{3/2} \rightarrow d_{3/2}} = 9$
	$\frac{p_{3/2} \rightarrow d_{3/2}}{p_{1/2} \rightarrow d_{3/2}} = 1$
	$\frac{p_{3/2} \rightarrow d_{5/2}}{p_{1/2} \rightarrow d_{3/2}} = 5$
transição <i>df</i>	$\frac{d_{5/2} \rightarrow f_{7/2}}{d_{5/2} \rightarrow f_{5/2}} = 20$
	$\frac{d_{5/2} \rightarrow f_{5/2}}{d_{3/2} \rightarrow f_{5/2}} = 1$
	$\frac{d_{5/2} \rightarrow f_{7/2}}{d_{3/2} \rightarrow f_{5/2}} = 14.$

Estas proporções também revelam as proporções entre as intensidades espectrais.

Ao submetermos a estrutura fina a um campo magnético estático, como vimos haverá separação das linhas espectrais nos vários possíveis m_j de cada estado.

No caso de campos magnéticos intensos (efeito Zeeman normal), o campo separa evidentemente as várias componentes m_ℓ e portanto, a regra de seleção,

$$\Delta m_\ell = 0, \pm 1, \quad (5.102)$$

continua válida, (a excitação neste caso dependerá do tipo de polarização utilizado enquanto o decaimento espontâneo ocorrerá em todas possibilidades. Como para cada estado há agora três possibilidades de transição, a estrutura espectral originada é denominada de **triplete de Lorentz**. Como exemplo ilustramos na Fig.(??) o caso da transição $p \rightarrow d$ na presença de campo forte.

Os vários grupos de linhas formam o triplete de Lorentz. No caso da presença de um campo magnético, a direção do campo é naturalmente a direção de quantização e as várias possibilidades de excitação de acordo com a polarização da luz deverão ser analisados com respeito à esta direção.

No caso de **campos moderados** (Efeito Zeeman anômalo) na presença de campo os estados abrirão nos vários m_j , ainda permanecendo a regra de seleção $\Delta \ell = \pm 1$, e como a variação de momento angular na direção de quantização é dada por m_j , a regra de seleção dipolar elétrica fica agora,

$$\Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (5.103)$$

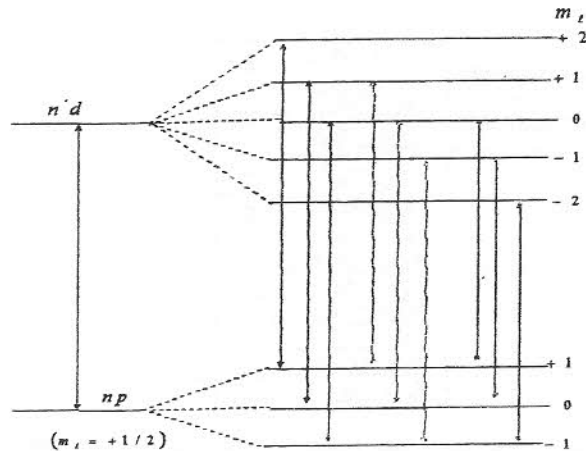


Figura 5.3:

As transições permitidas no caso $s \rightarrow p$ estão qualitativamente mostradas na Fig.(??)

No caso de estarmos considerando os estados da estrutura hiperfina, os estados agora apresentarem um ℓ e um j bem definidos, também apresentarão um spin total F , e componentes magnéticas m_F .

Desta forma as regras de seleção para ℓ e j continuam sendo as definidas pelas Eqs.(5.100) e (5.101). Em adição, pode-se mostrar que na transição dipolar elétrica, o elemento de matriz já não é nulo para $\Delta F = 0, \pm 1$, com a adição que transições $F = 0 \rightarrow F' = 0$ não são permitidas. Notemos que agora transições envolvendo mesmo j porém diferentes F passam à ser permitidas embora normalmente fracas e na região de microondas.

Para o caso da estrutura hiperfina dos estados $s_{1/2}, p_{1/2}$ e $p_{3/2}$ no caso de átomos de hidrogênio ($I = \frac{1}{2}$) estão ilustrados na Fig.(??).

No caso de estrutura hiperfina mais campo magnético, as regras de seleção continuarão as mesmas para ℓ, j e F e como agora a componente é que representa o momento magnético na direção de quantização, as regras de seleção $\Delta m_F = 0, \pm 1$ de acordo com a polarização da luz serão válidas para m_F . Assim,

5.3. AS REGRAS DE SELEÇÃO QUANDO A ESTRUTURA MAIS PRECISA DO ÁTOMO

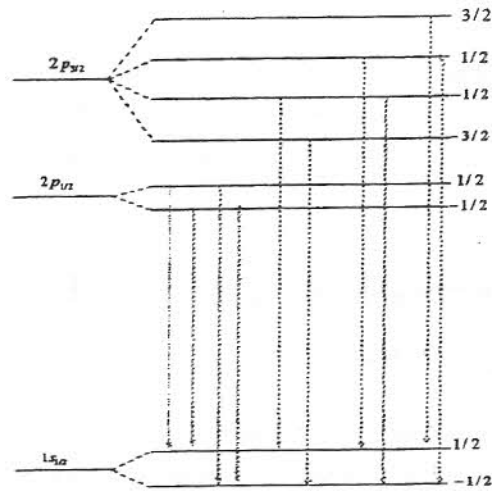


Figura 5.4: As transições de dipolo elétrico entre os níveis $n = 2$ e $n = 1$ do hidrogênio, em um campo magnético fraco, resultam em quatro linhas da transição $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ e seis linhas da transição $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$.

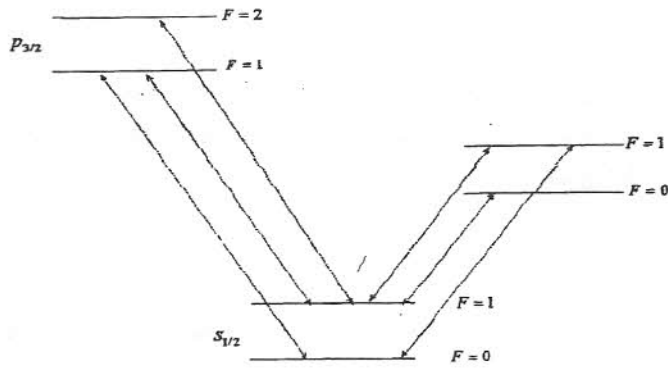


Figura 5.5: As transições permitidas segundo as regras de seleção estão mostradas nos diagramas

“As transições dipolares elétricas na estrutura hiperfina ocorrem quando: $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$, $\Delta F = 0, \pm 1$ (exceto $F = 0, F' = 0$) e $\Delta m_F = 0, \pm 1$ de acordo com o estado de polarização da luz.”

5.4 Linhas Espectrais e Tempo de Vida de Estados Excitados

Voltemos a considerar os dois estados genéricos $|a\rangle$ e $|b\rangle$, que como vimos anteriormente apresenta uma intensidade de transição proporcional à $|\mathbf{r}_{ba}|^2$. Imaginemos que tenhamos um determinado estado $|a\rangle$ e vários possíveis estados excitados $|k\rangle$. Ao analisarmos todas as possíveis transições $|a\rangle \rightarrow |k\rangle$, observemos a existência de uma variação de intensidades relativas entre as várias transições. Esta intensidade relativa existente entre este determinado grupo de transições, depende grandemente de $|\mathbf{r}_{ba}|^2$. Desta forma, é comum definirmos a quantidade,

$$f_{ka} = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} |\mathbf{r}_{ba}|^2, \quad (5.104)$$

como sendo a força do oscilador para a transição em questão. Como $\omega_{ka} = \frac{(E_k - E_a)}{\hbar}$ para $f_{ka} > 0$ temos a absorção e para $f_{ka} < 0$ a emissão.

A força do oscilador definida acima obedece a chamada **regra da soma de Thomas, Deiche e Kuhn**,

$$\sum_k f_{ka} = 1, \quad (5.105)$$

onde a soma é realizada incluindo todos os estados (mesmo o contínuo deverá ser incluído).

Em termos da força do oscilador, a taxa de emissão espontânea na aproximação de dipolo elétrico é dada por,

$$\begin{aligned} W_{ab}^S &= \frac{4}{3} \frac{\omega_{ab}^3}{c^2} \alpha \frac{3c}{2m\omega_{ab}} f_{ka}, \\ W_{ab}^S &= \frac{2\omega_{ab}^3 \hbar}{mc^2} \alpha f_{ka}. \end{aligned} \quad (5.106)$$

5.4. LINHAS ESPECTRAIS E TEMPO DE VIDA DE ESTADOS EXCITADOS 111

Nível inicial	Nível final	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$\sum_{n=5}^{\infty}$	contínuo
1s	np	—	0.416	0.079	0.029	0.041	0.435
2s	np	—	—	0.435	0.103	0.111	0.351
2p	ns	0.139	—	0.014	0.003	0.003	0.008
2p	nd	—	—	0.696	0.122	0.109	0.183

Tabela 5.1: Valores calculados para a força do oscilador para estados hidrogenóides

É muitas vezes conveniente definir a força média do oscilador entre estados hidrogenóides (n, ℓ) , (n', ℓ') levando-se em conta a média das transições envolvendo diferentes números quânticos magnéticos m, m' . Assim,

$$\bar{f}_{n,\ell,n',\ell'} = \frac{1}{2\ell + 1} \sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} \sum_{m=-\ell}^{\ell} f_{n,\ell,m,n',\ell',m'}. \quad (5.107)$$

Alguns dos valores calculados de \bar{f} para estados hidrogenóides estão mostrados na Tabela(5.4) e uma extensiva lista pode ser encontrada no livro de Bethe e Salpeter.

Para átomos hidrogenóides a força do oscilador diminui à medida que n do estados superior aumenta. Isto faz com que a taxa W_{ab}^S também diminua com n . Imaginemos uma determinada amostra que apresenta $N(t)$ átomos num determinado estado $|b\rangle$ no instante de observação t . Todos os possíveis decaimentos espontâneos de $|b\rangle$ para todos estados $|k\rangle$ contribuem para a variação temporal do número de átomos $N(t)$. Sendo W_{ab}^S a taxa de decaimento espontâneo $|b\rangle \rightarrow |k\rangle$, a variação do número de átomos $N(t)$ em $|b\rangle$, será,

$$\frac{dN(t)}{dt} = -N(t) \sum_k W_{kb}^S, \quad (5.108)$$

e se chamarmos $\sum_k W_{kb}^S = \tau^{-1}$, determinamos que,

$$N(t) = N(t = 0)e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (5.109)$$

onde τ é o denominado **tempo de meia vida** ou simplesmente **tempo de vida** do estado $|b\rangle$. Para átomos hidrogenóides a soma acima pode ser realizada para um núcleo de número atômico Z arbitrários, e pode-se mostrar

que,

$$\tau(Z) = \frac{\tau(Z=1)}{Z^4}. \quad (5.110)$$

Portanto, conforme a Eq.(5.110), o tempo de vida dos estados escala com Z ; há uma grande diminuição do tempo de vida dos estados quanto maior é o número de prótons no núcleo. Este resultado é razoável, dado o fato que quanto maior a carga mais ligado é o estado fundamental e, portanto, maior a tendência em decair para estados de mais baixa energia. Os estados com tempo de vida longos, principalmente por apresentarem decaimento proibido por dipolo, são ditos **metaestáveis**. Um exemplo de estado metaestável é o estado $2s$ do hidrogênio que normalmente decai à $1s$ com um tempo de vida da ordem de $\frac{1}{7}$ sec.

Devido ao fato dos estado não serem perfeitamente estáveis, vivendo em média por um tempo , o princípio da incerteza de Heisenberg requer que o estado esteja localizados dentro de um determinado estado de energia. Isto faz com que ao investigarmos a transição de um estado $b \rightarrow a$ e vice-versa haja uma probabilidade finita de observação da transição quando nos encontramos num intervalo espectral $\frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_b}$ ao redor de $\frac{E_b - E_a}{\hbar}$. Isto equivale a dizer que a absorção ou emissão de fótons durante uma transição eletrônica ocorre num intervalo de energia gerando uma **linha de absorção ou emissão** com largura e forma.

Imaginemos a transição $b \rightarrow a$, onde por simplicidade tomaremos a como sendo o estado fundamental e que portanto é estável ($\frac{1}{\tau_a} \rightarrow 0$). Lembrando as equações utilizadas no início deste Capítulo, temos que,

$$\dot{C}_a(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \langle a | H'(t) | k \rangle C_k e^{i\omega_{ak}t}, \quad (5.111)$$

onde $H' = -\frac{i\hbar e}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla$ para o caso onde o potencial vetor apresenta $N = 0$ fótons no campo de radiação e somente a parte correspondente a emissão de radiação é mantida. Ao contrário do que vimos no início deste capítulo, C_a terá uma dependência explícita em ω .

Vamos utilizar a série de C_a , mantendo somente o estado b ,

$$\dot{C}_a(\omega, t) = -\frac{e}{m} A_0(\omega) \overline{M}_{ab}^\lambda(\omega) e^{i(\omega - \omega_{ba})t - i\delta} C_b(t), \quad (5.112)$$

5.4. LINHAS ESPECTRAIS E TEMPO DE VIDA DE ESTADOS EXCITADOS 113

onde $\overline{M}_{ab}^\lambda$ já corresponde ao elemento de matriz feito a média angular como discutida anteriormente ao considerarmos o acoplamento com os possíveis modos do campo de radiação, (δ representa uma fase)

$$A_0(\omega) = \left(\frac{2\pi e^2 \hbar}{\omega V} \right)^{1/2}. \quad (5.113)$$

Anteriormente resolvemos a equação diferencial acima tomando-se $C_b(t) \sim 1$. Agora, é mais apropriado tomarmos,

$$\begin{aligned} C_b(t) &= 1 & t < 0, \\ C_b(t) &= e^{-\frac{t}{2\tau}} & t \geq 0. \end{aligned} \quad (5.114)$$

Com esta aproximação integramos a Eq.(5.101) para obter,

$$C_a(\omega, t) = -\frac{e}{m} A_0(\omega) \overline{M}_{ab}^\lambda(\omega) e^{-i\delta} \int_0^t e^{i(\omega - \omega_{ba})t' - \frac{t'}{2\tau}} dt'. \quad (5.115)$$

Portanto,

$$C_a(\omega, t) = -\frac{e}{m} A_0(\omega) \overline{M}_{ab}^\lambda(\omega) e^{-i\delta} \frac{e^{i(\omega - \omega_{ba})t} e^{-\frac{t}{2\tau}} - 1}{i(\omega - \omega_{ba}) - \frac{1}{2\tau}}. \quad (5.116)$$

A probabilidade que a transição tenha ocorrido num determinado instante t é exatamente $|C_a(t)|^2$, que fornece uma expressão oscilatória amortecida. No limite de $t \gg \tau$, a probabilidade do decaimento ter ocorrido será proporcional à,

$$\left(\frac{1}{i(\omega - \omega_{ba}) - \frac{1}{2\tau}} \right)^2 = \frac{1}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \frac{1}{4\tau^2}}, \quad (5.117)$$

mostrando que mais provavelmente a radiação será emitida ao redor de $\omega = \omega_{ba}$ e esta probabilidade decresce à metade de seu valor máximo quando $\omega = \omega_{ba} \pm \frac{1}{2\tau}$. Chamamos $\Gamma = \frac{1}{\tau}$, temos que Γ representa a meia largura de transição, ou seja, Γ é a largura de linha de transição. A linha de emissão pode ser corretamente calculada fornecendo,

$$P(\omega) = P_0 \frac{\frac{\Gamma^2}{4}}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}, \quad (5.118)$$

onde P_0 é uma constante.

No caso de transições envolvendo dois estados quaisquer é possível mostrar que a largura da linha espectral durante a emissão é,

$$\Gamma = \frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_b}. \quad (5.119)$$

Como de um modo geral o átomo não está isolado, existem vários mecanismos como colisões, alargamentos Doppler, etc que promovem alteração na linha espectral. No caso de alargamento por colisão, por processo não radiativo,

$$\frac{dN_b}{dt} = -\frac{N}{\tau} - kN, \quad (5.120)$$

onde k é o número de colisões por unidade de tempo que remove átomos do estado b e populando o estado a . Da Eq.(5.120) obtemos a largura total da linha,

$$\Gamma_{total} = \frac{1}{\tau} + k. \quad (5.121)$$

Para obtermos efeitos de colisões em linhas espectrais, normalmente alteramos a pressão do gás e analisamos a alteração.

Capítulo 6

Átomos de Múltiplos Elétrons

Nesta parte de nosso curso, começaremos a tratar o problema de átomos e íons que apresentam mais do que um elétrons na nuvem de carga ao redor do núcleo. Neste caso, as consequências do princípio de exclusão de Pauli são determinantes na obtenção das propriedades básicas do sistema. Vamos iniciar nosso tratamento com o sistema mais simples que podemos ter que é o átomos de dois elétrons, em seguida passaremos a descrever sistemas mais complexos.

6.1 Aproximação do Campo Central

6.1.1 Considerações Gerais

Vamos iniciar nosso estudo considerando um caso simplificado consistindo de um núcleo de massa M e carga Z com dois elétrons de massa m . Considerando um núcleo bastante massivo, de modo que $\frac{m}{M} \ll 1$ teremos um núcleo praticamente estático. Denominando por \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 as coordenadas relativas dos elétrons com respeito ao núcleo, e μ a massa reduzida, a equação de onda é,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (6.1)$$

onde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, conforme indicado na Fig.(6.1).

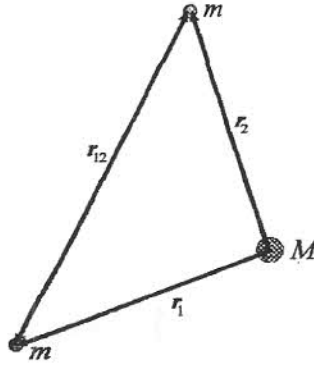


Figura 6.1: Coordenadas relativas r_1 e r_2 dos elétrons de massa m com relação ao núcleo de massa M .

A equação anterior é invariante com respeito à mudança de coordenadas, de modo que a função $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ deve ser autofunção do operador de permutação P ,

$$P\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (6.2)$$

Assim,

$$P\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \quad (6.3)$$

e aplicando novamente o operador P temos,

$$P^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (6.4)$$

ou seja,

$$\lambda \equiv 1, \lambda = \pm 1. \quad (6.5)$$

Isto mostra que,

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \quad (6.6)$$

As funções de onda com $\lambda = +1$, isto é, $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ são chamadas de **espacialmente simétricas**. Para as funções com $\lambda = -1$, isto é, $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ são chamadas de **espacialmente anti-simétricas**.

Os estados descritos por funções espacialmente simétricas são denominados de **estados para**. Já os estados correspondentes à função espacialmente anti-simétrica são denominados de **estados ortho**. Denotaremos de $\psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ as funções *para* e $\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ as funções *ortho*.

Neste ponto é conveniente discutirmos um pouco sobre a função que descreve o spin eletrônico. Apesar de que no caso de átomos monoelétrônicos, a existência de spin leva somente à leves alterações denominadas de estruturas finas e hiperfinas, no caso de átomos de dois elétrons a presença do spin eletrônico é mais marcante, influenciando consideravelmente o espectro atômico, mesmo em sua estrutura mais grossa. Isto ocorre devido ao fato que o **princípio de exclusão de Pauli** exige que a função de onda total de um sistema de férmions seja anti-simétrica com relação à troca de coordenadas.

Para o sistema de dois elétrons em questão, a função de onda total é escrita como o produto da função espacial pela parte de spin, devido ao fato que o Hamiltoniano que descreve o sistema não apresenta dependência com spin (em primeira aproximação). Assim, a função de onda para o átomo de dois elétrons é,

$$\Psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{1,2}. \quad (6.7)$$

A função espacial é a solução da equação de onda apresentada anteriormente, enquanto a parte de spin advém da composição de dois spins $s = \frac{1}{2}\hbar$.

Começemos recordando que um particular spin $1/2$ é representado por um spinor $\chi_{1/2, m_s}$, onde m_s representa a projeção z do spin $\pm 1/2$. Ao colocarmos no sistema duas partículas de spin $1/2$, as regras convencionais de soma de momento angular nos permite estabelecer que o sistema apresentará dois possíveis valores para o spin total do sistema,

$$s = 1 \quad \text{e} \quad s = 0. \quad (6.8)$$

Chamando de α e β os dois possíveis estados de spin para cada partícula temos que o estado $s = 1$ é composto de três estados $s_z = 1, 0, -1$. O estado $s = 1, s_z = 1$ só pode ser formado pelas duas partículas no estado $1/2$, de modo que sua função de onda de spin será,

$$\chi_{1,1} = \alpha(1)\alpha(2). \quad (6.9)$$

Da mesma forma o estado $s = 1, s_z = -1$ só pode ser formado pelos estados $-1/2$ das partículas. Assim,

$$\chi_{1,-1} = \beta(1)\beta(2). \quad (6.10)$$

Ambos os estados acima são simétricos, e o terceiro estado $\chi_{1,0}$, que deverá ser composto por uma partícula no estado $+1/2$ e outro em $-1/2$, a função de onda de spin é uma composição simétrica dessas possibilidades, ou seja,

$$\chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]. \quad (6.11)$$

Já o outro estado $s = 0$ também deverá ser composto de combinações do tipo $\alpha\beta$, e devendo ser ortogonal aos estados acima,

$$\chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (6.12)$$

sendo um estado de spin anti-simétrico com respeito a troca de partículas. Com isto a função de onda de spin para um sistema de dois elétrons é dada por,

$$s = 1 \begin{cases} m_s = 1 & \chi_{1,1} = \alpha(1)\alpha(2) \\ m_s = 0 & \chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ m_s = -1 & \chi_{1,-1} = \beta(1)\beta(2), \end{cases} \quad (6.13)$$

e

$$s = 0 \begin{cases} m_s = 0 & \chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \end{cases} \quad (6.14)$$

A função de onda simétrica representada pelos estados $\chi_{1,1}$, $\chi_{1,0}$ e $\chi_{1,-1}$ é denominada de **Tripleto**, enquanto o estado anti-simétrico representado por $\chi_{0,0}$ é denominado de **Singlete**.

A simetria e anti-simetria da função de onda de spin tem um papel muito importante na determinação da função de onda espacial, devido ao princípio de exclusão de Pauli que estabelece que "a função de onda total de um sistema de elétrons deve ser anti-simétrica". Desta forma se o estado de spin for um singlete, a parte espacial da função de onda deverá ser simétrica, por outro lado se o estado de spin for um tripleto a parte espacial da função de onda deverá ser anti-simétrica. Assim, temos que:

- Estados *para*, sempre são singletos,

$$\Psi = \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_{0,0}. \quad (6.15)$$

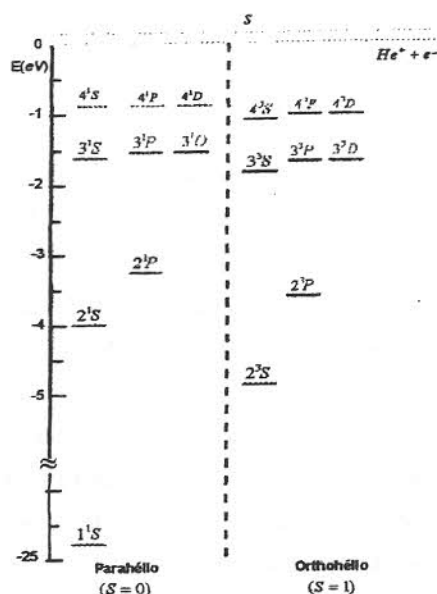


Figura 6.2: Níveis de energias do átomo de Hélio.

- Estados *ortho*, sempre são tripletos,

$$\Psi = \psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{1, m_s} \quad (6.16)$$

Este acoplamento entre spin eletrônico e dependência espacial introduzidas pelo princípio de exclusão de Pauli muda completamente a distribuição de cargas ao redor do núcleo, fazendo com que diferentes estados de spin apresentem consideráveis diferenças de energia. As transições entre estados *ortho* e *para* são proibidas por dipolo elétrico, pois necessitam de mudança de spin.

A existência destes dois estados cria dois sistemas de níveis praticamente independentes, que geram o *parahélio* e *orthohélio*. Apesar de advirem do mesmo átomo (Hélio), espectroscopistas por muito tempo acharam que existia dois tipos de Hélio.

A nomenclatura de estados para o átomo de dois elétrons é bastante semelhante ao caso dos hidrogenoídes, com o devido cuidado que agora sempre tratamos com a quantidade total de momento angular e spin. A notação

para os estados continua sendo,

$$^{2s+1}\mathbf{L} \quad (6.17)$$

onde $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ é o momento angular total que tem como autovalor $\ell(\ell+1)\hbar$ e $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ é o spin total com autovalores $s(s+1)\hbar$. Para cada valor de \mathbf{L} uma letra é associada ao estado: $s(\ell=0)$, $p(\ell=1)$, $d(\ell=2)$, $f(\ell=3)$ Seguindo esta notação estamos mostrando na Fig.(6.2), como exemplo, os estados do Hélio, separando os estados *para* e *ortho* por conveniência. É claro que neste nível estamos considerando apenas a aproximação de campo central. Ao considerarmos outras interações, uma estrutura mais fina de estados deverá ser sobreposta a Fig.(6.2): Esta figura somente apresenta os chamados estados discretos do Hélio. Na verdade ao produzirmos a primeira ionização do Hélio, ainda ficamos com um elétron preso ao núcleo que apresenta também níveis discretos, desta vez, sobreposto a um contínuo de estados do elétron que ionizou-se. Assim, na Fig.(6.2) a origem em $E = 0$ foi escolhida como sendo o ponto onde He^+ e e^- são independentes. Se quisermos ser mais precisos, deveremos escolher como origem das escalas, o ponto onde He^{++} , e^- , e^- são independentes. Quando isto é feito, vemos que os estados discretos do Hélio agem entre -79 eV e -54.4 eV (denominados de verdadeiramente discretos). Assim, devemos entender este diagrama de níveis (dado anteriormente) como correspondendo aos estados do Hélio onde descontamos a energia do estado fundamental do sistema hidrogenóide He^+ .

6.2 O Modelo das Partículas Independentes

Como primeiro modelo no cálculo do espectro do átomo de dois elétrons, vamos considerar o chamado modelo das partículas independentes. Apesar de um modelo bastante simplificado os fatores mais importantes estarão presente nele. Consideremos nosso Hamiltoniano como composto de duas partes hidrogenóides independentes, e a adição da repulsão elétron-elétron, que será tratada como uma perturbação, à parte dependente,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2}, \quad (6.18)$$

$$H' = \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (6.19)$$

Como as coordenadas \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 estão completamente desacopladas em H_0 , as autofunções de H_0 serão simplesmente o produto de funções hidrogenóides em \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . Porém devido a existência do spin e do princípio de exclusão de Pauli, o produto de funções deverão estar simetrizado ou anti-simetrizado dependendo do estado de spin em questão. Assim, a parte espacial da função será,

$$\Psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_2)]. \quad (6.20)$$

A energia em ordem zero será dada por,

$$E_{n_1, n_2}^{(0)} = E_{n_1}^0 + E_{n_2}^0, \quad (6.21)$$

havendo portanto, uma degenerescência que é normalmente referida como **degenerescência de "exchange"**. Tanto a função *ortho* como a função *para* apresentam a mesma energia. Esta degenerescência será removida ao considerarmos a repulsão elétron-elétron.

Para o estado fundamental, $n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0$ e $n_2 = 1, l_2 = 0, m_2 = 0$, a função de onda anti-simétrica produz uma função nula o que está de acordo com o princípio de exclusão de Pauli que neste caso exigirá que os spins sejam opostos (singlete) e que portanto a função de onda do estado fundamental deve necessariamente ser espacialmente simétrica.

Desta forma para o estado fundamental do Hélio, temos que,

$$\begin{aligned} \Psi^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2), \\ &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z}{a_0}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}, \end{aligned} \quad (6.22)$$

e a energia,

$$E_0^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{a_0}, \quad (6.23)$$

que com $Z = 2$, temos, $E_0^{(0)} = -108.8 \text{ eV}$ prevendo uma energia de ionização de -54.4 eV para o primeiro elétron. A observação experimental mostra que $E_0^{(exp.)} = 79 \text{ eV}$ e que a energia de ionização do primeiro elétron é 24.6 eV . Assim, como era esperado, o efeito de não considerarmos a repulsão eletrônica é de obtermos energias consideravelmente baixas para o estado

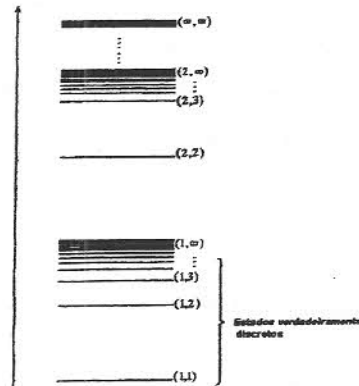


Figura 6.3:

fundamental e para a energia de ionização. As energias dadas por $E_{n_1, n_2}^{(0)} = E_{n_1}^0 + E_{n_2}^0$, fornecem um sistema de níveis com regiões de níveis discretos (que chamaremos de verdadeiramente discretos), regiões de níveis discretos convivendo com o contínuo e regiões completamente de estados do contínuo. Os estados verdadeiramente discretos são aqueles onde um dos elétrons está no estado fundamental $n_1 = 1$ e $n_2 = 2$ variando de 1 a ∞ . Todos os estados com $n_1 = 2$ e $n_2 = 2$ até ∞ apresentam energia acima daquele estado onde um elétron tem $n_1 = 1$ e o outro $n_1 = \infty$ representando o contínuo. Este esquema de níveis está representado na Fig.(6.3).

Os estados verdadeiramente discretos apresentam energias,

$$E_{1,n}^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(1 + \frac{1}{n^2} \right), \quad n \geq 2 \quad (6.24)$$

e são degeneradas em ℓ e m_ℓ .

Ao aproximarmos as energias desta aproximação (onde a repulsão eletrônica é desprezada) com os valores experimentais, obtemos uma péssima concordância que pode ser consideravelmente melhorada se levarmos em conta o fato que a presença de um dos elétrons tem o **efeito de blindagem** de carga nuclear, quando esta vista pelo outro elétron. O efeito de blindagem pode ser introduzido se substituirmos o valor da carga nuclear por um valor efetivo Z_{eff} , de modo que,

$$Z_{eff} = Z - B, \quad (6.25)$$

onde a constante de blindagem B é variável e pequena quando tratamos de estados $(1, n)$ com n pequeno, pois, neste caso ambos elétrons estão próximos do núcleo e o efeito de blindagem é menor. À medida que aumentamos o número quântico principal do segundo elétrons, obtemos uma situação onde um elétron está bem próximo do núcleo e o outro mais afastado. Nesta situação a blindagem é mais eficiente e a constante B aproxima-se cada vez mais da unidade. Para n grande as energias seriam, nesta aproximação,

$$E_{1,n}^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} + \frac{1}{2} \frac{(Z-1)e^2}{a_0 n^2}. \quad (6.26)$$

Uma última observação que queremos fazer, diz respeito à introdução da repulsão elétron-elétron nos estados verdadeiramente discretos. Os estados *para* (função espacial simétrica) apresentam grande superposição espacial dos elétrons e, portanto, a repulsão eletrônica tem um papel mais importante do que para os estados *ortho* (função espacial anti-simétrica) onde a superposição espacial dos elétrons é mínima. Por esta razão é que os estados *ortho* normalmente apresentam energias mais baixas.

6.2.1 A Função de Onda para o Estado Fundamental

Após estas várias considerações gerais, vamos calcular de maneira aproximativa o estado fundamental para um átomo de dois elétrons. Em aproximação de ordem zero, sabemos que,

$$\Psi_0^{(0)} = \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{0,0}, \quad (6.27)$$

onde $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$, e

$$E_0^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{a_0}. \quad (6.28)$$

Usando teoria de perturbação e tratando a repulsão eletrônica como perturbação, temos que a correção em primeira ordem para a energia é dada por,

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle \\ &= \int_0^\infty |\Psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\Psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (6.29)$$

que fisicamente representa a energia de interação entre as duas nuvens eletrônicas dos estados s de cada elétron. Usando a forma explícita das funções, a Eq.(6.29) fica,

$$E_0^{(1)} = \frac{1}{\pi^2} \frac{Z^6 e^2}{a_0^6} \int e^{-\frac{2Z(r_1+r_2)}{a_0}} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \quad (6.30)$$

Antes vamos expandir o termo em polinômios de Legendre, assim,

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{r_s} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^{\ell} P_{\ell}(\cos \theta), \quad (6.31)$$

sendo θ é o ângulo entre \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , de modo que,

$$\cos \theta = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2), \quad (6.32)$$

onde (θ_i, ϕ_i) são as coordenadas angulares para cada vetor \mathbf{r}_i . Também, $r_{>}$ ($r_{<}$) é maior (menor) valor entre r_1 e r_2 . Se utilizarmos agora o **teorema da adição** para harmônicos esféricos (ver, por exemplo, G. Arfken - *Mathematical Methods for Physicists*, Cap. 12),

$$P_{\ell}(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2\ell + 1} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell m}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell m}(\theta_2, \phi_2), \quad (6.33)$$

teremos que,

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{4\pi}{(2\ell + 1)} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^{\ell} Y_{\ell m}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell m}(\theta_2, \phi_2). \quad (6.34)$$

Introduzindo este termo na Eq.(6.30), junto com o fato que $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$, encontramos,

$$E_0^{(1)} = \frac{Z^6 e^2}{\pi^2 a_0^6} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{(4\pi)^2}{(2\ell + 1)} \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-\frac{2Z(r_1+r_2)}{a_0}} \frac{(r_{<})^{\ell}}{(r_{>})^{\ell+1}} \times \\ \int d\Omega_1 Y_{00} Y_{\ell m}^*(\theta_1, \phi_1) \int d\Omega_2 Y_{00}^* Y_{\ell m}(\theta_2, \phi_2), \quad (6.35)$$

e usando a ortogonalidade entre os harmônicos esféricos, teremos $\delta_{\ell 0} \delta_{m 0}$

$$E_0^{(1)} = \frac{Z^6 e^2 (4\pi)^2}{\pi^2 a_0^6} \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-\frac{2Z(r_1+r_2)}{a_0}} \frac{1}{r_{>}}, \\ = \frac{16Z^6 e^2}{a_0^6} \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}} \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}} + \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 e^{-\frac{2Zr_2}{a_0}} \right] \quad (6.36)$$

Sistema	$E_0(eV)$	$E_0^{\text{exp.}}(eV)$	Desvio Relativo
H^-	-10.2	-14.4	29.2%
He	-74.8	-79	5.12%
Li^+	-193.8	-198	2.12%
Be^{+2}	-367.2	-371.6	1.18%
C^{+4}	-877.2	-881.6	1.17%

Tabela 6.1: Cálculo da energia do estado fundamental para o sistema de dois elétrons comparados com os valores medidos experimentalmente.

e finalmente,

$$E_0^{(1)} = \frac{5 Ze^2}{8 a_0}. \quad (6.37)$$

Adicionando essa energia (correção) de primeira ordem à $E_0^{(0)}$, temos que,

$$\begin{aligned} E_0 &\cong E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -\frac{Z^2 e^2}{a_0} + \frac{5 Ze^2}{8 a_0}, \\ E_0 &\cong Z \left(\frac{5}{8} - Z \right) \frac{e^2}{a_0}. \end{aligned} \quad (6.38)$$

Para $Z = 2$, $\frac{e^2}{a_0} = 27.2 \text{ eV}$ temos,

$$E_0 \cong -74.8 \text{ eV}, \quad (6.39)$$

não muito distante dos -79 eV obtidos experimentalmente, mas ainda com um desvio muito grande. O cálculo pode ser aplicado para outro sistema de 2 elétrons como mostrado na Tabela (6.2.1).

Como podemos observar na Tabela (1), quando maior é Z nuclear mais próximo da realidade o cálculo acima se encontra.

Esta aproximação perturbativa, embora tenha sido historicamente a primeira utilizada no cálculo do estado fundamental do Hélio e outros sistemas, ela não é a única. Uma maneira alternativa é o uso do **Método Variacional de Rayleigh-Ritz**, que passaremos agora a demonstrar.

Como vimos, dado o funcional,

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \quad (6.40)$$

mostramos que,

$$E[\phi] \geq E_0. \quad (6.41)$$

Assim, usando este princípio, podemos utilizar uma função “chute” que contenha um parâmetro que nos permita minimizar o funcional com respeito a este parâmetro aproximando-se o melhor possível do estado fundamental. Assim, utilizando a discussão anterior a respeito da blindagem nuclear como um parâmetro ajustável, e usando uma função “chute” da forma,

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{Z_{eff}^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z_{eff}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}{a_0}}, \quad (6.42)$$

que corresponde a função de ordem zero com a alteração de que a carga nuclear é agora um parâmetro ajustável. Com isto,

$$E[\phi] = \langle \phi | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} | \phi \rangle. \quad (6.43)$$

Usando o Teorema do Virial, encontramos,

$$\langle \phi | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 | \phi \rangle = \frac{1}{2} \frac{Z_{eff}^3 e^2}{a_0}. \quad (6.44)$$

De resultados anteriores (Capítulo 4) temos,

$$\langle \phi | \frac{1}{r_i} | \phi \rangle = Z_{eff} a_0, \quad (6.45)$$

e finalmente usando o resultado que obtivemos quando utilizamos o método perturbativo,

$$\langle \phi | \frac{1}{r_1 - r_2} | \phi \rangle = \frac{5}{8} Z_{eff} \frac{e^2}{a_0}, \quad (6.46)$$

temos que,

$$E[\phi] = \frac{Z_{eff}^3 e^2}{a_0} - 2Z_{eff} Z \frac{e^2}{a_0} + \frac{5}{8} Z_{eff} \frac{e^2}{a_0}. \quad (6.47)$$

Minimizando $E[\phi]$ com respeito à Z_{eff} ,

$$\frac{dE[\phi]}{dZ_{eff}} = 2Z_{eff} - 2Z + \frac{5}{8} = 0, \quad (6.48)$$

de onde tiramos,

$$Z_{eff} = Z - \frac{5}{16}. \quad (6.49)$$

Sistema	$E_0(eV)$	$E_0^{\text{exp.}}(eV)$	Desvio Relativo
H^-	-12.9	-14.4	10.4%
He	-77.8	-79	1.8%
Li^+	-196.4	-198	0.8%
Be^{+2}	-370	-371.6	0.4%
C^{+4}	-880	-881.6	0.2%

Tabela 6.2: Cálculo da energia do estado fundamental por meio do Método Variacional de Rayleigh-Ritz para o sistema de dois elétrons comparados com os valores medidos experimentalmente.

Mostrando que o valor otimizado da carga nuclear blindada fornece uma constante de blindagem $B = 5$ para o estado fundamental. Utilizando este valor de $Z_{\text{eff.}}$, voltamos à $E[\phi]$, e obtemos,

$$E[\phi] \cong E[Z_{\text{eff.}}] = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0}. \quad (6.50)$$

Na Tabela (6.2.1) mostramos o valor de E_0 para vários sistemas de interesse, calculado a partir do método variacional acima descrito.

Os resultados mostrados indicam que com o método variacional obtemos valores para o estado fundamental com desvios relativos menores do que o método perturbativo puro e simples, mostrando a necessidade real de levarmos em conta a blindagem nuclear.

A utilização de funções tipo "chutes" mais elaboradas permitem a utilização do método variacional para a obtenção de resultados bastante precisos quando comparado com valores medidos.

6.2.2 Estados Excitados dos Níveis Verdadeiramente Discretos

A energia dos estados excitados podem ser obtidas através da utilização da teoria de perturbação usando-se como função de ordem zero, as funções *ortho* e *para* hidrogenóides discutidas anteriormente. Como estes estados são completamente degenerados com l e m deveríamos, em princípio, utilizar

teoria de perturbação degenerada. No entanto ao utilizarmos a expansão de $\frac{1}{r_{12}}$ em harmônicos esféricos, vemos claramente que os elementos de matriz do tipo $\langle \psi_{\pm}^{(0)} | H' | \psi_{\pm}^{(0)} \rangle$ envolvendo diferentes valores de ℓ e m anulam-se. Portanto, a matriz já é diagonal e o procedimento é semelhante a utilização da teoria de perturbação não degenerada.

Como para os estados verdadeiramente discretos sempre um dos elétrons encontram-se em $1s$, as funções *ortho* e *para* são,

$$\Psi_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)], \quad (6.51)$$

que serão consideradas como funções de ordem zero para a teoria de perturbação.

Para estados espacialmente simétricos (*para*) e anti-simétricos (*ortho*) temos,

$$\begin{aligned} E_{nl\pm}^{(1)} &= \langle \Psi_{\pm}^{(0)} | \frac{e^2}{r_{12}} | \Psi_{\pm}^{(0)} \rangle, \\ &= e^2 \int |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2, \\ &\quad \pm e^2 \int \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (6.52)$$

A primeira integral denominada por \mathfrak{F} ,

$$\mathfrak{F} = e^2 \int |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (6.53)$$

representa a interação Coulombiana entre o elétron no estado s com elétrons no outro estado e portanto é normalmente denominada de **integral de Coulomb**. A outra integral,

$$\mathfrak{K} = e^2 \int \psi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2, \quad (6.54)$$

é denominada de **integral de "exchange"**.

Usando o fato que,

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = R_{nl}(\mathbf{r})Y_{lm}(\theta)\varphi, \quad (6.55)$$

e a expansão já vista para $\frac{1}{|r_1 - r_2|}$, obtemos,

$$\mathfrak{F} = e^2 \int_0^\infty d^3 r_2 r_2^2 R_{n\ell}^2(r_2) \int_0^\infty d^3 r_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \frac{1}{r_>}, \quad (6.56)$$

e

$$\mathfrak{K} = \frac{e^2}{2\ell + 1} \int_0^\infty d^3 r_2 r_2^2 R_{10}^2(r_2) R_{n\ell}^2(r_2) \int_0^\infty d^3 r_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) R_{n\ell}^2(r_1), \quad (6.57)$$

Assim, a correção em primeira ordem é escrita como,

$$E_{n\ell\pm}^{(1)} = \mathfrak{F}_{n\ell} + \mathfrak{K}_{n\ell}, \quad (6.58)$$

sendo dependente dos números quânticos n e ℓ e independentes de m , principalmente pelo fato de que a perturbação é esfericamente simétrica comutando com L_z . Portanto, as energias dos estados **verdadeiramente discretos**, em primeira ordem são,

$$E_{n\ell\pm} \cong -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + \mathfrak{F}_{n\ell} \pm \mathfrak{K}_{n\ell}. \quad (6.59)$$

Em primeiro, a contribuição $\mathfrak{F}_{n\ell}$ é sempre positiva à energia, pois, representa a repulsão Coulombiana. Como normalmente $\mathfrak{K}_{n\ell} > 0$, a expressão acima mostra que os estados *ortho* (-) apresentam energias mais baixa do que estados para (+) quando são considerados mesmos n e ℓ . Esta variação é introduzida pelo princípio de exclusão de Pauli. No estado *ortho* o spin é tripleto e sendo a distribuição espacial de carga anti-simétrica a tendência para tais estados é estarem espacialmente separados diminuindo o efeito da repulsão de Coulomb, e portanto as energias são mais baixas.

É importante notar que o sinal \pm da Eq.(6.59) é completamente devido ao spin dos elétrons, mesmo considerando o hamiltiniao de potencial central completamente independente do spin.

Se observarmos que os estados de spin no presente caso são $s = 1$ e $s = 0$, e lembrando que,

$$\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 = \mathbf{S} \rightarrow \mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (6.60)$$

Com $\mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_2 = 1/2$,

$$\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} \mathbf{S}^2 - \frac{3}{4}. \quad (6.61)$$

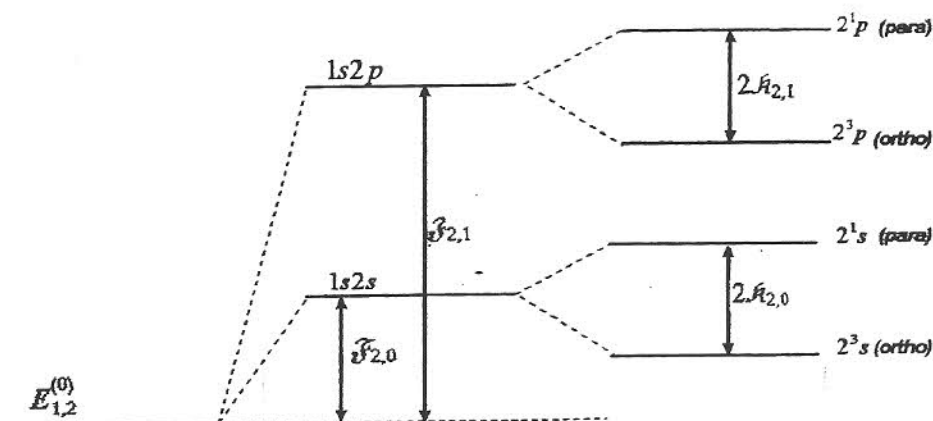


Figura 6.4: Níveis de energia dos estados verdadeiramente discretos usando o Método Variacional.

Assim, este operador agindo no estado sigleto ($S = 0$) produz $-\frac{3}{4}$ e agindo no tripleto ($S = 1$) produz $\frac{1}{4}$. Com isto podemos escrever simbolicamente,

$$E_{nl\pm} \cong -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + \mathfrak{F}_{nl} - \frac{1}{2} [1 + 4(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)] \mathfrak{K}_{nl}, \quad (6.62)$$

para enfatizar que o sinal do termo de “exchange” dependerá exclusivamente do estado de spin do sistema. O cálculo de $E_{1,2}$ está ilustrado na Fig.(6.4). O método perturbativo não é a única alternativa para calcularmos os estados excitados. De fato, o método variacional também pode ser aplicado aos estados excitados, com o devido cuidado.

Utilizando-se de funções apropriadas, podemos determinar com relativa precisão as energias de estados excitados do hélio. Para o caso do estado 2^2s do orthohélio, o uso da função,

$$\phi_{2^2s}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A [u_{1s}(\mathbf{r}_1)V_{2s}(\mathbf{r}_2) - V_{2s}(\mathbf{r}_1)u_{1s}(\mathbf{r}_2)], \quad (6.63)$$

com $u_{1s}(\mathbf{r}) = e^{-Z_1 r}$ e $V_{2s}(\mathbf{r}) = (1 - \frac{Z_2 r}{2}) e^{-\frac{Z_2 r}{2}}$. O método variacional nos parâmetros Z_1 e Z_2 fornece $Z_1 \cong 2.01$ e $Z_2 \cong 1.51$ com valores que minimizam o funcional $\langle \phi | H | \phi \rangle$. Com estes valores, que mostra claramente o efeito da blindagem dos elétrons $1s$ para outro, obtemos a energia do estado como sendo da ordem de -58.97 eV , bastante próximo do valor medido experimentalmente -59.2 eV . Da mesma forma o uso da função chute $\phi \propto [u_{1s}(\mathbf{r}_1)V_{2s}(\mathbf{r}_2) \pm u_{1s}(\mathbf{r}_2)V_{2s}(\mathbf{r}_1)]$ com $u_{1s}(\mathbf{r}) = e^{-Z_1 r}$ e $V_{2pm}(\mathbf{r}) = re^{-\frac{Z_2 r}{2}} Y_{1,m}(\theta, \varphi)$ com $m = -1, 0, +1$, permite calcular a energia dos estados 2^1p e 2^3p usando a função simetrizada e anti-simetrizadas respectivamente. Para o estado 2^1p (combinação simétrica) encontra-se uma energia de $Z_1 \cong 2.0$ e $Z_2 \cong 0.97$ fornecendo uma energia de -57.78 eV , com excelente concordância com o resultado experimental de -57.8 eV . Já para o estado 2^3p (combinação anti-simétrica) $Z_1 \cong 1.99$ e $Z_2 \cong 1.09$, são os valores que minimizam o funcional fornecendo uma energia de -57.8 eV que também apresenta boa concordância com o valor experimental. É interessante notar que $Z_2 \sim 1$ mostra um quase completo efeito de blindagem para o caso deste estado excitado.

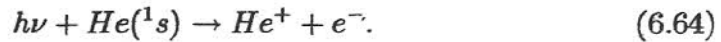
6.2.3 Estados Não discretos

Como já dissemos anteriormente, os estados verdadeiramente discretos, na aproximação até agora usada, são aqueles nos quais um dos elétrons encontra-se no estado fundamental $1s$ e o outro num dos estados excitados. Os outros estados, no qual os dois elétrons estão excitados (estados duplamente excitados), apresentam energias acima da ionização e desta forma, são estados discretos embebidos no contínuo. Quando o átomo é colocado nestes estados a perturbação produzida pela repulsão elétron-elétron faz com que haja um forte acoplamento entre contínuo e discreto havendo grande possibilidade de transição não radioativa, promovendo um elétron para o contínuo e, portanto, havendo ionização do átomo. Este efeito de auto-ionização é chamado de **efeito Auger** e acontece não somente com átomos de dois elétrons, mas também com átomos multieletrônicos em geral, muitas vezes servindo como método de identificação dos elementos.

Como exemplo, consideramos um átomo de Hélio no seu estado funda-

mental ($1s1s$) através da absorção de um fóton ultravioleta este átomo pode ser excitado para o estado ($2s2p$) $1p$ que pode decair radiativamente para $1s$ ou $1d$, mas também pode decair não radiativamente para um estado que consiste no He^+ no estado fundamental e um elétron livre, cuja energia cinética vai ser aquela determinada pela energia total do sistema.

Assim, o efeito Auger no Hélio manifesta-se como uma absorção estreita ao redor de 205 \AA , correspondendo à,



O tipo de espectro acima pode ser obtido, por exemplo, com radiação do tipo síncroton e as outras ressonâncias que aparecem são, por exemplo, efeitos Auger em outros estados excitados do sistema.

6.3 Obtenção Mais Detalhada dos Estados do Hélio

Como vimos anteriormente o método variacional nos permite a obtenção dos estados de energia com relativa precisão, mas normalmente precisamos iniciar os cálculos com uma função "chute" que depende explicitamente dos parâmetros a serem minimizados. Nesta parte de nossa discussão queremos utilizar o método variacional de uma forma alternativa onde não mais iniciaremos o cálculo com uma função "chute", mas tentaremos descobrir qual é a função que minimiza o funcional. Veja que isto é bastante diferente do procedimento anterior onde a forma da função é conhecida, e a melhor energia é obtida através de alguns parâmetros.

Começamos argumentando que como estamos tratando de computar em princípio o estado fundamental do átomo de Hélio, esperamos que a função tenha dependência com $r_1 + r_2$. Isto não é estritamente necessário, mais simplifica consideravelmente os cálculos que faremos. Assim, iniciemos nossos cálculos considerando a função,

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = f(r_1 + r_2)Y_{00}(\Omega_1)Y_{00}(\Omega_2), \quad (6.65)$$

onde $\mathbf{r}_1 = (r_1)$ e $\mathbf{r}_2 = (r_2)$ e os harmônicos esféricos (neste caso constante) foram introduzidos por conveniência. Nosso objetivo é determinar a função

6.3. OBTENÇÃO MAIS DETALHADA DOS ESTADOS DO HÉLIO 133

$f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ que melhor representa o estado fundamental do Hélio. Utilizando,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (6.66)$$

queremos determinar $\langle \phi | H | \phi \rangle$ e minimizar $\langle \phi | H | \phi \rangle - E \langle \phi | \phi \rangle = 0$. Para facilitar vamos escrever H como tendo uma parte cinética H_c e uma parte eletrostática H_e . Com isto,

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi | H_c | \phi \rangle - \langle \phi | H_e | \phi \rangle. \quad (6.67)$$

Começemos calculando a parte cinética,

$$\langle \phi | H_c | \phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) (\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_2}^2) \times f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) |Y_{00}(\Omega_1)Y_{00}(\Omega_2)|^2. \quad (6.68)$$

A integração na parte angular é trivial, resultando em unidade. Resta somente a parte radial,

$$\langle \phi | H_c | \phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 f(r_1 + r_2) (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) f(r_1 + r_2), \quad (6.69)$$

que após alguns passos matemáticos toma a forma,

$$\langle \phi | H_c | \phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 f \left[\frac{2(r_1 + r_2)}{r_1 r_2} \frac{\partial f}{\partial r_1} + \frac{2\partial^2 f}{\partial r_1^2} \right], \quad (6.70)$$

onde usamos o fato que sendo f dependente somente de $(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ de modo que $\frac{\partial f}{\partial r_1} = \frac{\partial f}{\partial r_2}$ e $\frac{\partial^2 f}{\partial r_1^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial r_2^2}$. Afim de calcularmos esta última integral realizemos a seguinte mudança de coordenadas,

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2, \quad (6.71)$$

e

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{2}. \quad (6.72)$$

O jacobiano desta transformação,

$$\frac{\partial(\mathbf{r}_1, \mathbf{R})}{\partial(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial r}{\partial r_2} & \frac{\partial r}{\partial r_1} \\ \frac{\partial R}{\partial r_2} & \frac{\partial R}{\partial r_1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} = 1, \quad (6.73)$$

é unitário, assim $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = d\mathbf{r} d\mathbf{R}$. Eliminando-se \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 , temos,

$$\mathbf{r}_1 = \frac{\mathbf{r} + 2\mathbf{R}}{2}, \quad (6.74)$$

e

$$\mathbf{r}_2 = \frac{\mathbf{r} - 2\mathbf{R}}{2}. \quad (6.75)$$

Como \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 são coordenadas sempre maiores que zero ($\mathbf{r}_1 > 0$, $\mathbf{r}_2 > 0$), as expressões acima mostram que as regiões de interesse no novo espaço de coordenadas (\mathbf{r}, \mathbf{R}) é dada por,

$$\begin{cases} \mathbf{R} < \frac{\mathbf{r}}{2} \\ \mathbf{R} > -\frac{\mathbf{r}}{2} \end{cases} \quad (6.76)$$

Em termos das novas coordenadas a integração anterior, toma a forma,

$$\begin{aligned} \langle \phi | H_c | \phi \rangle = & -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \int_0^\infty d\mathbf{r} \int_{-\mathbf{r}/2}^{\mathbf{r}/2} \frac{d\mathbf{R}(\mathbf{r} + 2\mathbf{R})(\mathbf{r} - 2\mathbf{R})}{4} 2f \cdot \mathbf{r} \frac{df}{d\mathbf{r}} + \right. \\ & \left. 2 \int_0^\infty d\mathbf{r} \int_{-\mathbf{r}/2}^{\mathbf{r}/2} \frac{d\mathbf{R} [(\mathbf{r} + 2\mathbf{R})(\mathbf{r} - 2\mathbf{R})]^2}{16} f \frac{d^2 f}{d\mathbf{r}^2} \right\}. \quad (6.77) \end{aligned}$$

Realizando a integração em \mathbf{R} ,

$$\langle \phi | H_c | \phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \int_0^\infty \mathbf{r}^4 d\mathbf{r} \frac{2}{3} f \frac{df}{d\mathbf{r}} + \frac{1}{15} \int_0^\infty \mathbf{r}^5 d\mathbf{r} f \frac{d^2 f}{d\mathbf{r}^2} \right\}. \quad (6.78)$$

Integrando por partes, lembrando que $f(\mathbf{r} \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, resulta em,

$$\langle \phi | H_c | \phi \rangle = \frac{\hbar^2}{30m} \int_0^\infty \mathbf{r}^5 d\mathbf{r} \left(\frac{df}{d\mathbf{r}} \right)^2. \quad (6.79)$$

Realizemos agora a integração da parte Coulombiana. Neste caso,

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 f^2 \left[-2e^2 \frac{(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}{\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] |Y_{00}(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_2)|^2, \quad (6.80)$$

que usando a expansão dada pela Eq.(6.34) permite realizar a integração angular, encontrando o resultado,

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = -\frac{4e^2}{3} \int_0^\infty \mathbf{r}^4 d\mathbf{r} f^2(\mathbf{r}) + e^2 \int_0^\infty d\mathbf{r}_1 \left[\int_0^{\mathbf{r}_1} \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2^2 d\mathbf{r}_2 f^2 + \int_0^\infty \mathbf{r}_2 \mathbf{r}_1^2 d\mathbf{r}_1 f^2 \right]. \quad (6.81)$$

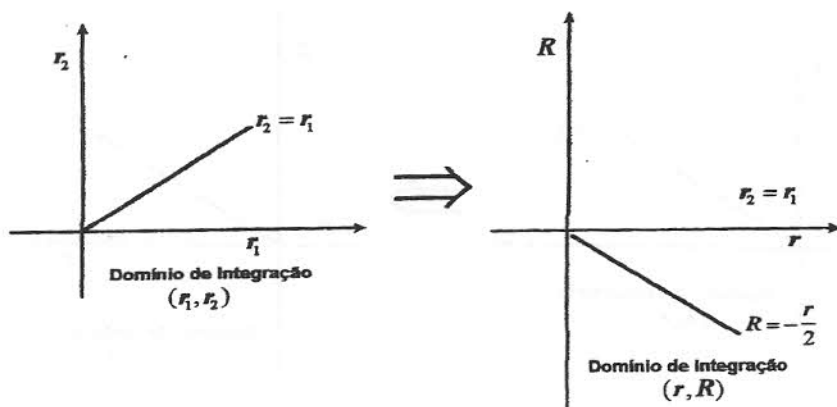


Figura 6.5: Mudança no domínio de integração (r_1, r_2) para (r, R) .

Vamos introduzir novamente a mudança de coordenadas utilizadas anteriormente, só que agora temos que tomar os devidos cuidados com respeito à região de integração. Na primeira parte da integração $\begin{cases} 0 < r_2 < r_1 \\ \infty < r_1 < \infty \end{cases}$, o novo domínio de integração fica, $\begin{cases} -\frac{r}{2} < R < 0 \\ 0 < r < \infty \end{cases}$ como mostra a Fig.(6.5).

A parte da integral onde $\begin{cases} 0 < r_1 < r_2 \\ \infty < r_1 < \infty \end{cases}$ obtemos $\begin{cases} 0 < R < \frac{r}{2} \\ 0 < r < \infty \end{cases}$ que estão representados na Fig.(6.6).

Com estas mudanças de coordenadas, a integração da parte eletrostática fica,

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = -\frac{4e^2}{3} \int_0^\infty r^4 dr f^2(r) + e^2 \int_0^\infty f^2(r) dr \left[\int_{-\frac{r}{2}}^0 \frac{(r+2R)(r-2R)^2}{2 \cdot 4} dR + \int_0^{\frac{r}{2}} \frac{(r+2R)^2 (r-2R)}{2 \cdot 4} dR \right], \quad (6.82)$$

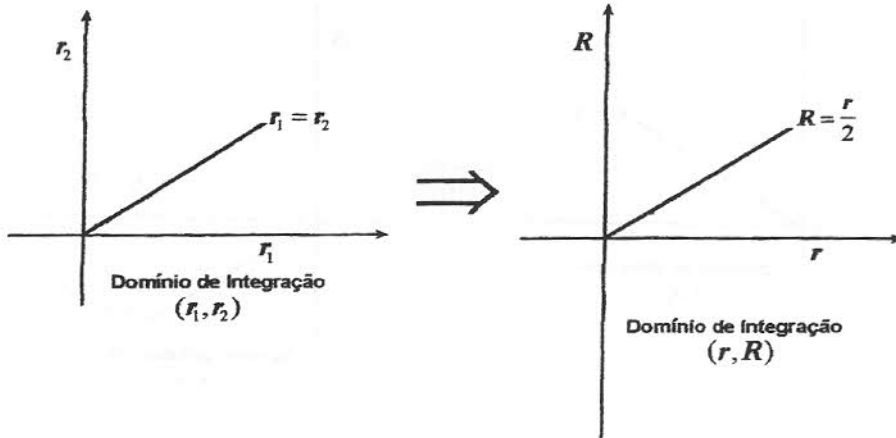


Figura 6.6: Mudança no domínio de integração (r_1, r_2) para (r, R) .

de onde obtemos,

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = -\frac{27}{96} e^2 \int_0^\infty r^4 dr f^2(r). \quad (6.83)$$

Somando as contribuições cinética e eletrostática,

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = \frac{\hbar^2}{30m} \int_0^\infty r^5 dr \left(\frac{df}{dr} \right)^2 - \frac{9}{32} e^2 \int_0^\infty r^4 dr f^2(r). \quad (6.84)$$

Como queremos que ϕ seja uma função já normalizada, temos um vínculo,

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1. \quad (6.85)$$

Este vínculo para a função ϕ , estabelece que,

$$\langle \phi | \phi \rangle = \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 f^2(r) \int d\Omega_1 d\Omega_2 \underbrace{|Y_{00}(\Omega_1)|^2 |Y_{00}(\Omega_2)|^2}_1, \quad (6.86)$$

que mudando para as variáveis r e R , torna-se,

$$\langle \phi | \phi \rangle = \int_0^\infty \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{(r^2 - 4R^2)}{16} dR dr f^2(r). \quad (6.87)$$

6.3. OBTENÇÃO MAIS DETALHADA DOS ESTADOS DO HÉLIO 137

Esta integral já foi resolvida anteriormente e resulta em,

$$\langle \phi | \phi \rangle = \frac{1}{30} \int_0^\infty r^5 dr f^2(r), \quad (6.88)$$

que representa o vínculo de nosso problema.

Assim nosso problema agora é minimizar o funcional $\langle \phi | H | \phi \rangle$ com o vínculo da Eq.(6.85). Antes de continuarmos, vamos rever brevemente o método variacional. Para isto vamos seguir a análise de G. Arfken [G. Arfken, - *Mathematical methods for physicists* Cap. 17].

Consideremos o funcional $\mathcal{J}(y)$ definido como,

$$\mathcal{J}(y) = \int_{x_1}^{x_2} F \left(y, \frac{dy}{dx}, x \right) dx. \quad (6.89)$$

queremos determinar a função $y(x)$, que minimiza $\mathcal{J}(y)$. Evidentemente, entre os pontos x_1 e x_2 passam infinitas funções que levam a diferentes valores para o funcional $\mathcal{J}(y)$. A condição de extremo para $\mathcal{J}(y)$ é dada por,

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)} \right) = 0. \quad (6.90)$$

Assim, da equação acima tiramos uma determinada função $y(x)$ (se existir) que torna o funcional extremo mínimo no caso variacional que queremos tratar. Como vimos anteriormente ao tratarmos dos métodos aproximativos que o funcional,

$$E[\phi] \leq \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (6.91)$$

é sempre maior que o estado fundamental E_0 de H . Isto implica que se definirmos o funcional,

$$\mathcal{J}[\phi] = \langle \phi | H | \phi \rangle - E_0 \langle \phi | \phi \rangle, \quad (6.92)$$

este funcional será sempre maior ou igual a zero e sua minimização deve levar ao melhor valor possível de E_0 . Construindo o funcional acima para o nosso caso temos,

$$\mathcal{J}(\phi) = \frac{\hbar^2}{30m} \int_0^\infty r^5 dr \left(\frac{df(r)}{dr} \right)^2 - \frac{9}{32} e^2 \int_0^\infty r^4 dr f^2(r) - \int_0^\infty \frac{E_0}{30} r^5 dr f^2(r). \quad (6.93)$$

Comparando este funcional com $\mathcal{J}(y)$, que vimos anteriormente, identificamos,

$$y \longleftrightarrow f, \quad (6.94)$$

$$x \longleftrightarrow r, \quad (6.95)$$

$$\frac{dy}{dx} \longleftrightarrow \frac{\partial f}{\partial r} = f_r, \quad (6.96)$$

e

$$F = \frac{\hbar^2}{30m} r^5 f_r^2 - \frac{9e^2}{32} r^4 f^2(r) - \frac{E_0}{30} r^5 f^2(r). \quad (6.97)$$

Usando a condição de mínimo, Eq.(6.90), obtemos,

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} - \frac{5}{r} \frac{df(r)}{dr} + \left(\frac{E_0 m}{\hbar^2} + \frac{135e^2 m}{16\hbar^2 r} \right) f(r) = 0, \quad (6.98)$$

que fornece a função que minimiza a Eq.(6.93). Temos agora que resolver esta equação diferencial. Inicialmente, para r grande temos,

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} + \frac{E_0 m}{\hbar^2} f(r) \cong 0, \quad (6.99)$$

e como estamos tratando de estados ligados $E_0 < 0$, de modo que chamando $\frac{E_0 m}{\hbar^2} = -q^2$, a solução para r grande fica da forma $f(r) = e^{-qr}$. Desta forma, $f(r)$ pode ser escrita como,

$$f(r) = u(r)e^{-qr}, \quad (6.100)$$

e substituindo na Eq.(6.99) obtemos a equação para $u(r)$ como,

$$u''(r) + \left(\frac{5}{r} - 2q \right) u'(r) + \left(\frac{b - 5q}{r} \right) u(r) = 0, \quad (6.101)$$

onde,

$$b = \frac{135e^2 m}{16\hbar^2}, \quad (6.102)$$

e

$$q^2 = -\frac{E_0 m}{\hbar^2}. \quad (6.103)$$

Esta última equação em $u(r)$ pode ser resolvida pelo **Método de Frobenius**.

Escrevemos,

$$u(r) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n r^{n+s}, \quad (6.104)$$

6.3. OBTENÇÃO MAIS DETALHADA DOS ESTADOS DO HÉLIO 139

e substituindo na Eq.(6.101), obtemos que $s = 0$ (lembrando que $u(r)$ não pode divergir em $r = 0$) e a relação de recorrência para os coeficientes C_n como sendo,

$$C_{n+1} = \frac{(5q - b + 2qn)}{(n+1)(n+5)} C_n. \quad (6.105)$$

O parâmetro b é fixo, de modo que para cada possível valor do parâmetro q (isto é, da energia E_0), teremos um termo de corte na série quando,

$$5q - b + 2qn = 0, \quad (6.106)$$

o que significa que o último coeficiente não nulo é C_n . Da Eq.(6.106) obtemos,

$$q = \frac{b}{(5 + 2n)}. \quad (6.107)$$

elevando ao quadrado e substituindo os respectivos valores,

$$E_0 = -\frac{1}{(5 + 2n)^2} \left[\frac{135e^2}{16} \right]^2 \frac{m}{\hbar^2}. \quad (6.108)$$

Como neste ponto estamos interessado no menor valor possível de E_0 , tomemos $n = 0$ e obtemos,

$$E_0 = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 \frac{e^2}{a_0} \sim -77.5 \text{ eV}, \quad (6.109)$$

que corresponde à energia do estado fundamental do sistema, e a função de onda para este caso é,

$$f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) = C_0 e^{-q(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}. \quad (6.110)$$

O valor obtido por este cálculo está muito próximo do valor experimental (-79 eV).

O método que discutimos é bom para descrever o estado fundamental do sistema, pois, iniciamos nossa aproximação tomando uma função que tinha dependência com $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$ e sem nenhuma dependência angular. De qualquer forma, $n = 1, 2, 3, \dots$ fornecem diferentes valores de energias. Por exemplo $n = 1$, temos $E_0 = -39.5 \text{ eV}$, e a função neste caso será algo do tipo,

$$f(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) = [C_0 + C_1(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)] e^{-q(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)}, \quad (6.111)$$

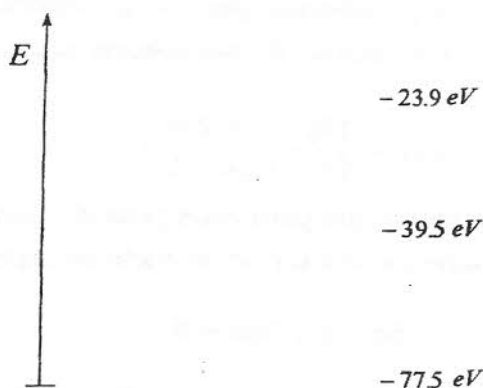


Figura 6.7: Valores para os níveis de energia calculados usando o Método Variacional.

que está próximo da função onde um elétron está em $1s$ e o outro em $2s$, pois neste caso,

$$\phi \propto (1 + \alpha r_1)e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} + (1 + \alpha r_2)e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} \quad (6.112)$$

que termina sendo próxima à Eq.(6.111). O valor no entanto está muito longe dos -58 eV esperados para este estado.

O método pode ser reformulado tornando-se $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ qualquer e neste caso as aproximações deverão ser melhor.

Com o cálculo que realizamos, somente estados simétricos estão envolvidos, e para estes estados o espectro obtido afasta-se mais do valor real à medida que n cresce, conforme podemos observar na Fig.(6.7).

6.4 Átomos de Mais de Dois Elétrons

Ao estudarmos átomos de dois elétrons não podemos resolvê-lo exatamente, porém, para contornar esse problema, utilizamos métodos aproximativos que nos permitem um entendimento qualitativo e quantitativo destes sistemas. A situação não se altera drasticamente no caso de mais de dois elétrons, pelo contrário a situação torna-se ainda mais complicada e em muitos casos, a obtenção de informação do sistema torna-se mais difícil.

Um tratamento detalhado de um sistema multieletrônico, exigiria incluir no Hamiltoniano a parte cinética, eletrostática, interação spin-órbita e efeitos menores de interações spin-spin, correções radiativas e nucleares, etc. Este tratamento completo é extremamente complicado e normalmente, uma série de aproximações sucessivas faz-se necessário. De todas as interações que temos que levar em conta, sem dúvida a de maior intensidade é interação dos elétrons com os núcleos e entre eles. Assim, começamos nosso tratamento de um sistema de N elétrons, considerando esta parte mais importante. Desta forma, na aproximação de campo central, o Hamiltoniano que descreve o sistema de N elétrons é,

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (6.113)$$

e a função de onda que descreve este sistema deverá ser anti-simétrica devido ao princípio de exclusão de Pauli. Normalmente no procedimento convencional, trataríamos a repulsão entre os vários pares de elétrons como uma perturbação à parte de elétrons independentes. No entanto, isto nem sempre consiste uma boa aproximação porque a repulsão mútua entre os elétrons nem sempre é pequena o suficiente para ser tratada como uma perturbação. Para utilizarmos teoria de perturbação é necessário começarmos com uma aproximação de campo central que já envolva de alguma forma a repulsão eletrônica. Esta nova aproximação consiste em tratar os elétrons como partículas independentes que movem-se num potencial efetivo que contém a interação elétron-núcleo, e o efeito médio da repulsão entre os vários pares de elétrons. Em termos de efeitos médios, é evidente que a repulsão eletrônica tem um **efeito de blindagem do núcleo**. Assim, escrevemos o potencial efetivo como,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + S(r). \quad (6.114)$$

Para um sistema com N elétrons um potencial efetivo $V(r)$ tomará determinados valores. Quando o elétron estiver muito próximo do núcleo ($r \rightarrow 0$), a repulsão dele com o restante ($N - 1$) elétrons será relativamente pequena, e teremos,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (6.115)$$

Já quando o elétron estiver muito afastado do núcleo, o efeito dos demais elétrons é de completa blindagem do núcleo, de modo que,

$$V(r) \longrightarrow -\frac{(Z - N + 1)e^2}{r}, \quad r \rightarrow 0 \quad (6.116)$$

Para átomos neutros $Z = N$, $V(r) = -\frac{e^2}{r}$. Para valores intermediários de r , a determinação deste potencial efetivo que leva em conta a interação elétron-núcleo é a média da repulsão eletrônica. Isto não é um problema simples, pois neste caso o potencial dependerá da distribuição de carga do sistema, desta forma teremos um potencial dependente dos vários estados, de modo que não encontraremos um certo potencial efetivo que nos forneça todos os estados do sistema. No entanto, o conhecimento da propriedades do potencial efetivo descrito acima nos permite tirar importantes informações sobre o sistema. Assim, vamos escrever o Hamiltoniano do sistema como,

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + H', \quad (6.117)$$

onde,

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i), \quad (6.118)$$

e

$$H' = \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_j S(r_j). \quad (6.119)$$

Trataremos $H_0 = \sum_{i=1}^N h_i$ como nossa aproximação de ordem zero perturbada por H' . Note que esta aproximação de ordem zero (considerada como o sistema não perturbado) contém, através do potencial efetivo, ambas interações eletrostáticas importantes. Como consequência, a perturbação H' é levemente diferente da simples repulsão eletrônica.

Definimos o sistema não perturbado por,

$$H_0 \psi_0 = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i) \right\} \psi_0 = E_0 \psi_0, \quad (6.120)$$

que representa um sistema de N equações independentes. Desta independência podemos escrever,

$$\psi_0 = u_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1) u_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) \dots u_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N), \quad (6.121)$$

onde cada solução normalizada $u_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)$ representa o conjunto de números quânticos $(n\ell m)$ para cada elétron i . Esta equação que determina $u_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)$ é exatamente um problema de potencial central que pode ser escrito como,

$$u_{\alpha}(\mathbf{r}) = u_{n\ell m}(\mathbf{r}) = R_{n\ell m}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi), \quad (6.122)$$

ou seja, numa parte radial e numa ângular, sendo que a parte radial é determinada pela equação,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R_{n\ell m}(r) + V(r)R_{n\ell m}(r) = E_{n\ell}R_{n\ell m}(r), \quad (6.123)$$

onde os números quânticos $n\ell m$ são tais que,

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots \\ \ell &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell. \end{aligned} \quad (6.124)$$

Notemos que estes orbitais inde..... $u_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)$ não tem necessariamente nada a ver com os orbitais hidrogenóides. Devido à $V(r)$ ser esféricamente simétrico, é esperado que as energias individuais $E_{n\ell}$ sejam independentes de m . A energia total do sistema em ordem zero, deverá ser,

$$E_0 = \sum_{i=1}^N E_{n_i \ell_i}. \quad (6.125)$$

De maneira semelhante ao caso de dois elétrons, o princípio de exclusão de Pauli tem uma influência marcante também no átomo de N elétrons. A existência de spin faz com que cada orbital individualmente seja também dependente do valor de spin m_s , de modo que,

$$u_{\alpha}(\mathbf{r}) = u_{n\ell m}(\mathbf{r})\chi_{1/2, m_s}. \quad (6.126)$$

Desses orbitais eletrônicos individuais podemos construir a função de onda total do sistema de N elétrons $\psi_0 = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ que deverá ser anti-simétrica nas coordenadas espaciais e de spin, satisfazendo o princípio de exclusão de Pauli.

Designando por $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \nu$ o conjunto dos números quânticos que caracterizam cada um dos orbitais eletrônicos individuais, temos,

$$\psi_0 = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(\mathbf{r}_1) & u_\beta(\mathbf{r}_1) & \dots & u_\nu(\mathbf{r}_1) \\ u_\alpha(\mathbf{r}_2) & u_\beta(\mathbf{r}_2) & \dots & u_\nu(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ u_\alpha(\mathbf{r}_N) & u_\beta(\mathbf{r}_N) & \dots & u_\nu(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (6.127)$$

conhecido como **determinante de Slater**, e fornece a função de onda para o sistema de N elétrons independentes já de uma forma anti-simétrica com respeito à interação de partículas. Se dois orbitais individuais possuírem os mesmos números quânticos o determinante se anula. Assim o princípio de exclusão de Pauli, segundo o qual dois elétrons, num mesmo átomo, não poderão apresentar os mesmos quatro números quânticos é satisfeito.

Do fato que H_0 representa um campo central é possível mostrar que H'_0 comuta com \mathbf{L} e \mathbf{S} onde $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ e $\mathbf{S} = \sum_\nu \mathbf{S}_\nu$ representam o momento angular e o spin total do sistema. Desta comutação resulta que poderemos ter um conjunto de autofunções de H_0 que também são autofunções de $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, L_z$ e S_z com autovalores $\ell(\ell + 1)\hbar^2, s(s + 1)\hbar^2, m_L\hbar$ e $m_s\hbar$. Tais autofunções serão denotadas por $|\alpha\ell s m_L m_s\rangle$.

Nesta aproximação de campo central e elétrons independentes a distribuição eletrônica se dá através do preenchimento de camadas à medida que o preenchimento de orbitais são limitados pelo princípio de exclusão de Pauli. Elétrons com mesmos valores de n e ℓ pertencem a mesma subcamadas e são denominados de elétrons equivalentes. Pelo princípio de exclusão, poderemos ter $2(2\ell + 1)$ elétrons equivalentes, que é o número limitado de elétrons em cada subcamada. Assim, $\ell = 0$ (2 elétrons), $\ell = 1$ (6 elétrons),... e assim por diante. Elétrons com o mesmo número quântico principal pertencem a mesma camada eletrônica (uma camada pode apresentar várias subcamadas), e estas camadas são denominadas por letras, $n = 1$ (K), $n = 2$ (L), $n = 3$ (M), $n = 4$ (N), $n = 5$ (O), etc., por razões históricas.

O estado fundamental para um átomo de N elétrons, é obtido através da distribuição de N elétrons num determinado número de camadas e subcamadas onde todas (exceto uma) estão totalmente preenchidas. Esta última camada semi-preenchida (exceto para as camadas dos gases nobres) repre-

Elemento	Configuração eletrônica	Termo
<i>H</i>	1 <i>s</i>	² <i>s</i> _{1/2}
<i>He</i>	1 <i>s</i> ²	¹ <i>s</i> ₀
<i>Li</i>	[<i>He</i>]2 <i>s</i>	² <i>s</i> _{1/2}
<i>Be</i>	[<i>He</i>]2 <i>s</i> ²	¹ <i>s</i> ₀
<i>C</i>	[<i>He</i>]2 <i>s</i> ² 2 <i>p</i> ²	³ <i>p</i> ₀
<i>F</i>	[<i>He</i>]2 <i>s</i> ² 2 <i>p</i> ⁵	² <i>p</i> _{3/2}
<i>Ne</i>	[<i>He</i>]2 <i>s</i> ² 2 <i>p</i> ⁶	¹ <i>s</i> ₀
<i>Na</i>	[<i>Ne</i>]3 <i>s</i>	² <i>s</i> _{1/2}
<i>Al</i>	[<i>Ne</i>]3 <i>s</i> ² 3 <i>p</i>	² <i>p</i> _{1/2}
<i>Si</i>	[<i>Ne</i>]3 <i>s</i> ² 3 <i>p</i> ²	³ <i>p</i> ₀
<i>Ar</i>	[<i>Ne</i>]3 <i>s</i> ² 3 <i>p</i> ⁶	¹ <i>s</i> ₀
<i>K</i>	[<i>Ar</i>]4 <i>s</i>	² <i>s</i> _{1/2}
<i>Ca</i>	[<i>Ar</i>]4 <i>s</i> ²	¹ <i>s</i> ₀
<i>Ge</i>	[<i>Ar</i>]4 <i>s</i> ² 3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>p</i> ²	³ <i>p</i> ₀
<i>Kr</i>	[<i>Ar</i>]4 <i>s</i> ² 3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>p</i> ⁶	¹ <i>s</i> ₀

Tabela 6.3: Exemplos de átomos multieletrônicos.

sentam os elétrons mais energéticos do sistema. Para átomos também vale a notação de Russel-Saunders vista no Capítulo 5. O estado fundamental de um átomo multieletrônico é normalmente representado por essa notação. Alguns exemplos de átomos multieletrônicos estão representados na Tabela (3).

6.5 Modelo de Thomas-Fermi

Como dissemos anteriormente, a determinação do potencial efetivo $V(r)$ para valores de r intermediários não é um problema fácil. No entanto, baseados em considerações estatísticas e semi-clássicas, é possível elaborar um modelo para tal potencial. Antes de discutirmos em detalhes este modelo, vamos rever alguns conceitos básicos da mecânica estatística quântica. Consideremos um sistema livre confinado numa região do espaço, que por simplicidade será considerada como sendo um cubo de aresta L . Para cada

elétron contido nesta caixa, a função de onda se constituirá de ondas estacionárias que obedecem as condições de contorno (se anular nas paredes da caixa), assim,

$$\phi_{n_x n_y n_z}(\mathbf{r}) = A \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right), \quad (6.128)$$

com $A = \left(\frac{8}{L^3}\right)^{1/2}$, estas funções são ortonormais. Os números quânticos n_x, n_y, n_z positivos e inteiros, definem o estado, ou seja, a energia é dada por,

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (6.129)$$

de modo que cada estado de energia pode ser obtida através de valores diferentes de n_x, n_y e n_z que combinam-se fornecendo o mesmo valor de n^2 ,

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2. \quad (6.130)$$

Isto mostra que o sistema de elétrons é normalmente degenerado. A existência de spin para os elétrons faz com que a função de onda total para cada elétrons contenha a parte de spin $\chi_{1/2, m_s}$ aumentando a degenerescência por um fator de 2 devido a cada estado acomodar dois spin.

Devido aos estados estarem próximos podemos considerá-los como aproximadamente continuamente distribuídos e neste caso podemos definir uma **densidade de estados** $D(E)$ de modo que $D(E)dE$ corresponde ao número de estados com energia no intervalo E e $E + dE$. Para determinarmos esta densidade de estados vamos criar uma representação gráfica onde os eixos são dados por n_x, n_y e n_z cada ponto representa um estado. Como $n_x, n_y, n_z > 0$ todos possíveis estados do sistema estão contidos no octante positivo do espaço criado por estes três eixos. Para uma determinada energia E , dada pela Eq.(6.129), os estados são representados por pontos em nosso diagrama localizadas na superfície de uma esfera de raio,

$$R = \sqrt{\frac{2mL^2 E}{\pi^2 \hbar^2}}. \quad (6.131)$$

Da mesma maneira o número de estados com energia entre E e $E + dE$ serão aqueles do diagrama localizados entre as cascas esféricas de raios R e $R + dR$ sendo dR dado por,

$$dR = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2}} E^{-1/2} dE. \quad (6.132)$$

Como para cada unidade de volume neste diagrama temos 2 estados (já levando em conta estados de spin), a densidade de estados fica,

$$D(E)dE = 2 \frac{\text{Volume da casca esférica}}{8} \quad (6.133)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} D(E)dE &= \frac{2}{8} 4\pi R^2 dR, \\ D(E)dE &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{1/2} dE. \end{aligned} \quad (6.134)$$

Conhecida a densidade de estados, o estado fundamental do sistema é definido como sendo aquele onde todos os elétrons preenchem os orbitais abaixo de uma determinada energia E_F denominada de **energia de Fermi**. Para um sistema com N elétrons, E_F é definido como,

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{E_F} D(E)dE, \\ N &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \int_0^{E_F} E^{1/2} dE. \end{aligned} \quad (6.135)$$

Como $\frac{N}{V} = \rho$ é a densidade de elétrons por unidade de volume temos,

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3}. \quad (6.136)$$

A energia total do sistema será,

$$\begin{aligned} E_{Total} &= \int_0^{E_F} E D(E) dE, \\ E_{Total} &= \frac{3}{5} N E_F, \end{aligned} \quad (6.137)$$

de modo que a energia média por elétrons quando o sistema encontra-se no estado fundamental é,

$$\frac{E_{Total}}{N} = \frac{3}{5} E_F. \quad (6.138)$$

O estado fundamental para o sistema fermiônico descrito acima define o ponto de temperatura nula $T = 0$ do sistema. Este problema do sistema de

férmions pode também ser analisado se considerarmos condições periódicas de contorno e ondas caminantes $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ onde,

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{L}n_x, \\ k_y &= \frac{2\pi}{L}n_y, \\ k_z &= \frac{2\pi}{L}n_z, \end{aligned} \quad (6.139)$$

e tudo passa-se como calculamos. Se trabalhamos no espaço dos momentos é fácil mostrar que no estado fundamental todos os elétrons terão momento k inferior à k_F definido por,

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}, \quad (6.140)$$

como **momento de Fermi** e os elétrons no estado fundamental estão confinados na chamada **esfera de Fermi**. E os elétrons de superfície desta esfera, apresentam energia de Fermi,

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}k_F^2. \quad (6.141)$$

Normalmente a temperatura de Fermi é definida como,

$$E_F = k_B T_F, \quad (6.142)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann.

Após esta breve revisão de um sistema de N elétrons livres voltemos ao nosso átomo multieletrônico. A aproximação de Thomas Fermi que iremos agora descrever consiste em tratar um átomo de N elétrons como sendo um sistema de N elétrons confinados por um potencial central $V(\mathbf{r})$. Considera-se neste modelo que $V(\mathbf{r})$ varia lentamente comparado com o comprimento de onda de de Broglie de modo que podemos considerar muitos elétrons presentes numa região onde $V(\mathbf{r})$ varia pouco, permitindo assim a utilização de mecânica estatística para esses elétrons.

A energia de cada elétron do sistema é,

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (6.143)$$

Esta energia nunca será positiva (pois os elétrons estão ligados), e a parte cinética da energia nunca ultrapassará a energia de Fermi. Assim, para elétrons mais energéticos esperamos (sistema clássico) que,

$$E_{m\acute{a}x} = E_F + V(\mathbf{r}). \quad (6.144)$$

É claro que deverá ser independentemente de \mathbf{r} , pois se houvesse dependência com a coordenada radial r , haveria uma migração de elétrons para uma região de menor valor de $E_{m\acute{a}x}$. É claro que $E \leq 0$ pois os elétrons estão ligados.

Desta equação clássica da energia tiramos que,

$$E_F = E_{m\acute{a}x} - V(x), \quad (6.145)$$

e utilizando a Eq.(6.136) para um gás de elétrons livres que relaciona E com a densidade de elétrons obtemos,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [E_{m\acute{a}x} - V(\mathbf{r})]^{3/2}. \quad (6.146)$$

Assim o que fizemos até agora foi imaginar que os elétrons contidos em nosso átomo que estão localizados em um determinada parte do potencial, comportam-se como um gás livre de elétrons. Sendo gás livre à $T = 0$, a máxima energia cinética que os elétrons podem ter é E_F , e assim esta energia somada a energia potencial leva à máxima energia dos elétrons. Como assumimos que esta aproximação vale localmente, podemos, utilizando a teoria de um gás de elétrons livres, determinar qual deve ser a densidade em cada ponto. Para $E_{m\acute{a}x} = V(\mathbf{r})$ a densidade de elétrons vai a zero, e permanece zero além deste ponto ($E_{m\acute{a}x} > V(\mathbf{r})$).

Denotaremos por $\phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{e}V(\mathbf{r})$ o **potencial eletrostático** o qual o elétron está sujeito e por $\phi_0 = -\frac{E_{m\acute{a}x}}{e}$, que é uma constante não negativa. Definindo,

$$\Phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) - \phi_0, \quad (6.147)$$

observando que $\rho(\mathbf{r})$ e $\Phi(\mathbf{r})$ estão relacionadas por,

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [e\Phi(\mathbf{r})]^{3/2} & \Phi(\mathbf{r}) \geq 0 \\ 0 & \Phi(\mathbf{r}) < 0. \end{cases} \quad (6.148)$$

A condição $\rho(\mathbf{r}) = 0$, $\Phi(\mathbf{r}) = 0$ determina o contorno r_0 para o átomo neste modelo. ϕ_0 representa o potencial neste contorno de modo que,

$$\Phi(\mathbf{r}) = 0 \longrightarrow \phi(\mathbf{r}) = \phi_0. \quad (6.149)$$

Para um átomo neutro pois o potencial eletrostático deverá se anular nos contornos da nuvem eletrônica. Por outro lado, para um íon positivo $\phi_0 > 0$.

Agora perguntamos: **de onde se origina este potencial eletrostático?** A resposta óbvia é: da carga nuclear localizada na origem, Ze , e também devido a distribuição de carga criada pelos N elétrons (não se esqueça que $V(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo para os elétrons). Assim da equação de Poisson, que relaciona o potencial com a densidade de carga,

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \frac{d^2 [r\Phi(\mathbf{r})]}{dr^2} = 4\pi e \rho(\mathbf{r}), \quad (6.150)$$

com a condição de contorno que,

$$\lim_{r \rightarrow 0} r\Phi(\mathbf{r}) = Ze, \quad (6.151)$$

que leva em consideração a carga nuclear.

Usando a Eq.(6.148) para $\rho(\mathbf{r})$ encontramos,

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d^2 [r\Phi(\mathbf{r})]}{dr^2} &= \frac{4}{3\pi} e \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [e\Phi(\mathbf{r})]^{3/2} & \Phi(\mathbf{r}) \geq 0 \\ \frac{d^2 [r\Phi(\mathbf{r})]}{dr^2} &= 0 & \Phi(\mathbf{r}) < 0. \end{aligned} \quad (6.152)$$

Por outro lado, havendo N elétrons,

$$\int_0^\infty \rho(r)r^2 dr = N. \quad (6.153)$$

De todas estas equações podemos determinar $\Phi(\mathbf{r})$ e com ele $V(\mathbf{r})$ que permite resolver o problema, pois é o potencial efetivo para os elétrons.

Vamos chamar,

$$\begin{cases} r = bx \\ r\Phi(r) = Ze\chi(x) \end{cases}, \quad (6.154)$$

onde $b = 0.8853a_0 Z^{-1/3}$ com a_0 sendo o raio de Bohr.

Em termos de x e $\chi(x)$, a densidade fica,

$$\rho(x) = \begin{cases} \frac{Z}{4\pi b^3} \left(\frac{\chi}{x}\right)^{3/2} & \chi \geq 0 \\ 0 & \chi < 0 \end{cases}, \quad (6.155)$$

e a equação para $\Phi(\mathbf{r})$ fica escrita de uma maneira adimensional como,

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = x^{-1/2}\chi^{3/2}, \quad (6.156)$$

Esta equação é conhecida como **Equação de Thomas-Fermi**. Para $\chi < 0$ temos,

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = 0 \quad (6.157)$$

e a condição de contorno para $r \rightarrow 0$, conduz a,

$$\chi(0) = 1. \quad (6.158)$$

O limite da existência da nuvem eletrônica r_0 passa a ser $x_0 = \frac{r_0}{b}$, de modo que,

$$\begin{aligned} x < x_0 &\implies \chi > 0 \\ x > x_0 &\implies \chi < 0. \end{aligned} \quad (6.159)$$

para $x > x_0$ temos a Eq.(6.157), que apresenta como solução,

$$\chi = C(x - x_0). \quad (6.160)$$

a função $\chi'(x_0)$ deve se contínua de modo que a constante C será determinada assim que conheçamos $\chi(x)$ para $x \leq x_0$.

Queremos agora resolver a equação de Thomas-Fermi para determinar. A solução procurada, deverá obedecer as condições:

- Decrescer assintoticamente com x ;

-

$$\chi(x_0) = 0 \quad (6.161)$$

- Solução que não diverge para x grande.

Estas condições advêm de um argumento físico da condição que,

$$4\pi \int_0^{r_0} \rho(r)r^2 dr = N, \quad (6.162)$$

de onde obtemos,

$$N = Z \int_0^{x_0} x^{1/2} \chi^{3/2} dx. \quad (6.163)$$

Como $x^{1/2} \chi^{3/2} = x \chi''$, ou seja,

$$N = Z \int_0^{x_0} x \chi'' dx. \quad (6.164)$$

Integrando por partes a equação anterior, temos,

$$N = Z [x \chi' - \chi]_0^{x_0}, \quad (6.165)$$

e usando as condições de contorno dadas pelas Eqs.(6.158) e (6.161), encontramos,

$$x_0 \chi'(x_0) = \frac{N - Z}{Z}. \quad (6.166)$$

Para o caso de átomos neutros, $N = Z$, temos,

$$\chi'(x_0) = 0. \quad (6.167)$$

Isto mostra que χ e χ' devem zerar no mesmo ponto, o que não pode ser satisfeito por um valor finito de x , significando que x_0 deve ser infinito, e portanto a solução deve ser assintótica com,

$$\chi(\infty) = 0. \quad (6.168)$$

A função que satisfaz estas propriedades foi investigada por Feynman, Metropolis e Teller (*Phys. Rev.* **75**, 1561 (1949)) e é dada por,

$$\chi(z) = 1 - 1.588z + \dots, \quad (6.169)$$

que é uma função universal independente do sistema que estamos trabalhando. Conhecendo esta função universal podemos determinar $\Phi(r)$, $\phi(r)$ e $V(r)$ e a densidade $\rho(r)$.

Para um átomo neutro, lembrando que $\rho_0 = 0$, obtemos,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \chi, \quad (6.170)$$

Número atômico	Energia de ligação(eV)	Varição (dados experimetais)
2	105	33%
3	270	33.6%
8	2666	28%
20	2.26×10^4	23%
30	5.8×10^4	21%
50	1.9×10^5	17%
80	5.74×10^5	13%

Tabela 6.4: Resultado para a energia de ligação de vários átomos, mostrando que quanto maior é o número de elétrons no sistema maior é a validade do método de Thomas- Fermi.

ou seja, mais precisamente usando o valor de b ,

$$V(r) \cong -\frac{Ze^2}{r} + 1.749e^2 \frac{Z^{4/3}}{a_0}. \quad (6.171)$$

O primeiro termo é a interação elétron-núcleo e segundo representa um termo médio da repulsão elétron-elétron. Este potencial é uma aproximação obtida introduzindo-se métodos estatísticos e clássicos, de modo que,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) \neq -\frac{e^2}{r}, \quad (6.172)$$

como esperamos.

Como vimos, o modelo de Thomas-Fermi prevê que átomos neutros não apresentam uma condição de contorno. Isto significa que a densidade de carga é limitada espacialmente. O método de Thomas-Fermi nos permite calcular de uma forma aproximada o potencial efetivo que cada elétron num sistema multieletrônico está sujeito e em seguida determinar algumas propriedades do sistema. É claro que pela própria natureza estatística deste modelo, esperamos que sua validade seja melhor quanto maior for o número de elétrons envolvidos no sistema. A Tabela (6.5) mostra os resultados para a energia de ligação de vários átomos usando o método de Thomas-Fermi.

6.6 Método de Hartree-Fock

O método do campo auto-consistente ou Hartree-Fock (HF) foi introduzi-

do em 1928 por Hartree e essencialmente consiste no modelo das partículas independentes, onde cada elétron move-se num determinado potencial efetivo que leva em conta a interação com o núcleo e a repulsão com os demais elétrons. O método original introduzido por Hartree não leva em conta a anti-simetria exigida pelo princípio de exclusão de Pauli. Modificações do método, introduzidas por Fock e Slater, permitiram incluir este fato, tornando o método mais geral. Afim de determinarmos a chamada equação de HF, comecemos considerando um sistema de N elétrons cuja função de onda, numa aproximação de partículas independentes, corresponde a um determinante de Slater Φ , que depende das coordenadas $q_1, q_2, q_3, \dots, q_N$.

O Hamiltoniano para um sistema de N elétrons pode ser escrito como,

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (6.173)$$

onde o primeiro termo representa a soma de N hamiltonianos de um corpo, cada um contendo a parte cinética e a interação nuclear, isto é,

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_i}. \quad (6.174)$$

O segundo termo é uma soma de $\frac{N(N-1)}{2}$ elétrons que representa interações entre dois corpos devido a repulsão entre os vários pares de elétrons.

Pelo método variacional sabemos que sendo E_0 a energia do estado fundamental deste sistema de N elétrons é,

$$E_0 \leq \langle \Phi | H | \Phi \rangle, \quad (6.175)$$

onde,

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix}. \quad (6.176)$$

O determinante de Slater Φ pode ser convenientemente escrito como,

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P u_\alpha(q_1) \dots u_\alpha(q_N), \quad (6.177)$$

onde P é um operador que gera permutações entre os elementos da função,

$$\phi = u_\alpha(q_1)u_\gamma(q_2)\dots u_\beta(q_N), \quad (6.178)$$

que é denominada de **função de Hartree**. O operador,

$$A = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P P, \quad (6.179)$$

é chamado de **operador anti-simetrizado**, cuja ação sobre a função de onda de Hartree a conveniente combinação anti-simétrica entre os orbitais atômicos que a constituem.

O operador A é hermitiano e também $A^2 = A$. É também possível mostrar que H comuta com A . Calculemos o elemento de matriz,

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = N! \langle \Phi_H | AH | \Phi_H \rangle, \quad (6.180)$$

já que $\Phi = \sqrt{N!} A \Phi_H$, e o termo $\sqrt{N!}$ aparece devido a definição de A . Assim,

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= N! \langle \Phi_H | HA^2 | \Phi_H \rangle, \\ &= N! \langle \Phi_H | HA | \Phi_H \rangle, \end{aligned} \quad (6.181)$$

e portanto,

$$\begin{aligned} E[\Phi] &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle, \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \Phi_H | h_i P | \Phi_H \rangle + \sum_{i < j=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \Phi_H | \frac{e^2}{r_{ij}} P | \Phi_H \rangle \end{aligned} \quad (6.182)$$

Como as funções atômicas são ortonormais,

$$\langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (6.183)$$

o primeiro termo desta soma fica reduzido à,

$$\langle h_i \rangle = \sum_\lambda \langle u_\lambda(q_i) | h_i | u_\lambda(q_i) \rangle, \quad \lambda = \alpha, \dots, \beta \quad (6.184)$$

e o segundo termo fica, após analisarmos cuidadosamente, dado por,

$$\langle ij \rangle = \sum_{\lambda, \mu} \left[\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \rangle - \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_\lambda(q_j) u_\mu(q_i) \rangle \right], \quad (6.185)$$

pois agora o operador em consideração mistura as funções de coordenadas q_i e q_j .

A soma sobre todos os pares pode ser convenientemente escrita por uma dupla soma envolvendo todos os pares e dividindo por 2 para não somarmos duas vezes o mesmo par. Assim,

$$E[\Phi] = \sum_{\lambda} \langle u_{\lambda}(q_i) | h_i | u_{\lambda}(q_i) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} \left[\langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \rangle - \langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_j) u_{\mu}(q_i) \rangle \right]. \quad (6.186)$$

Chamando de,

$$\mathcal{I}_{\lambda} = \langle u_{\lambda}(q_i) | h_i | u_{\lambda}(q_i) \rangle, \quad (6.187)$$

$$\mathcal{F}_{\lambda\mu} = \langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \rangle, \quad (6.188)$$

$$\mathcal{K}_{\lambda\mu} = \langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_j) u_{\mu}(q_i) \rangle, \quad (6.189)$$

de modo que o funcional $E[\Phi]$ é determinado pela expressão,

$$E[\Phi] = \sum_{\lambda} \mathcal{I}_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} [\mathcal{F}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}]. \quad (6.190)$$

Agora queremos determinar as condições que tornam este funcional um extremo preferencialmente um mínimo, porém não podemos esquecer que os orbitais atômicos aqui envolvidos possuem determinadas características, à saber,

$$\langle u_{\mu} | u_{\lambda} \rangle = \int u_{\mu}^* u_{\lambda} dq = \delta_{\mu\lambda}, \quad (6.191)$$

que constitui um vínculo para nosso problema.

Em vista das características do problema: queremos que $E[\Phi]$ seja estacionário, sujeito a determinado vínculo, é conveniente o uso de **método dos multiplicadores de Lagrange**. Este método é uma alternativa no cálculo de pontos extremos de funções (ou funcionais), que estão sujeitos a vínculos entre as variáveis. Somente para revisar este método, considere a função $f(x, y, z)$ onde há um vínculo,

$$\varphi(x, y, z) = 0, \quad (6.192)$$

entre as variáveis.

Este vínculo significa que as variáveis x, y, z não são mais independentes de modo que $df(x, y, z) = 0$ não fornece o extremo. Alternativamente,

$$df(x, y, z) + \lambda d\varphi(x, y, z) = 0, \quad (6.193)$$

onde λ é um parâmetro (multiplicador de Lagrange) escolhido de modo a satisfazer a equação acima. A equação acima aparece devido ao fato das três coordenadas não mais serem independentes. Da Eq.(6.193) tiramos que,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right) = 0. \quad (6.194)$$

Assim, obtemos quatro equações,

$$\varphi(x, y, z) = 0 \quad (6.195)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) = 0 \quad (6.196)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) = 0 \quad (6.197)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right) = 0 \quad (6.198)$$

cujas soluções nos fornecem (x, y, z) e λ . O ponto (x, y, z) representa o extremo de $f(x, y, z)$. Embora λ auxilie na determinação do extremo, este não necessariamente precisa ser calculado.

Após esta breve revisão sobre os multiplicadores de Lagrange, voltemos ao nosso funcional $E[\Phi]$. Vamos utilizar N^2 multiplicadores para determinar o extremo de $E[\Phi]$. Denotando estes multiplicadores por $\varepsilon_{\lambda, \mu}$, a condição de extremo para $E[\Phi]$ sujeito ao vínculo imposto pela Eq.(6.191) é

$$\delta E - \sum_{\lambda, \mu} \varepsilon_{\lambda, \mu} \delta \langle u_{\mu} | u_{\lambda} \rangle = 0. \quad (6.199)$$

De fato devido à ortogonalidade dos orbitais atômicos, a condição de extremo pode ser melhor escrita como,

$$\delta E - \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \delta \langle u_{\lambda} | u_{\lambda} \rangle = 0. \quad (6.200)$$

Notemos que esta condição de extremo trabalha com o conjunto de funções $\{u_\alpha(q_i)\}$ como variáveis. Alterações infinitesimais desta função levam a variações infinitesimais no produto $\langle u_\lambda | u_\lambda \rangle$ que denotamos por $\delta \langle u_\lambda | u_\lambda \rangle$. Utilizando as relações explícitas para E , em termos de \mathcal{I}_λ , $\mathcal{F}_{\lambda\mu}$ e $\mathcal{K}_{\lambda\mu}$, obtemos da Eq.(6.200),

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{\lambda} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] u_\lambda(q_i) + \sum_{\mu} \left[\int u_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_\mu(q_j) dq_j \right] u_\lambda(q_i) \\ - \sum_{\mu} \left[\int u_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_\mu(q_j) dq_j \right] u_\lambda(q_i) = \varepsilon_\lambda u_\lambda(q_i) \end{aligned} \quad (6.201)$$

onde a soma em μ engloba todos os N elétrons e as coordenadas q_i e q_j envolve as coordenadas espaciais e de spin. Esta equação é denominada de **Equação de Hartree-Fock**, e fornece um sistema de N equações integro-diferenciais que permitem calcular o conjunto de orbitais atômico $\{u_\lambda(q_i)\}$ que minimizam o funcional $E[\Phi]$ anterior.

Vamos ... a dependência de spin explicitamente,

$$u_\lambda(q_i) = u_\lambda(\mathbf{r}_i) \chi_{1/2, m_\lambda^z}. \quad (6.202)$$

Podemos escrever a Eq.(6.201) como,

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{\lambda} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] u_\lambda(\mathbf{r}_i) + \sum_{\mu} \left[\int u_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_\mu(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] u_\lambda(\mathbf{r}_i) \\ - \sum_{\mu} \delta_{m_\lambda^z, m_\mu^z} \left[\int u_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_\mu(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] u_\lambda(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_\lambda u_\lambda(\mathbf{r}_i). \end{aligned} \quad (6.203)$$

Para definirmos a equação de HF de uma maneira mais simples, é conveniente definirmos alguns operadores. Assim,

$$V_\mu^d(q_j) = \int u_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_\mu(q_j) dq_j, \quad (\text{operador direto}) \quad (6.204)$$

ou, na forma onde o spin foi eliminado,

$$V_\mu^d(\mathbf{r}_i) = \int u_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_\mu(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j, \quad (6.205)$$

e

$$V_{\mu}^{ex}(q_i)f(q_i) = \left[\int u_{\mu}^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} f(q_j) dq_j \right] u_{\mu}(q_i), \quad \text{operador exchange} \quad (6.206)$$

onde $f(q_i)$ é uma função arbitrária na q_i coordenada (espacial e spin). Com estas definições, a equação de HF assume a forma,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V^d(\mathbf{r}_i) - V^{ex.}(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = \varepsilon_{\lambda} u_{\lambda}(q_i), \quad (6.207)$$

onde,

$$V^d(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\mathbf{r}_i), \quad (6.208)$$

$$V^{ex.}(q_i) = \sum_{\mu} V_{\mu}^{ex.}(q_i). \quad (6.209)$$

Definindo,

$$V(q_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + V^d(\mathbf{r}_i) - V^{ex.}(q_i), \quad (6.210)$$

escrevemos a Eq.(6.207) como,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = \varepsilon_{\lambda} u_{\lambda}(q_i). \quad (6.211)$$

A equação acima mostra que os orbitais que minimizam o funcional satisfazem uma equação com o potencial modificado cujos autovalores são os multiplicadores de Lagrange.

A equação de HF apresenta uma interpretação física bastante interessante e que passaremos a discutir mais adiante.

A solução da equação de HF é um problema difícil pois representa um sistema de equações integro-diferenciais difícil de resolver mesmo com métodos numéricos. A maneira convencional de utilizar o método de HF é através de uma maneira iterativa. Começamos com uma série de orbitais atômicos individuais tipo hidrogenóide $u_{\alpha}^{(0)}, u_{\gamma}^{(0)}, \dots, u_{\beta}^{(0)}$. Com este conjunto de orbitais $\{u_{\lambda}^{(0)}\}$, calculamos os potenciais de $H - F$, V_{λ}^d , $V_{\lambda}^{ex.}$ e finalmente $V^{(1)}(q_i)$ que é o potencial de HF em primeira aproximação. Com isto teremos um conjunto de N equações diferenciais do tipo,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V^{(1)}(q_i) \right] u_\lambda^{(1)}(q_i) = \varepsilon_\lambda u_\lambda^{(1)}(q_i), \quad (6.212)$$

cuja solução fornece o conjunto $\{u_\lambda^{(1)}\}$. Este conjunto é agora utilizado para calcular os novos potenciais $V^{(2)}(q_i)$, que possibilitarão constituir um novo conjunto de equações diferenciais que agora fornecerão $\{u_\lambda^{(2)}\}$, e assim por diante. Desta forma o método é utilizado de uma maneira auto-consistente para gerar o campo de potencial que servirá para melhorar a solução. O método é utilizado até que V^n e V^{n-1} coincidam dentro de uma determinada precisão.

Vamos chamar de h_{HF} o operador que age sobre as funções, tendo como autovalor os multiplicadores de Lagrange,

$$h_{HF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V_\lambda^d(\mathbf{r}_i) - V_\lambda^{ex.}(q_i), \quad (6.213)$$

que é um operador de energia onde os dois primeiros termos representam a energia cinética e a interação nuclear do elétron; o termo $V_\lambda^d(\mathbf{r}_i)$ representa a **energia potencial média** devido a presença dos demais $(N - 1)$ elétrons, como é sugerida pela própria expressão de $V_\lambda^d(\mathbf{r}_i)$; o último termo $V_\lambda^{ex.}(q_i)$ representa um **termo de exchange** (não local) que leva em conta os efeitos da interação entre o orbital λ com os $(N - 1)$ demais orbitais ocupados por elétrons. Desta forma, esta é toda a informação contida no valor de ε_λ . Assim não devemos esperar que uma simples soma de ε_λ , sobre todos os λ leve à energia do sistema, porque ao efetuarmos $\sum_\lambda \varepsilon_\lambda$, estamos duplicando termos de troca direta e exchange. De fato, através da equação de HF é fácil mostrar que,

$$\varepsilon_\lambda = \mathcal{I}_\lambda + \sum_\mu (\mathcal{F}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}) \quad (6.214)$$

e a soma de todos os termos,

$$\begin{aligned} \sum_\lambda \varepsilon_\lambda &= \sum_\lambda \mathcal{I}_\lambda + \sum_{\lambda,\mu} (\mathcal{F}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}), \\ &= \sum_\lambda \mathcal{I}_\lambda + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu} (\mathcal{F}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}) + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu} (\mathcal{F}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}), \\ &= E + \frac{1}{2} \sum_{\lambda,\mu} (\mathcal{F}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}), \end{aligned} \quad (6.215)$$

ou seja,

$$E = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} \mathcal{F}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}. \quad (6.216)$$

De modo que a energia do sistema não corresponde à simples soma dos ε_{λ} , mas devemos descontar as energias mútuas que nesta simples soma foram contadas duas vezes.

Vamos imaginar um átomo inicialmente com N elétrons dos quais removemos um elétron, deixando o sistema com $N - 1$ elétrons. Calculemos a diferença de energia entre estas duas situações:

$$\begin{aligned} E_N - E_{N-1} &= \sum_{\lambda=1}^N \mathcal{I}_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^N (\mathcal{F}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}) - \sum_{\lambda=1}^{N-1} \mathcal{I}_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^{N-1} (\mathcal{F}_{\alpha\beta} - \mathcal{K}_{\alpha\beta}), \\ &= \mathcal{I}_{\lambda} + \sum_{\mu=1}^N (\mathcal{F}_{\lambda\mu} - \mathcal{K}_{\lambda\mu}), \\ &= \varepsilon_{\lambda}. \end{aligned} \quad (6.217)$$

Assim, $E_N - E_{N-1} = \varepsilon_{\lambda}$, fornecendo uma interpretação física para a quantidade ε_{λ} . “ ε_{λ} representa aproximadamente a energia de ionização do elétrons λ .”

Este resultado é conhecido como **teorema de Koopman**, é claro que é um resultado aproximado, porque a remoção de um elétrons provoca um rearranjo nos demais orbitais que aqui estamos ignorando.

Uma aplicação interessante do método de HF são átomos multieletrônicos que apresentam subcamadas fechadas como *Be* e outros. Neste caso, o problema recebe uma considerável simplificação porque cada orbital aparecerá duas vezes no determinante de Slater, uma vez com spin para cima (*up*) e outra com spin para baixo (*down*).

Exemplo 1 *Vamos considerar o estado fundamental para o átomo de Be.*

O átomo de Berílio tem 4 elétrons $1s^2 2s^2$, e portanto o estado fundamental é constituído de quatro orbitais *s*, e o termo que representa este estado é representado por 1s . Vamos começar escrevendo o conjunto de funções que permutando fornece a função inicial Φ . Assim,

$$\{u_{1s\uparrow}(q_1), u_{1s\downarrow}(q_2), u_{2s\uparrow}(q_3), u_{2s\downarrow}(q_4)\}. \quad (6.218)$$

Utilizando a definição do potencial de HF e usando os orbitais acima, tiramos,

$$\mathcal{V}_i = -\frac{4e^2}{r_i} + V_{1s\uparrow}^d + V_{1s\downarrow}^d + V_{2s\uparrow}^d + V_{2s\downarrow}^d - V_{1s\uparrow}^{ex.} - V_{1s\downarrow}^{ex.} - V_{2s\uparrow}^{ex.} - V_{2s\downarrow}^{ex.} \quad (6.219)$$

Alguns termos serão zero devido à não auto interação. Vamos agora separar as coordenadas de spin, escrevendo,

$$\begin{aligned} u_{1s\uparrow}(q) &= u_{1s}(\mathbf{r})\chi_+ \\ u_{1s\downarrow}(q) &= u_{1s}(\mathbf{r})\chi_- \\ u_{2s\uparrow}(q) &= u_{2s}(\mathbf{r})\chi_+ \\ u_{2s\downarrow}(q) &= u_{2s}(\mathbf{r})\chi_- \end{aligned} \quad (6.220)$$

Como os elétrons 1s ou 2s apresentam mesma parte espacial, a equação de HF é reduzida a um sistema de duas equações integro-diferenciais acopladas,

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{4e^2}{r} + V_{1s}^d(\mathbf{r}) + 2V_{2s}^d(\mathbf{r}) - V_{2s}^{ex.}(\mathbf{r}) \right] u_{1s}(\mathbf{r}) = E_{1s}u_{1s}(\mathbf{r}) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{4e^2}{r} + V_{2s}^d(\mathbf{r}) + 2V_{1s}^d(\mathbf{r}) - V_{1s}^{ex.}(\mathbf{r}) \right] u_{2s}(\mathbf{r}) = E_{2s}u_{2s}(\mathbf{r}) \end{cases}, \quad (6.221)$$

onde,

$$V_{1s}^d(\mathbf{r}) = \int u_{1s}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} u_{1s}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (6.222)$$

$$V_{1s}^{ex.}(\mathbf{r})f(\mathbf{r}) = \left[\int u_{1s}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] u_{1s}(\mathbf{r}), \quad (6.223)$$

e $V_{2s}^d(\mathbf{r})$ e $V_{2s}^{ex.}(\mathbf{r})$ definidos da mesma maneira.

O sistema de equações acima fornece as soluções para estados e energias dos estados fundamentais do átomo de Berílio. A solução do sistema de equações acima deve, evidentemente, ser feita numericamente segundo o método iterativo já discutido anteriormente. Resolvendo o caso do *Be* numericamente obtemos,

$$E_{HF} = -14.573 \quad E_{exato} = -14.667$$

A maioria dos exemplos que poderemos fornecer para a solução de átomos usando o método de HF, levam a sistemas de equações somente solúveis por métodos numéricos. Para o leitor interessado, um tratamento de dois casos exatamente solúveis pode ser visto na Revista de Ensino de Física de

Capítulo 7

Aproximação para o Sistema de Dois Níveis

7.1 Introdução

A interação de campo de luz com o sistema atômico é uma das mais importantes ferramentas para podermos fazer um diagnóstico da estrutura e do comportamento dos átomos. Sua importância é tão grande que chega a ser a principal responsável pelo desenvolvimento da mecânica quântica como um todo, além de obviamente ser o principal na física atômica e molecular.

O bom conhecimento do comportamento dos átomos na presença de radiação é fundamental para o entendimento de toda a espectroscopia tanto em sólidos, líquidos, gases e de vários efeitos lineares e não-lineares neles presente. Vamos abordar os vários aspectos desta interação de uma forma bastante simplificado. Iniciaremos com a obtenção do Hamiltoniano básico do sistema atômico na presença da radiação, resolveremos o sistema de dois níveis, regras de seleção, emissão espontânea, etc.

7.2 Carga num Campo Eletromagnético

Como sabemos, quando uma carga encontra-se na presença de campo

eletromagnético, sobre ela existe uma força denominada de **Força de Lorentz**,

$$\mathbf{F} = q \left(\frac{\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}}{c} + \mathbf{E} \right), \quad (7.1)$$

onde,

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad (7.2)$$

e

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi, \quad (7.3)$$

sendo que \mathbf{A} e ϕ são respectivamente os chamados **potenciais vetorial e escalar**. A partir desta expressão de força é possível mostrar que a Lagrangiana para o sistema descrito acima é,

$$L = \frac{1}{2} m \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{q}{c} \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) - q\phi. \quad (7.4)$$

Conhecendo-se a Lagrangiana é possível determinar o Hamiltoniano do sistema à partir da determinação dos momentos $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}_i}$. Para simplificar os cálculos, escrevemos a Lagrangiana acima na forma,

$$L = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^3 \dot{r}_i \dot{r}_i + \frac{q}{c} \sum_{i=1}^3 \dot{r}_i A_i - q\phi, \quad (7.5)$$

onde o índice i representa as componentes. Com isso os momentos são facilmente determinados e obtemos,

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}_i} = m \dot{r}_i + \frac{q}{c} A_i. \quad (7.6)$$

Este resultado nos mostra que na presença do campo eletromagnético, o momento canônico (isto é, aqueles utilizados nas equações de Hamilton) não é mais o simples produto da massa pela velocidade, mas temos a adição de termos do potencial vetor.

Com os p_i , escrevemos o Hamiltoniano na forma convencional,

$$H = \sum_i^3 p_i \dot{r}_i - L. \quad (7.7)$$

Assim, em termos do momento p_i encontramos,

$$H = \frac{1}{m} \sum_i^3 p_i \left(p_i - \frac{q}{c} A_i \right) - \frac{1}{2m} \sum_i^3 \left(p_i - \frac{q}{c} A_i \right)^2 - \frac{q}{mc} \sum_i^3 \left(p_i - \frac{q}{c} A_i \right) A_i + q\phi. \quad (7.8)$$

Como estamos na mecânica clássica, onde as funções permutam sem problema, podemos escrever,

$$H = \frac{1}{m} \sum_i^3 \left(p_i p_i - \frac{q}{c} p_i A_i - \frac{1}{2} p_i p_i + \frac{q}{c} p_i A_i - \frac{q^2}{2c^2} A_i A_i - \frac{q}{c} p_i A_i + \frac{q^2}{c^2} A_i A_i \right) + q\phi. \quad (7.9)$$

Portanto,

$$H = \frac{1}{m} \sum_i^3 \left(\frac{1}{2} p_i p_i - \frac{q}{mc} p_i A_i + \frac{q^2}{2mc^2} A_i A_i \right) + q\phi, \quad (7.10)$$

que pode ser facilmente escrita como,

$$H = \frac{1}{2} \left(\mathbf{P} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi. \quad (7.11)$$

Esta função hamiltoniana será o operador Hamiltoniano em mecânica quântica. Assim, um elétron ($q = -e$) na presença da radiação é descrito pelo Hamiltoniano,

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(r) + \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} + \frac{e^2}{mc^2} \mathbf{A}^2. \quad (7.12)$$

O termo em \mathbf{A}^2 como veremos mais adiante representará o espalhamento de luz de um átomo havendo emissão de dois fótons (ou mesmo absorção de dois fótons) e portanto não contribuem para interação de um único fóton. Isto pode ser visto facilmente do fato que o termo \mathbf{A}^2 tem a dependência temporal dada por $e^{i2\omega t}$ e como $e^{iEt/\hbar}$ este termo conseguirá acoplar níveis que tenham $E \sim 2\hbar\omega$. Significando portanto transição de dois fótons. Além disto, o termo em \mathbf{A}^2 aparecerá com ordem de $\frac{e^2}{c^2}$ que é pequeno e pode ser desprezado. A equação para \mathbf{A} é do tipo,

$$-\nabla^2 \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(r, t), \quad (7.13)$$

e estando longe da fonte, obtemos a forma simples,

$$-\nabla^2 \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0, \quad (7.14)$$

que apresenta como solução,

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0(\mathbf{r})e^{-i\omega t}, \quad (7.15)$$

com,

$$\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (7.16)$$

Da relação $\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$, temos que $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$ está determinando direcionalmente pela polarização do campo ($\hat{\varepsilon}$). Assim sendo,

$$\mathbf{A} = \hat{\varepsilon} \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (7.17)$$

A dependência temporal está relacionada com conservação de energia, de modo que este campo será capaz de promover transições onde a energia transferida é $E = \hbar\omega$. A dependência espacial é que determinará a probabilidade de transição. Este termo pode ser expandido,

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 + (i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + \frac{1}{2}(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \dots \quad (7.18)$$

Em se tratando do sistema atômico $r \sim 1 \text{ \AA}$, enquanto $k \sim \frac{1}{5000} \text{ \AA}^{-1}$, e assim o termo mais dominante é o primeiro. Neste caso, onde consideramos $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$ constante, temos a chamada **aproximação de dipolo elétrico**, o segundo termo seria dipolo magnético, o terceiro quadrupolo elétrico, etc. Assim a aproximação de dipolo nada mais é do que considerarmos o campo da radiação eletromagnética como constante (isto é, sem dependência espacial) ao longo da extensão atômica. Neste caso, ao interagir com o campo eletromagnético, o campo redistribui a carga eletrônica que gera um dipolo elétrico $\boldsymbol{\mu}$ com energia de interação com o campo da forma $-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$. Voltaremos a falar mais da aproximação dipolar no futuro. Para o momento, basta considerarmos,

$$H_{int} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}, \quad (7.19)$$

com sendo a parte do Hamiltoniano relativo à interação. O operador dipolo será mostrado futuramente.

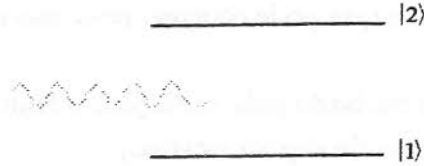


Figura 7.1: Representação esquemática do sistema de dois níveis interagindo com um campo de radiação

7.3 Níveis Interagindo com o Campo Eletromagnético

Antes de considerarmos a interação da radiação com o átomo, que é um sistema complexo, rico em números quânticos, etc., vamos considerar o caso mais simples que consiste em dois níveis de ocupação com paridades opostas. Assim, seja os sistemas com os níveis 1 e 2, cujos valores de energia são E_1 e E_2 , irradiado por radiação de frequência ω e polarização $\hat{\epsilon}$ e amplitude ϵ_0 , conforme indicado na Fig.(7.1)

Na ausência do campo de radiação cada um dos estados é representado pelas funções de onda,

$$\psi_1(\mathbf{r}, t) = e^{-iE_1t/\hbar} \phi_1(\mathbf{r}), \tag{7.20}$$

e

$$\psi_2(\mathbf{r}, t) = e^{-iE_2t/\hbar} \phi_2(\mathbf{r}), \tag{7.21}$$

que são soluções da equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_0 \psi. \tag{7.22}$$

Quando a radiação incide sobre o sistema, podemos imaginar que o campo interage com a distribuição de cargas do sistema modificando-a consideravelmente, e em termos energéticos o sistema fica numa superposição dos estados

168CAPÍTULO 7. APROXIMAÇÃO PARA O SISTEMA DE DOIS NÍVEIS

$|1\rangle$ e $|2\rangle$, já que isto é tudo o que pode ocorrer, pois, são os dois únicos estados disponíveis.

Quando o sistema é perturbado pela radiação, o Hamiltoniano do sistema passa a ser (na aproximação de dipolo elétrico),

$$H = H_0 + H_{int.}, \quad (7.23)$$

onde $H_{int.}$ é a interação dipolar.

Como mencionado, a radiação produz uma mistura de estados de modo que a nova função de onda do sistema é dada por,

$$\psi = a_1(t)\psi_1(\mathbf{r}, t) + a_2(t)\psi_2(\mathbf{r}, t), \quad (7.24)$$

que é solução da,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi. \quad (7.25)$$

Substituindo as Eqs.(7.20) e Eq.(7.21) na Eq.(7.24) e em seguida na Eq.(7.25) obtemos,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [a_1(t)e^{-iE_1t/\hbar}\phi_1(\mathbf{r}) + a_2(t)e^{-iE_2t/\hbar}\phi_2(\mathbf{r})] = (H_0 + H_{int.}) (a_1(t)e^{-iE_1t/\hbar}\phi_1(\mathbf{r}) + a_2(t)e^{-iE_2t/\hbar}\phi_2(\mathbf{r})). \quad (7.26)$$

Como $\phi_1(\mathbf{r})$ e $\phi_2(\mathbf{r})$ são soluções de H_0 , de modo que o segundo termo da Eq.(7.26) fica,

$$= a_1(t)e^{-iE_1t/\hbar}E_1\phi_1(\mathbf{r}) + a_1(t)e^{-iE_1t/\hbar}H_{int.}\phi_1(\mathbf{r}) + a_2(t)e^{-iE_2t/\hbar}E_2\phi_2(\mathbf{r}) + a_2(t)e^{-iE_2t/\hbar}H_{int.}\phi_2(\mathbf{r}). \quad (7.27)$$

Assim a equação total fica escrita como,

$$i\hbar \left[\dot{a}_1(t)e^{-iE_1t/\hbar}\phi_1(\mathbf{r}) - ia_1(t)\frac{E_1}{\hbar}e^{-iE_1t/\hbar}\phi_1(\mathbf{r}) + \dot{a}_2(t)e^{-iE_2t/\hbar}\phi_2(\mathbf{r}) - ia_2(t)\frac{E_2}{\hbar}e^{-iE_2t/\hbar}\phi_2(\mathbf{r}) \right] = a_1(t)e^{-iE_1t/\hbar}E_1\phi_1(\mathbf{r}) + a_1(t)e^{-iE_1t/\hbar}H_{int.}\phi_1(\mathbf{r}) + a_2(t)e^{-iE_2t/\hbar}E_2\phi_2(\mathbf{r}) + a_2(t)e^{-iE_2t/\hbar}H_{int.}\phi_2(\mathbf{r}). \quad (7.28)$$

Multiplicando a Eq. (7.28) por $\phi_1^*(\mathbf{r})$ e integrando, levando em conta que,

$$\int \phi_1^*(\mathbf{r})\phi_1(\mathbf{r})d^3r = 1, \quad (7.29)$$

$$\int \phi_1^*(\mathbf{r})\phi_2(\mathbf{r})d^3r = 0, \quad (7.30)$$

7.3. NÍVEIS INTERAGINDO COM O CAMPO ELETROMAGNÉTICO 169

e

$$\int \phi_1^*(\mathbf{r}) H_{int.} \phi_1(\mathbf{r}) d^3r = 0 \left(\begin{array}{l} H_{int.} \text{ é ímpar e não pode conec-} \\ \text{tar estados de mesma paridade} \end{array} \right), \quad (7.31)$$

encontramos,

$$i\hbar \dot{a}_1(t) e^{-iE_1 t/\hbar} + a_1(t) e^{-iE_1 t/\hbar} E_1 = a_1(t) e^{-iE_1 t/\hbar} E_1 + a_2(t) e^{-iE_2 t/\hbar} V_{12}. \quad (7.32)$$

Fazendo agora a multiplicação na Eq.(7.28) por $\phi_1^*(\mathbf{r})$ obtemos outra equação semelhante à esta, de forma que teremos,

$$\dot{a}_1(t) = -\frac{iV_{12}}{\hbar} a_2(t) e^{-i\frac{(E_2-E_1)}{\hbar}t}, \quad (7.33)$$

e

$$\dot{a}_2(t) = -\frac{iV_{21}}{\hbar} a_1(t) e^{i\frac{(E_2-E_1)}{\hbar}t}, \quad (7.34)$$

onde,

$$V_{12} = \int \phi_1^*(\mathbf{r}) H_{int.} \phi_2(\mathbf{r}) d^3r \quad (7.35)$$

e

$$V_{21} = \int \phi_2^*(\mathbf{r}) H_{int.} \phi_1(\mathbf{r}) d^3r. \quad (7.36)$$

Estas equações, que descrevem a evolução temporal das amplitudes $a_1(t)$ e $a_2(t)$, não constituem uma aproximação e são válidas para qualquer intensidade de campo.

Os termos $|a_1(t)|^2$ e $|a_2(t)|^2$ representam as amplitudes de probabilidades dos estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ serem ocupados respectivamente, e portanto,

$$|a_1(t)|^2 + |a_2(t)|^2 = 1. \quad (7.37)$$

Representando explicitamente a interação,

$$H_{int.} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (7.38)$$

escrevemos a Eq.(7.35) como,

$$\begin{aligned} V_{12} &= \int \phi_1^*(\mathbf{r}) (-\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}) \phi_2(\mathbf{r}) d^3r \\ &= -\boldsymbol{\mu}_{12} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (7.39)$$

170CAPÍTULO 7. APROXIMAÇÃO PARA O SISTEMA DE DOIS NÍVEIS

Da mesma forma teremos para a Eq.(7.36),

$$V_{21} = -\mu_{21} \cdot \epsilon. \quad (\mu_{21}^* = \mu_{12}) \quad (7.40)$$

Considerando um campo de radiação da forma $\epsilon = \frac{1}{2} (\epsilon_0 e^{-i\omega t} + h.c.)$ temos que as Eqs.(7.33) e (7.34) tornam-se,

$$\dot{a}_1(t) = \frac{i\mu_{12} \cdot \epsilon_0}{2\hbar} a_2(t) [e^{-i(\omega - \omega_{12})t} + e^{-i(\omega + \omega_{12})t}] \quad (7.41)$$

e

$$\dot{a}_2(t) = \frac{i\mu_{21} \cdot \epsilon_0}{2\hbar} a_1(t) [e^{-i(\omega - \omega_{12})t} + e^{-i(\omega + \omega_{12})t}], \quad (7.42)$$

onde $\omega_{12} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$. Podemos notar que as duas equações acima são equações acopladas para $a_1(t)$ e $a_2(t)$.

No caso de termos o campo eletromagnético de **baixa intensidade** teremos pouca probabilidade de transição e portanto podemos tomar $a_1(t) \sim 1$, de modo que a Eq.(7.42) fica,

$$\dot{a}_2(t) = \frac{i\mu_{21} \cdot \epsilon_0}{2\hbar} [e^{-i(\omega - \omega_{12})t} + e^{-i(\omega + \omega_{12})t}], \quad (7.43)$$

e podemos integrá-la com a condição de contorno que $t = 0$ e $a_2(t) = 0$,

$$\int_0^t \frac{da_2(t)}{dt} dt = \frac{i\mu_{21} \cdot \epsilon_0}{2\hbar} \int_0^t [e^{-i(\omega - \omega_{12})t} + e^{-i(\omega + \omega_{12})t}] dt$$

$$a_2(t) = -\frac{\mu_{21} \cdot \epsilon_0}{2\hbar} \left[\frac{e^{-i(\omega - \omega_{12})t} - 1}{\omega - \omega_{12}} - \frac{e^{-i(\omega + \omega_{12})t} - 1}{\omega + \omega_{12}} \right]. \quad (7.44)$$

O termo que aparece com $\omega + \omega_{12}$ no denominador é chamado de termo antiressonante e pode ser desprezado. Assim obtemos para a amplitude de probabilidade,

$$|a_2(t)|^2 = \frac{|\mu_{21} \cdot \epsilon_0|^2 t^2}{(2\hbar)^2} \left\{ \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega - \omega_{12})t}{\left[\frac{1}{2}(\omega - \omega_{12})t\right]^2} \right\}, \quad (7.45)$$

que em ressonância $\omega \sim \omega_{12}$, apresenta uma dependência quadrática com t , de modo que a probabilidade de transição do estado $|1\rangle$ para o estado $|2\rangle$ aumenta quadraticamente com o tempo. É claro que esta aproximação vale para tempos muito curtos, onde $a_2(t) \ll 1$, conforme Fig.(7.2).

7.3. NÍVEIS INTERAGINDO COM O CAMPO ELETROMAGNÉTICO 171

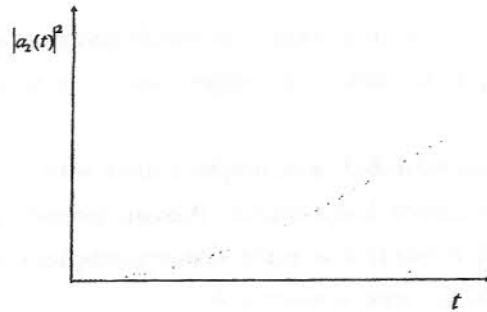


Figura 7.2: Amplitude de probabilidade para o estado |2> na ressonância, onde $\omega \sim \omega_{12}$ e tempos muito curtos ($a_2 \ll 1$).

Quando não podemos fazer a aproximação de baixas intensidades, temos que resolver as equações para $a_1(t)$ e $a_2(t)$. Desprezando os termos $\omega + \omega_{12}$ (antiressonantes), temos que as equações são escritas como,

$$\dot{a}_1(t) = i \frac{\mu_{12} \cdot \epsilon_0}{2\hbar} a_2(t) [e^{-i(\omega - \omega_{12})t}], \quad (7.46)$$

$$\dot{a}_2(t) = i \frac{\mu_{21} \cdot \epsilon_0}{2\hbar} a_1(t) [e^{i(\omega - \omega_{12})t}]. \quad (7.47)$$

Tomando a derivada da segunda equação temos,

$$\ddot{a}_2(t) = i \frac{\mu_{21} \cdot \epsilon_0}{2\hbar} [\dot{a}_1(t) e^{-i(\omega - \omega_{12})t} - i a_1(t) (\omega - \omega_{12}) e^{i(\omega - \omega_{12})t}], \quad (7.48)$$

substituindo a Eq.(7.46) obtemos,

$$\ddot{a}_2(t) + i(\omega - \omega_{12}) \dot{a}_2(t) + \frac{|\mu_{21} \cdot \epsilon_0|^2}{(2\hbar)^2} a_2(t) = 0. \quad (7.49)$$

Assumindo $\mu_{12} \cdot \epsilon_0 = \mu_{21} \cdot \epsilon_0$ (polarização paralela ao momento de dipolo, definimos,

$$\Omega_R = \frac{\mu_{12} \epsilon_0}{\hbar}, \quad (7.50)$$

como sendo a **frequência de Rabi** que é uma medida da força matriz que produz a transição como veremos adiante. Assim,

$$\ddot{a}_2(t) + i(\omega - \omega_{12}) \dot{a}_2 + \frac{\Omega_R}{4} a_2(t) = 0. \quad (7.51)$$

172CAPÍTULO 7. APROXIMAÇÃO PARA O SISTEMA DE DOIS NÍVEIS

A condição inicial que deveremos tomar na resolução desta equação é $a_2(0) = 0$, pois consideramos que no início do experimento o sistema encontrava-se no estado $|1\rangle$.

Quando $\omega = \omega_{12}$ (ressonância), a equação acima tem somente uma solução oscilatória como um oscilador harmônico. Assim, propomos uma solução do tipo $a_2(t) = Ae^{\lambda t} \sin \beta t$ e partimos para determinação de λ e β . Após um pouco de álgebra, a solução que obtemos é,

$$|a_1(t)|^2 = \frac{(\omega - \omega_{12})^2}{(\omega - \omega_{12})^2 + \Omega_R^2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{(\omega - \omega_{12})^2 + \Omega_R^2} t \right) + \cos^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{(\omega - \omega_{12})^2 + \Omega_R^2} t \right) \quad (7.52)$$

e

$$|a_2(t)|^2 = \frac{\Omega_R}{(\omega - \omega_{12})^2 + \Omega_R^2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \sqrt{(\omega - \omega_{12})^2 + \Omega_R^2} t \right), \quad (7.53)$$

o termo $\omega - \omega_{12} = \Delta$ é denominada de “*detuning*” e

$$\Omega'_R = \sqrt{\Delta^2 + \Omega_R^2}, \quad (7.54)$$

é denominada de **frequência de Rabi modificada**, de modo que,

$$|a_1(t)|^2 = \frac{\Delta^2}{\Omega_R'^2} \sin^2 \left(\frac{\Omega'_R t}{2} \right) + \cos^2 \left(\frac{\Omega'_R t}{2} \right), \quad (7.55)$$

$$|a_2(t)|^2 = \frac{\Delta^2}{\Omega_R'^2} \sin^2 \left(\frac{\Omega'_R t}{2} \right). \quad (7.56)$$

Graficando obtemos a Fig.(7.3). $|a_2(t)|^2$ representa a probabilidade do sistema estar no estado $|2\rangle$. Quando temos $|a_2(t)|^2$ aumentando com o tempo temos o sistema atômico obtendo energia do campo eletromagnético, enquanto para $|a_2(t)|^2$ diminuindo o sistema fornece energia ao campo. Assim quando um sistema de dois níveis é colocado na presença de um campo monocromático, a probabilidade de encontrarmos o sistema no estado excitado oscila com frequência de Rabi, e a amplitude é máxima quando o sistema está em ressonância.

A solução que apresentamos só é verdadeira quando uma vez que o sistema seja excitado ele não tem outra opção senão devolver de uma forma coerente a energia de volta ao campo. Isto estabelece uma perfeita coerência entre

7.3. NÍVEIS INTERAGINDO COM O CAMPO ELETROMAGNÉTICO 173

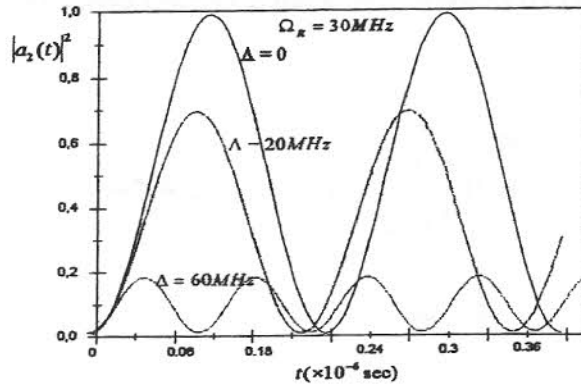


Figura 7.3: Amplitude de probabilidade do estado $|2\rangle$ ser ocupado. Representamos essa probabilidade para três frequências de “defuning”, conforme indicado na figura.

os dois estados. Evidentemente que o que falamos acima é verdadeiro se o nível $|2\rangle$ (nível excitado) for perfeitamente estável, de modo que ao a presença da radiação a probabilidade é bloqueada no valor que se encontra neste instante. O estado $|2\rangle$, não é na realidade estável por um série de razões que discutiremos oportunamente. Não sendo estável existe uma taxa Γ que representa o estado $|2\rangle$ relaxando para o estado $|1\rangle$. Isto significa em média o sistema viverá no estado excitado um determinado tempo $\frac{1}{\Gamma}$.

Quanto maior a probabilidade de encontrarmos o sistema no estado $|2\rangle$,

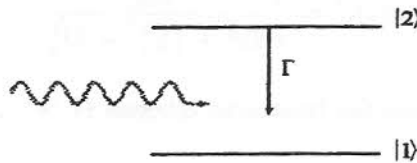


Figura 7.4: Taxa de relaxação do estado $|2\rangle$ para o estado $|1\rangle$.

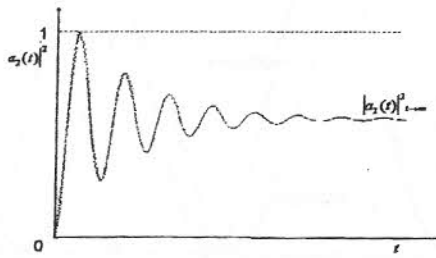


Figura 7.5: Probabilidade de ocupação do estado $|2\rangle$, considerando um tempo de relaxação Γ .

maior é a contribuição da relaxação que é um termo negativo para $a_2(t)$ e positivo para $a_1(t)$. Assim, as equações para $a_1(t)$ e $a_2(t)$ precisam ser levemente modificadas incluindo-se o termo de relaxação,

$$\dot{a}_1(t) = i\frac{\Omega_R}{2}a_2(t)e^{-i(\omega-\omega_{12})t} + \frac{\Gamma}{2}a_1(t), \quad (7.57)$$

$$\dot{a}_2(t) = i\frac{\Omega_R}{2}a_1(t)e^{i(\omega-\omega_{12})t} - \frac{\Gamma}{2}a_2(t). \quad (7.58)$$

Estas equações podem facilmente serem resolvidas, e a solução que obtemos para $|a_2(t)|^2$ é agora uma função oscilatória que decai para um valor fixo no tempo e podemos mostrar que,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |a_2(t)|^2 = \frac{1}{2} \frac{\Omega_R^2}{\Delta^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + \Omega_R^2}, \quad (7.59)$$

de modo que para uma radiação bastante intensa $\Omega \gg \Delta, \Gamma$,

$$|a_2(t)|^2 \cong \frac{1}{2}. \quad (7.60)$$

Portanto o sistema gasta, em média, metade do seu tempo no estado excitado e metade no estado fundamental. É possível da mesma forma determinar o dipolo induzido.

Exemplo 1 O Caso do Campo Interrompido

7.3. NÍVEIS INTERAGINDO COM O CAMPO ELETROMAGNÉTICO 175

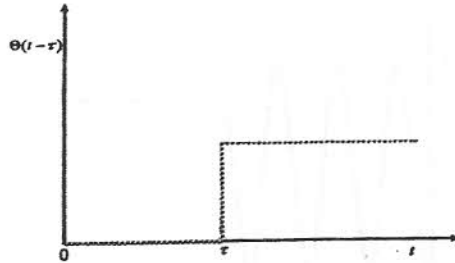


Figura 7.6: Função degrau.

O sistema que resolvemos considera o campo de radiação presente em todos os instantes. Consideremos o caso onde o campo é desligado num determinado instante $t = \tau$. Este caso é representado considerando a amplitude do campo como,

$$\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon_0[1 - \Theta(t - \tau)], \quad (7.61)$$

onde Θ é a função degrau.

As equações para $a_1(t)$ e $a_2(t)$ são agora escritas da seguinte forma,

$$\dot{a}_1(t) = i \frac{\mu_{12}}{2\hbar} \varepsilon_0 [1 - \Theta(t - \tau)] a_2(t) e^{-i(\omega - \omega_{12})t}, \quad (7.62)$$

$$\dot{a}_2(t) = i \frac{\mu_{21}}{2\hbar} \varepsilon_0 [1 - \Theta(t - \tau)] a_1(t) e^{i(\omega - \omega_{12})t}. \quad (7.63)$$

e para simplificar, consideremos o caso onde $\omega = \omega_{12}$. Assim,

$$\dot{a}_1(t) = i \frac{\mu_{12}}{2\hbar} \varepsilon_0 [1 - \Theta(t - \tau)] a_2(t), \quad (7.64)$$

$$\dot{a}_2(t) = i \frac{\mu_{21}}{2\hbar} \varepsilon_0 [1 - \Theta(t - \tau)] a_1(t). \quad (7.65)$$

Derivando a segunda equação no tempo, encontramos,

$$\ddot{a}_2(t) = \frac{i\mu_{21}}{2\hbar} \varepsilon_0 \delta(t - \tau) a_1(t) + \frac{i\mu_{21}}{2\hbar} \varepsilon_0 [1 - \Theta(t - \tau)] \dot{a}_1(t). \quad (7.66)$$

Para $t > \tau$, a equação acima fica reduzida a,

$$\ddot{a}_2(t) = \frac{i\mu_{21}\varepsilon_0}{2\hbar} \dot{a}_1(t) \quad (7.67)$$

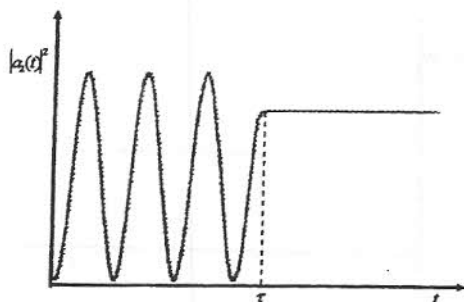


Figura 7.7:

e usando $\dot{a}_1(t)$ ($t < \tau$) da primeira equação,

$$a_2(t) = i \sin\left(\frac{1}{2}\Omega_R t\right). \quad (7.68)$$

Para $t < \tau$, $\ddot{a}_1(t)$, e a solução,

$$a_2(t) = \alpha + \beta t. \quad (7.69)$$

No instante $t = \tau$ ambas soluções devem coincidir,

$$i \sin\left(\frac{1}{2}\Omega_R t\right) = \alpha + \beta t. \quad (7.70)$$

Como, $\dot{a}_1(t) = \dot{a}_2(t) = 0$ para $t < \tau$, $\beta = 0$. Assim, $\alpha = i \sin\left(\frac{1}{2}\Omega_R t\right)$, e portanto,

$$a_2(t) = \begin{cases} i \sin\left(\frac{1}{2}\Omega_R t\right) & t < \tau \\ i \sin\left(\frac{1}{2}\Omega_R t\right) & t \geq \tau \end{cases}. \quad (7.71)$$

Ou seja, o sistema oscila na superposição de estados e a fração de superposição é fixada quando o campo é interrompido. (Veja Fig.(7.7))