

Física Quântica

Aula 16

O Átomo de Hidrogênio parte 3:

Regras de Transição,

Spin do Elétron

e

Princípio de Exclusão de Pauli

18 de abril de 2016

Transições atômicas e regras de seleção.

Vimos que, com a consideração de que o potencial é o de Coulomb na equação de Schrödinger para átomos tipo hidrogênio, a energia não depende dos números quânticos l e m ,

$$E_n = -\frac{\mu}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$

⇒ degenerescência dos estados em relação a l e m .

Existem regras de seleção envolvidas nas transições entre níveis de energia (quando o átomo absorve ou emite um fóton).

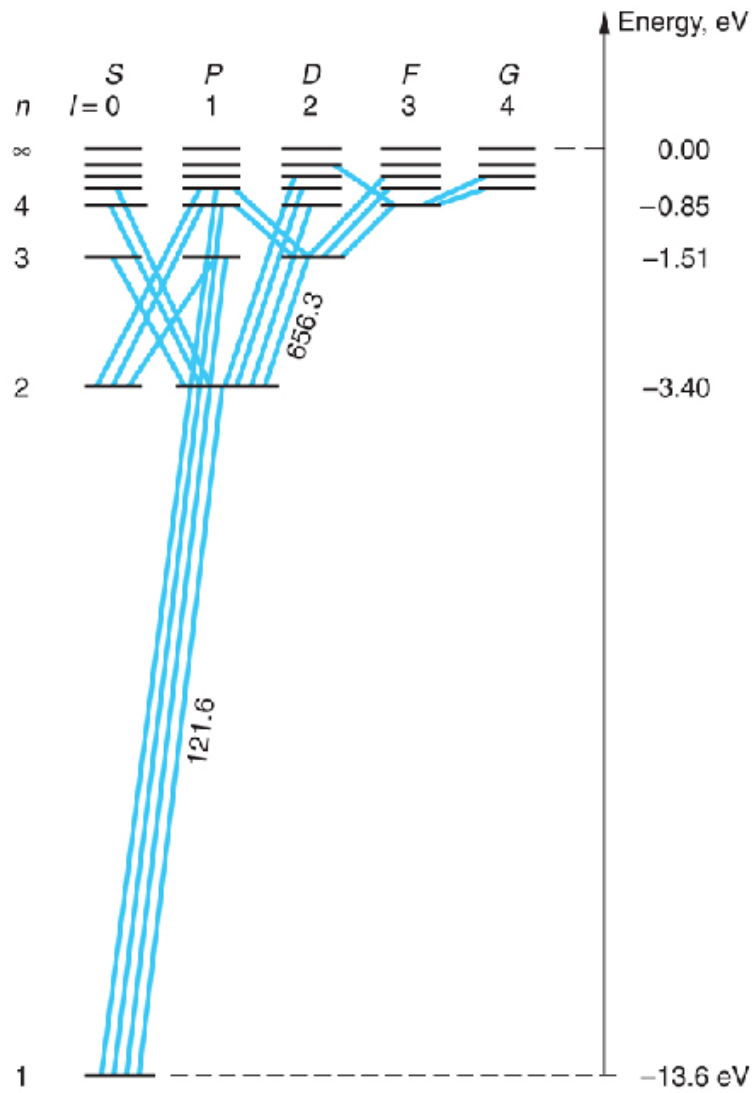
Numa transição do tipo dipólo elétrico

$$\psi_{n,l,m} \rightarrow \psi_{n',l',m'}$$

tem-se que

$$\begin{aligned} l' - l &= \Delta l = \pm 1 \\ m' - m &= \Delta m = 0, \pm 1 \end{aligned}$$

Isso define as transições que são permitidas.



O fóton tem um momento angular de magnitude fixa (correspondente a $l = 1$)

\Rightarrow as transições entre os estados devem ser compatíveis com o momento angular levado pelo fóton na emissão, ou adicionado na absorção do fóton.

Por exemplo, não pode haver uma transição do elétron num orbital s para outro orbital s .

Essas regras resultam da interação das partículas carregadas do átomo com o campo eletromagnético.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I$$

$$\hat{H}_I = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

Operador momento de dipólo elétrico $\vec{\mu} = -e x \vec{e}_x - e y \vec{e}_y - e z \vec{e}_z$;

Campo elétrico da radiação eletromagnética $\vec{E} = E_x \vec{e}_x + E_y \vec{e}_y + E_z \vec{e}_z$

A taxa de transição entre um estado inicial $\psi_{n',l',m'}$ e um estado final $\psi_{n,l,m}$ é proporcional ao módulo quadrado do elemento de matriz do operador momento de dipólo elétrico

$$\begin{aligned} \Gamma &\propto \left| \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi_{n',l',m'}^* \hat{H}_I \psi_{n,l,m} \right|^2 \\ &= \left| \int_0^\infty dr r^2 \vec{E} \cdot \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi_{n',l',m'}^* \vec{\mu} \psi_{n,l,m} \right|^2 \end{aligned}$$

Termo com a componente μ_z , com $z = r \cos\theta = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}$

$$\begin{aligned} &\int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi_{n',l',m'}^* \mu_z \psi_{n,l,m} = \\ &-e r R_{n',l'} R_{n,l} \underbrace{\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l',m'}^* Y_{1,0} Y_{l,m}}_{\delta_{l',l\pm 1} \delta_{m',m}} = \end{aligned}$$

\Rightarrow

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0$$

Termo na componente μ_x , com $x = r \sin\theta \cos\phi = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (-Y_{1,1} + Y_{1,-1})$

$$\int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi_{n',l',m'}^* \mu_x \psi_{n,l,m} =$$

$$-e r R_{n',l'} R_{n,l} \underbrace{\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l',m'}^* (-Y_{1,1} + Y_{1,-1}) Y_{l,m}}_{\delta_{l',l\pm 1} (-\delta_{m',m+1} + \delta_{m',m-1})} =$$

\Rightarrow

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = \pm 1$$

Termo na componente μ_z , com $y = r \sin\theta \sin\phi = i r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_{1,1} + Y_{1,-1})$

$$\int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \psi_{n',l',m'}^* \mu_x \psi_{n,l,m} =$$

$$-e r R_{n',l'} R_{n,l} i \underbrace{\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{l',m'}^* (Y_{1,1} + Y_{1,-1}) Y_{l,m}}_{\delta_{l',l\pm 1} (\delta_{m',m+1} + \delta_{m',m-1})} =$$

\Rightarrow

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = \pm 1$$

Daí resultam as regras de seleção

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

Exemplo: um elétron no orbital $3p$ pode transitar para:

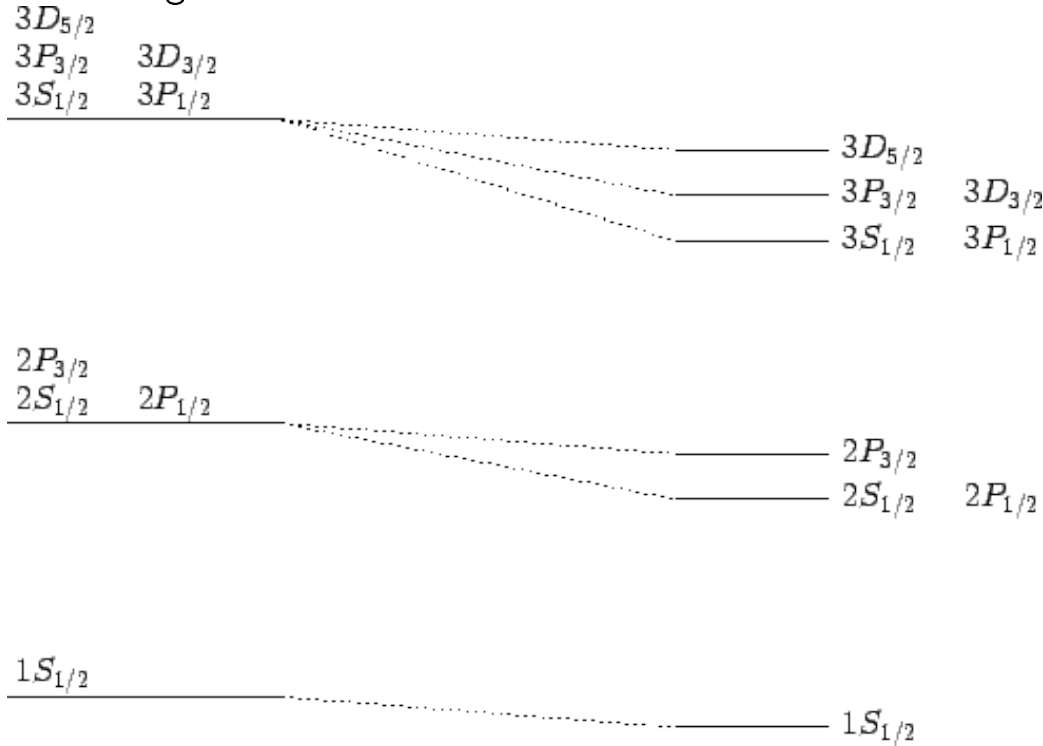
$$3p \longrightarrow n s,$$

$$3p \longrightarrow n d, \quad \text{se } \Delta m = 0, \pm 1$$

O spin do elétron

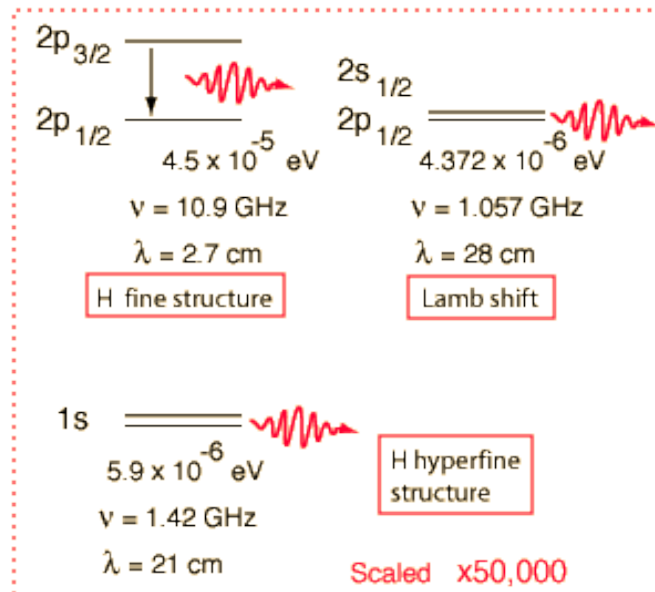
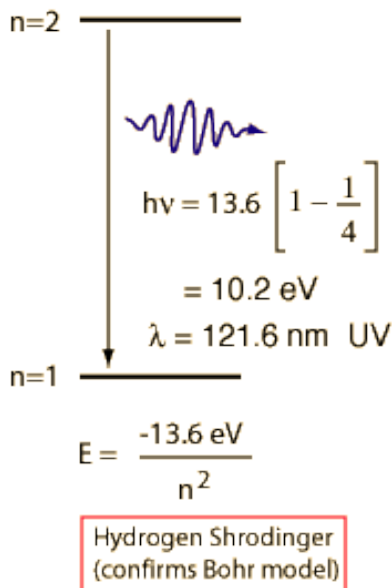
Os espéctros atômicos não podem ser explicados por completo levando em conta somente o momento angular orbital. A espectroscopia revela uma *estrutura fina* no espéctro dos átomos.

No hidrogênio:



unperturbed

+ fine structure



- Para cada conjunto n, l, m , deveríamos ter apenas um estado de energia, mas não é isso que se observa.

O espectro do hidrogênio observado com alta resolução as linhas de estados que a princípio seriam degenerados na verdade não são.

- W. Pauli: além de n, l e m existe um número quântico extra, que pode tomar apenas dois valores, para o elétron.
- S. Goldsmit e G. Uhlenbeck: o número quântico proposto por Pauli é a componente na direção de z do momento angular intrínseco do elétron e pode tomar dois valores $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Esse momento angular intrínseco – que não depende de coordenadas – é o chamado *spin*, designado pela letra s .

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

$$s = \frac{1}{2}$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

A interação com o fraco campo magnético gerado pelo movimento orbital do elétron separa todos estados (p, d, f, ...), tornando-os quase degenerados, a menos dos do tipo s. Essa separação (splitting) é chamada de *estrutura fina*.

- A estrutura fina é a separação dos estados $l \neq 0$ em dubletos.
- O acoplamento do spin do elétron com seu momento angular orbital explica a estrutura fina.

Da mesma forma que o momento angular orbital

$$\widehat{L}^2 Y_{l,m} = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}$$

$$\widehat{L}_z Y_{l,m} = m_l \hbar Y_{l,m}$$

tem-se que

$$\widehat{S}^2 X_{m_s} = \hbar^2 s(s+1) X_{m_s}, \quad s = \frac{1}{2}$$

$$\widehat{S}_z X_{m_s} = m_s \hbar X_{m_s}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$\widehat{S}_z X_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \hbar X_{\frac{1}{2}}, \quad \widehat{S}_z X_{-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \hbar X_{-\frac{1}{2}}$$

Os vetores X_{m_s} , que são autofunções do spin, não dependem de coordenadas uma vez que o spin é um momento angular intrínseco.

- Solução da equação de Schrödinger para um elétron no átomo tipo hidrogênio

$$\Psi_{n,l,m,m_s} = R_{n,l} Y_{l,m} X_{m_s}$$

- Desdobramento das linhas espectrais: estrutura fina explicada pela interação spin-órbita.
- Esse desdobramento, chamado de estrutura fina, das linhas espectrais é explicado pelo spin.

Momento angular total.

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

A projeção máxima positiva é, com $S_3 = \pm m_s$

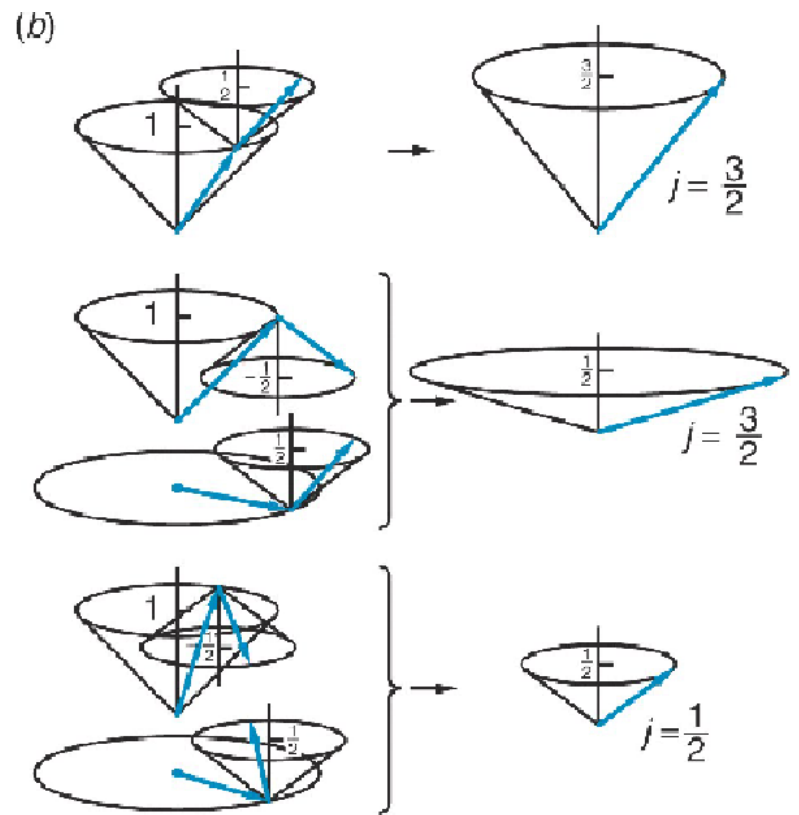
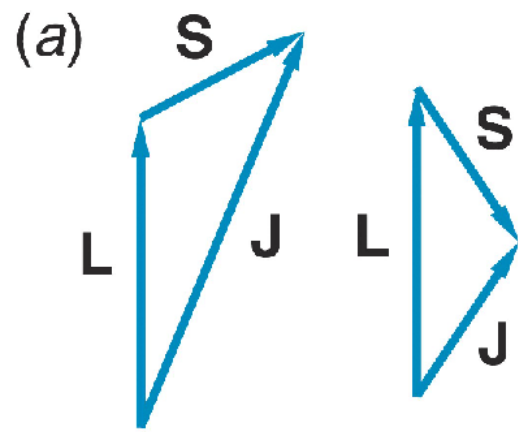
$$\begin{aligned} J_3^{max} &= L_3^{max} + S_3^{max} \\ &= L_3^{max} \pm \hbar m_s \end{aligned}$$

Para o nível $n = 2$, tem-se $l = 0, 1$.

Para $l = 0 \implies J_3^{max} = S_3^{max} = \frac{1}{2}\hbar$, correspondendo a $2S_{\frac{1}{2}}$

Para $l = 1 \implies J_3^{max} = 1\hbar + \frac{1}{2}\hbar = \frac{3}{2}\hbar$, correspondendo a $2P_{\frac{3}{2}}$;

; ou $J_3^{max} = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, correspondendo a $2P_{\frac{1}{2}}$.



Princípio de Exclusão de Pauli.

Partículas idênticas.

O elétron é uma partícula elementar. Até onde se sabe, o elétron não é constituído de outras partículas mais fundamentais. Os elétrons são partículas idênticas, i. e., indistinguíveis. Não se pode distinguir um elétron de outro por nenhum método experimental.

Em geral, para partículas idênticas a densidade de probabilidade deve ter o mesmo valor frente a troca dessas partículas. Por exemplo, para o sistema de duas partículas idênticas

$$| \Psi (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |^2 = | \Psi (\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) |^2$$

⇒

$$\Psi_S (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_S (\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad \text{simétrica}$$

ou

$$\Psi_A (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi_A (\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad \text{antissimétrica}$$

Função de onda simétrica:

$$\Psi_S (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_S [\psi_a (\mathbf{r}_1) \psi_b (\mathbf{r}_2) + \psi_a (\mathbf{r}_2) \psi_b (\mathbf{r}_1)]$$

Função de onda antissimétrica

$$\Psi_A (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_A [\psi_a (\mathbf{r}_1) \psi_b (\mathbf{r}_2) - \psi_a (\mathbf{r}_2) \psi_b (\mathbf{r}_1)]$$

No caso da função de onda de um sistema de elétrons:

A função de onda deve ser antissimétrica sob a troca de quaisquer dois elétrons.

Isso é também válido para todos sistemas de partículas indênticas de spin $\frac{1}{2}$. No átomo de hélio é a função de onda antissimétrica que dá a descrição correta.

A afirmação acima é um postulado geral que contém o Princípio de Exclusão de Pauli:

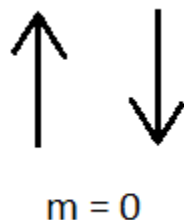
Princípio

Dois elétrons de um mesmo átomo não podem ter os quatro números quânticos, n, l, m, m_s , iguais.

Em outras palavras, dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico do sistema. Repare que $\Psi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ quando $a = b$ na função antissimétrica acima.

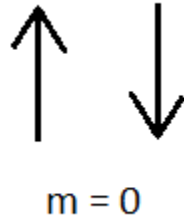
A camada $n = 1$, pode ser ocupada por no máximo 2 elétrons: um com $m_s = \frac{1}{2}$ e outro com $m_s = -\frac{1}{2}$.

$1S \rightarrow 2 \text{ elétrons}$

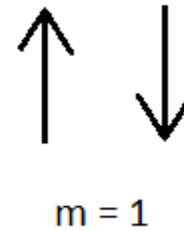
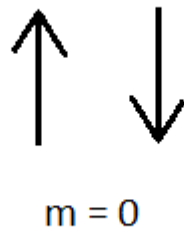
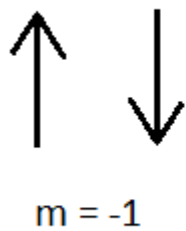


A camada $n = 2$ pode ser ocupada por no máximo 8 elétrons:

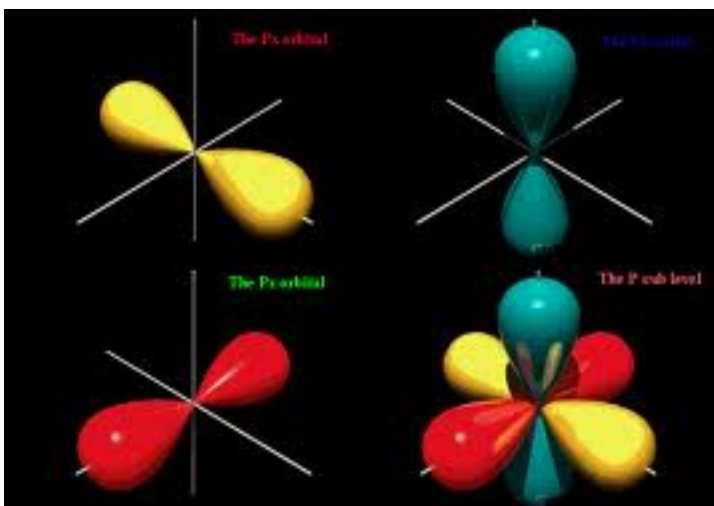
$$2S \rightarrow 2 \text{ elétrons}$$



$$2P \rightarrow 6 \text{ elétrons}$$



$l = 1 \rightarrow \text{orbital } P$, com 2 elétrons para cada valor de $m = -1, 0, 1$. Esses valores de $m = -1, 0, 1$ correspondem aos orbitais p_{-1}, p_0, p_1 . Na figura abaixo esta ilustrada a subcamada $2P$.

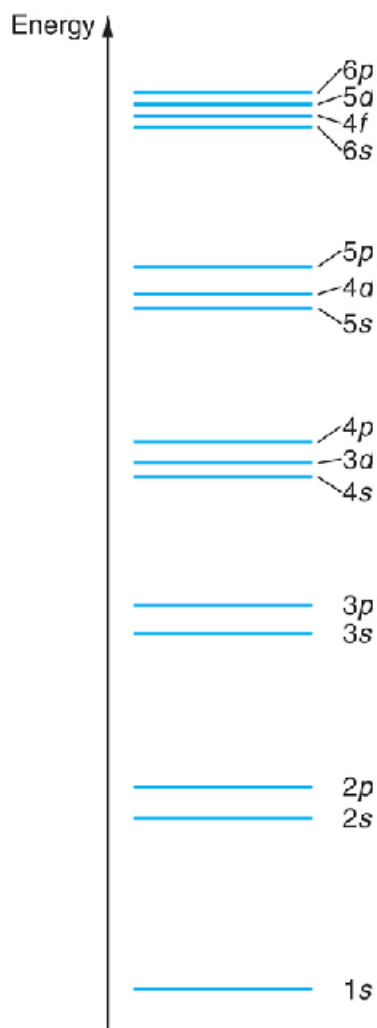


A camada $n = 3$ é ocupada por no máximo 18 elétrons como pode ser visto aplicando da mesma forma o Princípio de Exclusão.

Distribuição dos elétrons nos orbitais.

Camada	Subcamadas
1	s
2	s p
3	s p d
4	s p d f
5	s p d f
6	s p d
7	s p

A energia cresce a medida que l cresce.



O experimento de O. Stern e W. Gerlach

O spin do elétron dá a este um momento magnético

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{m_e c} \vec{S}$$

e isso leva a uma energia de interação na presença de um campo magnético B

$$\begin{aligned} U &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{m_e c} \vec{S} \cdot \vec{B} \\ &= -\mu_z B = \frac{e}{m_e c} m_s \hbar B_z \end{aligned}$$

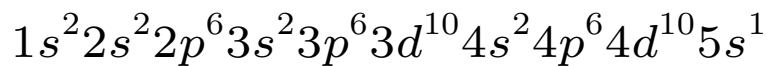
onde $\vec{B} = B_z \hat{z}$.

Com isso um sistema atômico pode estar sujeito a uma força ao atravessar uma região com campo magnético B que tem um gradiente,

$$\vec{F} = -\nabla U$$

O experimento de O. Stern e W. Gerlach observou a divisão de um feixe de átomos de prata, cujo último elétron está no estado $l = 0$, ao passar por uma região com campo magnético B (com gradiente). A configuração eletrônica do átomo

de prata é



Ficou demonstrado com o experimento a existência do spin por meio a energia de interação U acima.

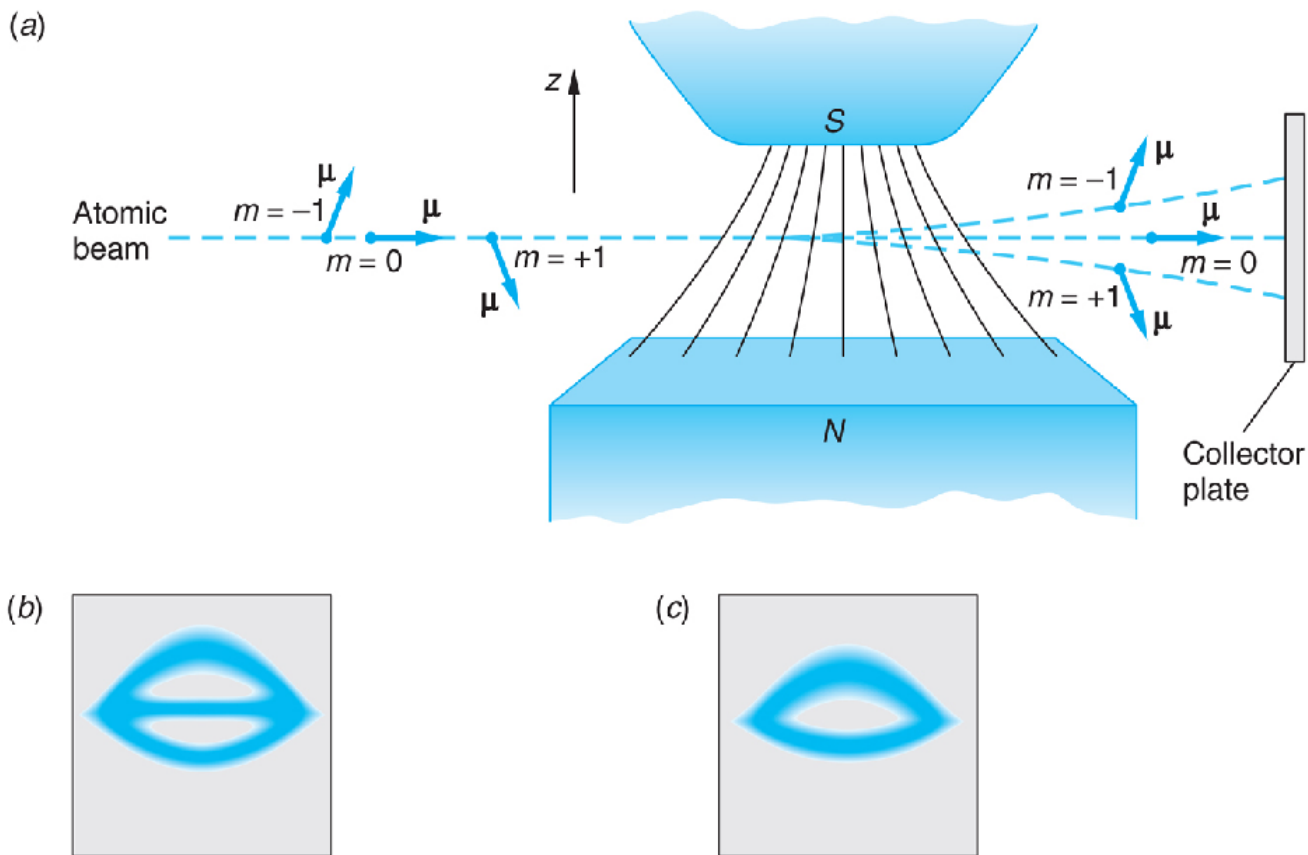


Fig. de Tipler.

Em b) o efeito de um suposto estado $l = 1$ e das três componentes $m = 0, \pm 1$.

Em c) o efeito observado para átomos que têm um único elétron no estado $l = 0$ na última camada (o feixe usado por Stern e Gerlach foi de átomos de prata).

- Figuras mostrando o efeito quando o campo magnético não esta presente e quando esta presente.

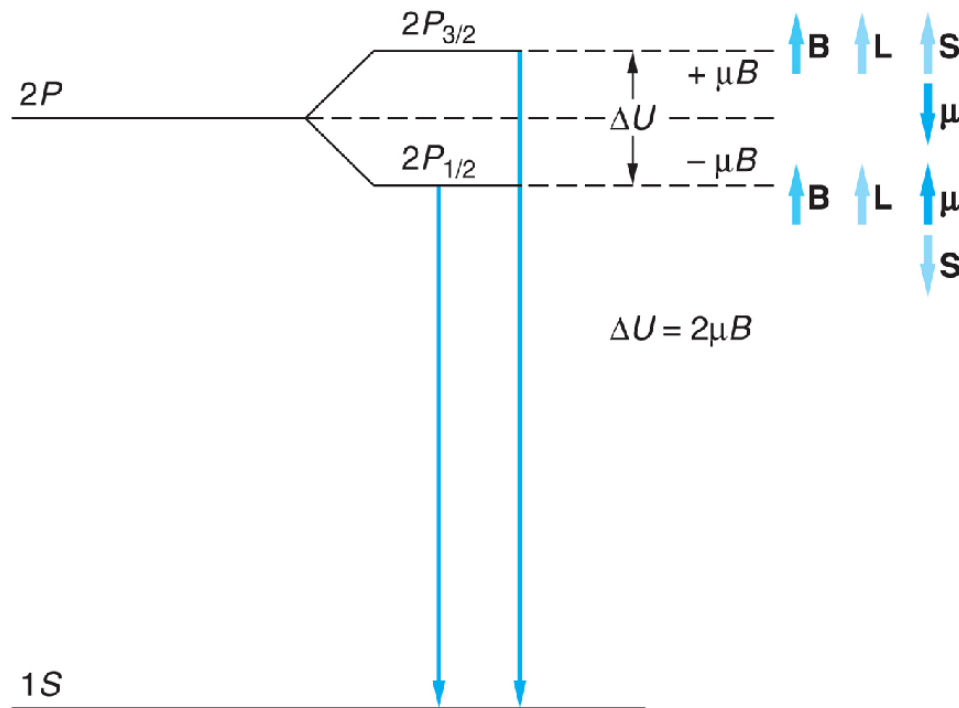
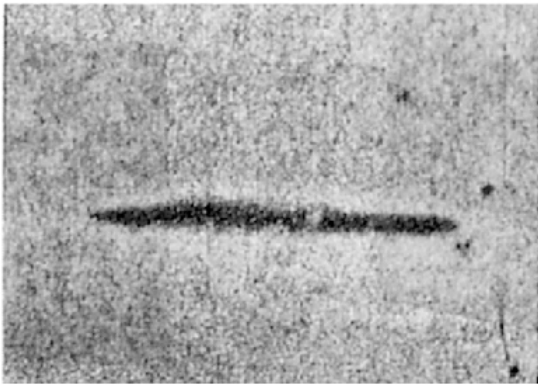


Fig. do livro de Tipler

- Levando em conta o spin do elétron os estados do átomo de um elétron são então caracterizados por quatro números quânticos, n, l, m_l, m_s , onde m_s é a componente z do spin.