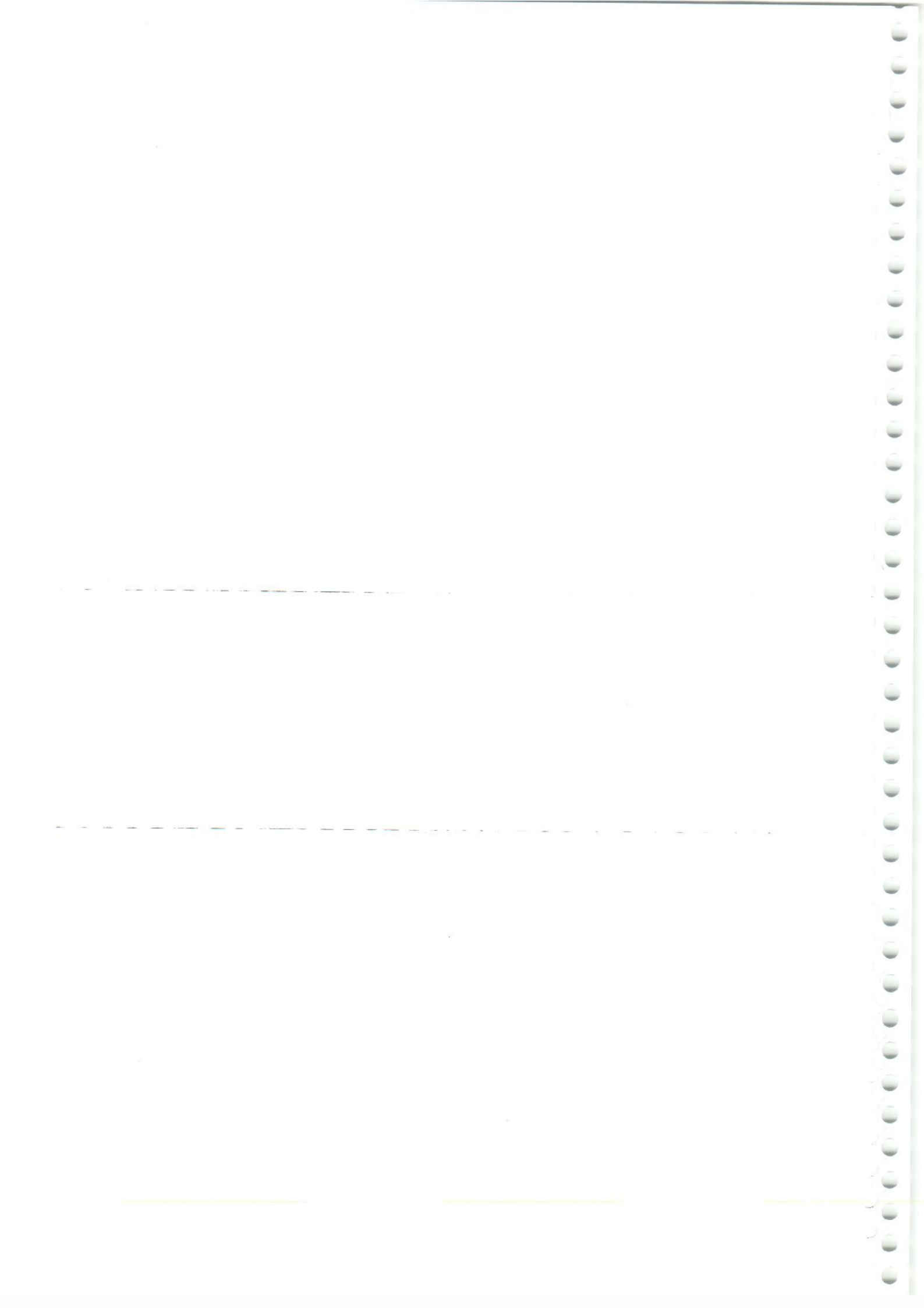


Introdução à Física Atômica

V.S. BAGNATO

IFSC - USP



Modelo curso

- * Video-aula com parte formal (60-80 min cada)
(1 ou 2 aulas por tópico)
- * Cada vídeo-aula, uma atividade prática
- * Discussão de avaliações para cada tópico

Disponível:

- Notas completas
- Texto Apostila
- Atividades Práticas

Conteúdo

(1) Introdução: O átomo clássico

Atividade: Espalhamento Rutherford

(2) Revisão Mec. Quântica

Atividade: Aproximação WKB

(3) Átomo de $\downarrow e^-$: não relativístico

Atividade: Decaimento Nuclear

(4) Átomo de $\downarrow e^-$: relativístico

Atividade: Cálculo Estrutura hiperfina

(5) Átomos de $\downarrow e^-$: Campos Externos

Atividade: Fórmula Breit-Pauli

(6) Átomos de $\downarrow e^-$: Interação com radiação

Atividade: Sist. 2 níveis e os Campos Separados

(7) Átomos de $2e^-$

Atividade: Espectro do He e/ Método variacional

(8) Átomos múltiplos e^-

Atividade: Hartree-Fock exatamente solúvel

(9) Moléculas

Atividade: Molécula diatômica

(10) Aplicação 1: Pressão Radiação

Atividade: Resfriamento de átomos

(11) Aplicação 2: Condensados de Bose-Einstein

Atividade: Ação potencial externo

(12) Aplicação 3: Aprisionamento de íons

Atividade: Aplicação comput. quântica

(13) Aplicação 4: Relógios Atômicos

Atividade: Alargamento de linhas

(14) Aplicação 5: Átomos de Rydberg

Atividade: Defeito Quântico

(1) Introducas

Introdução

- * Átomos → base da Matéria
- * Base mecânica quântica e física moderna
→ mundo microscópico

Empédocles

Leucippus

Demócrito

Anaxágoras

(átomos + vazio)

X

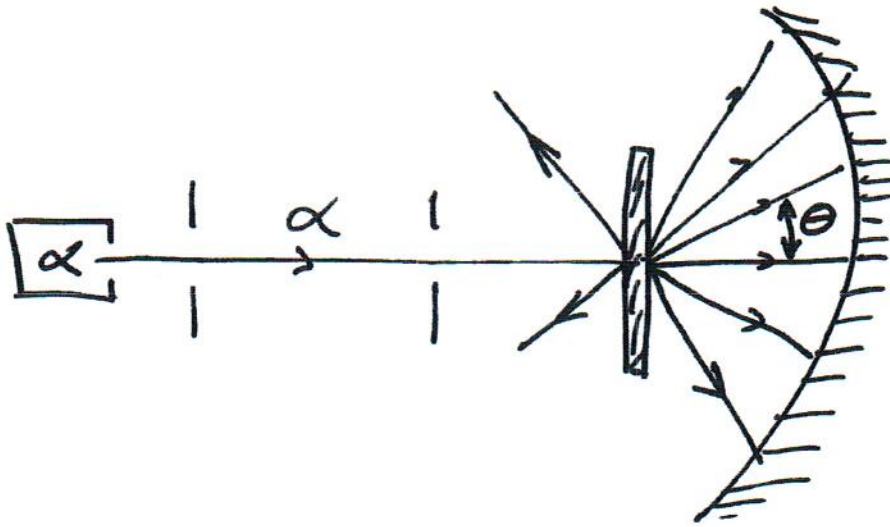
Aristóteles

(contínuo)

- * Atomística

micro ↔ macro

* Átomos nucleados de Rutherford



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

t - espessura

ρ - densidade m_0

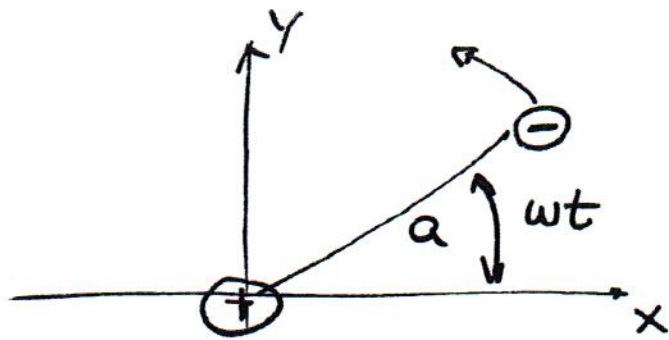
$$D = \frac{3Ze^2}{Mv^2/2}$$

3 - carga α

nucleos $\sim \frac{1}{10^4}$ átomo

Modelo planetário

Modelo



$$x = a \cos \omega t$$

$$y = a \sin \omega t$$

→ carga irradiam

taxa radiacão

$$P = \frac{2e^2}{3c^3} \ddot{x}^2$$
$$\left\{ \begin{array}{l} P_x = \frac{2e^2 a^2 \omega^4}{3c^3} \cos^2 \omega t \\ P_y = \frac{2e^2 a^2 \omega^4}{3c^3} \sin^2 \omega t \end{array} \right.$$

$$P = P_x + P_y = \frac{2e^2 a^2 \omega^4}{3c^3}$$

Considere átomo e Energia E

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$



$$\frac{dE}{dt} = \frac{P}{m} \frac{dp}{dt} + \frac{e^2}{r^2} \frac{dr}{dt} = -\frac{2e^2 a^2 \omega^4}{3c^3}$$

como

$$p = m \omega r \Rightarrow$$

$$E = \frac{m \omega^2 r^2}{2} - \frac{e^2}{r}$$

(x r)

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

$$-\frac{3}{2} \frac{c^3 m}{e^2 r \omega^4} dr - \frac{3}{2} \frac{c^3}{r^4 \omega^4} dr = +dt$$

multo menor
(termo e^2 do outro)

$$-\frac{3}{2} \frac{c^3}{e^2} \frac{m}{\omega^2} \ln \frac{r}{r_0} = t$$

$$r = r_0 e^{-\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \frac{\omega^2}{m} t}$$

$$\sigma^{-1} \sim \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \frac{\omega^2}{m} ; \left(\text{real } \sigma_f^{-1} = \frac{2e^2 \omega^2}{mc^3} f_{ij} \right)$$

f_{ij} - força oscilador

⇓

átomo clássico não se sustenta.

Vamos considerar átomo clássico

* Momento Magnético

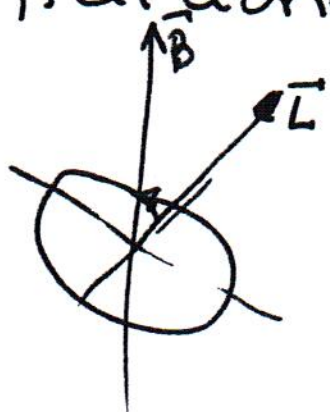
$$M = \frac{1}{c} I \cdot \text{Área}$$

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e}{\frac{2\pi}{\omega}} = \frac{e\omega}{2\pi} \quad ; \quad A = \pi r^2$$

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

$$m r^2 \omega = L \quad \Rightarrow \quad \boxed{\vec{M} = \frac{e}{2mc} \vec{L}}$$

* Adicionar campo \vec{B}



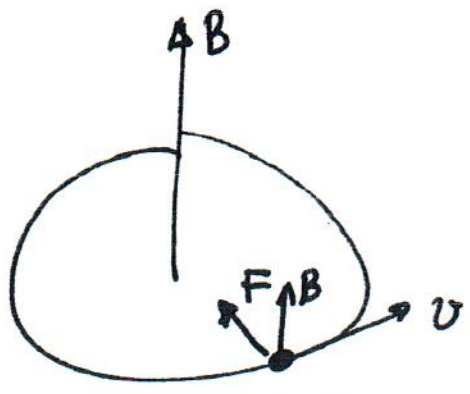
$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{M} \times \vec{B}$$

$$= \frac{e}{2mc} \vec{L} \times \vec{B} = -\vec{B} \times \vec{L}$$

$$\Omega = \frac{e}{2mc} B \quad (\text{freq. Larmor}) \rightarrow \text{precessão}$$

$\vec{L} \parallel \vec{B} \Rightarrow$ não há energia precessão

caso $\vec{L} \parallel \vec{B}$



$$\frac{e^2}{r^2} = m r \omega_0^2$$

$$\frac{e^2}{r^2} + \frac{e}{c} r \omega B = m r \omega^2$$

elétrica + magnética

$$\vec{F} = \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B}$$

(carga negativa)

$$\omega^2 - \frac{e}{mc} B \omega - \omega_0^2 = 0$$

como $\frac{eB}{mc} = 2\Omega$

$$\omega^2 - 2\Omega_L \omega - \omega_0^2 = 0$$

$$\omega = \Omega_L \pm \sqrt{\omega_0^2 + \Omega_L^2}$$

$\pm L \parallel B$ ou L anti $\parallel B$

$\rightarrow B$ altera energias
(efeito Zeeman)

Para \vec{v} e \vec{B} direções qualquer

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

$$\vec{B} = B \hat{z}$$



$$\begin{cases} \ddot{x} + \omega_0^2 x + 2\Omega_L \dot{y} = 0 \\ \ddot{y} + \omega_0^2 y - 2\Omega_L \dot{x} = 0 \\ \ddot{z} + \omega_0^2 z = 0 \end{cases} \quad \Omega_L = \frac{eB}{2mc}$$



z modo i alterado

$$x = a e^{i\omega t}$$

$$y = b e^{i\omega t}$$



$$a(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\Omega_L \omega b = 0$$

$$b(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\Omega_L \omega a = 0$$



$$\begin{vmatrix} \omega_0^2 - \omega^2 & 2i\Omega_L \omega \\ -2i\Omega_L \omega & \omega_0^2 - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} \omega_1 = -\Omega_L + \sqrt{\omega_0^2 + \Omega_L^2} \\ \omega_2 = \Omega_L + \sqrt{\omega_0^2 + \Omega_L^2} \end{cases}$$

$$\Omega_L \ll \omega_0$$

$$\longrightarrow \omega_1 \approx \omega_0 - \Omega_L$$

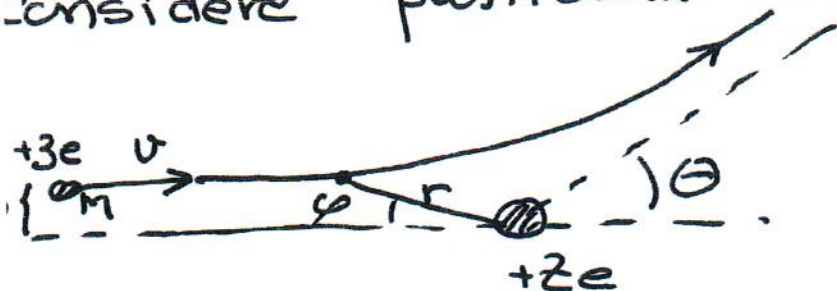
$$\boxed{\Delta\omega = 2\Omega_L}$$

1ª Atividade - Introd. Física Atômica

Espalhamento Rutherford

1) Espalhamento comum

considere partícula α incidindo núcleo



mostre
$$\frac{3Ze^2}{r} = M \left[\frac{d^2 r}{dt^2} - r \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right]$$

Realize todos cálculos p/ mostrar que

$$\frac{d\Omega}{d\Omega} = \left(\frac{3Ze^2}{2Mu^2} \right) \frac{1}{\sin^4 \theta/2}$$

2) "Screening" - dos elétrons

considere fina camada de carga $-Ze$ de raio R . Este screening cause um ângulo espalhamento

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{D}{2b} \frac{\sqrt{1 - (b/R)^2}}{1 + D/2R} \quad b < R$$

$$D = \frac{3Ze^2}{\frac{1}{2}Mu^2}$$

Verifique como que o "screening" muda $\frac{d\Omega}{d\Omega}$ (s. choque diferencial)

(2) Revisão Mecânica Quântica

Faint, illegible text spanning the middle of the page, possibly bleed-through from the reverse side.



I) Fatos Históricos

- Pré-átomo
- Fótons
- Eq. Mestre

I) Revisão: Mec. Quântica.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \psi = E \psi$$

→ Soluções $\{\psi_n\}$ estacionárias
 $\{E_n\}$

→ Existência sistema físico

- * Todos estados estacionários são igualmente estáveis
- * Correção → Eletrodinâmica Quântica
- * Necessidade relatividade → Dirac
- * $\{\psi_n\}$ → sistema completo

III. Métodos Aproximativos

Sistema Físico: H

$$H \psi_m = E_m \psi_m$$

* Existe $\{\psi_n\}, \{E_n\}$, mas não sabemos calcular

* H próxima $H_0 \rightarrow H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$
 $\{\psi_n^0\}, \{E_n^0\}$ é conhecido

Determinar $\{\psi_n\}, \{E_n\}$, aproximados,
 a partir de $\{\psi_n^0\}, \{E_n^0\}$

Método Perturbativos

$$H = H_0 + \lambda V ; \lambda \text{ pequeno}$$

λV $\begin{cases} \text{independente tempo} \\ \text{dependente tempo} \end{cases}$

Método Variacional

- * paramétrico
- * funcional

Perturbações independentes tempo (Rayleigh - Schrödinger)

* Problema conhecido $H_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$



$$H = H_0 + \lambda V(\vec{r})$$

$$H \psi_n = E_n \psi_n$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \{ \psi_n \} = \{ \psi_n^0 \}$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \{ E_n \} = \{ E_n^0 \}$$

$$\Rightarrow \begin{matrix} \psi_n \\ E_n \end{matrix}$$

dependem de λ

\therefore podem ser expressas como séries λ .

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots$$

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

* Equações básicas

$$(H_0 + \lambda V) (\psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots) =$$

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

\Rightarrow igualando os ordens em λ :

$$H_0 \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^0 \quad (1)$$

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

$$H_0 \Psi_n^{(2)} + V \Psi_n^{(1)} = E_n^0 \Psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Psi_n^0 \quad (3)$$

⋮

* propriedades $\{\Psi_n^0\}$ permite resolver em passos sucessivos

a) Sistema não degenerado

→ cada energia E_n^0 — única Ψ_n^0

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

$$\text{Eq. (2)} \quad H_0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \Psi_k^0 + V \Psi_n^0 = E_n^0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \Psi_k^0 + E_n^{(1)} \Psi_n^0$$

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

x. Ψ_n^0

$$\sum_k E_k^0 C_{kn}^{(1)} \langle \Psi_n^0 | \Psi_k^0 \rangle + \langle \Psi_n^0 | V | \Psi_n^0 \rangle =$$

$$= E_n^0 \sum_k C_{kn}^{(1)} \delta_{nk} + E_n^{(1)}$$

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

Correção 1ª ordem

→ Quanto perturbação presente a auto-função

$E_n^{(1)}$ na equação e mult. escalarmente ψ_m^0

$$E_m^0 C_{nm}^{(1)} + \langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle =$$

$$= E_m^0 C_{nm}^{(1)}$$

$$\rightarrow C_{nm}^{(1)} = \frac{\langle \psi_m^0 | V | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0}$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \psi_k^0 | V | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \psi_k^0$$

$m = n \rightarrow$ mostra-se $C_{nn}^{(1)} = 0$



$$\psi_m \approx \psi_m^0 + \lambda \psi_m^{(1)}$$

$$E_m \approx E_m^0 + \lambda E_m^{(1)}$$

Substituindo nas equações:

$$\psi_m^{(2)} = \sum_k C_{kn}^{(2)} \psi_k^0$$



$$E_m^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \psi_k^0 | V | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0}$$

\rightarrow Contribuição outros estados

$$E_m^{(3)} = \langle \psi_m^{(1)} | V - E_m^{(1)} | \psi_m^{(1)} \rangle - 2 E_m^{(2)} \langle \psi_m^0 | \psi_m^{(1)} \rangle$$

(b) Sistema Degenerado

→ mais que um estado c/ E_n^0

$$\psi_m^0 = \sum_q' c_{qn}^{(0)} \phi_q^0$$

$$* \psi_m^{(1)} = \sum_k c_{nk}^{(1)} \phi_k^0 \quad (\text{todos})$$

Na equação:

$$H_0 \sum_k c_{nk}^{(1)} \phi_k^0 + V \sum_q' c_{qn}^{(0)} \phi_q^0 = E_m^{(1)} \sum_k c_{nk}^{(1)} \phi_k^0 + E_n^{(0)} \sum_q' c_{qn}^{(0)} \phi_q^0$$

$$\sum_k c_{nk}^{(1)} E_k^0 \phi_k^0 + V \sum_q' c_{qn}^{(0)} \phi_q^0 = E_m^{(1)} \sum_k c_{nk}^{(1)} \phi_k^0 + E_n^{(0)} \dots$$

x $\phi_m^0 \in \{\phi_q^0\}$

$$\cancel{c_{nm}^{(1)} E_m^0} + \sum_q' c_{qn}^{(0)} \langle \phi_m^0 | V | \phi_q^0 \rangle = \cancel{E_m^{(1)} c_{nm}^{(1)}} + E_m^{(1)} \sum_q' c_{qn}^{(0)} \delta_{mq}$$

$$\boxed{\sum_q' c_{qn}^{(0)} \langle \phi_m^0 | V | \phi_q^0 \rangle = \sum_q' E_m^{(1)} c_{qn}^{(0)} \delta_{mq}}$$

Sist. eq. (p/ cada ϕ_m^0 uma equação)

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

→ determinante fornece soluções
 Cada ϕ_q^0 interage diferentemente
 com a perturbação

⇓
Levanta degenerescência

Perturbação Dependente tempo

$$H = H_0 + \lambda H'(t)$$

(Metodo Direc da variaçõs
 dos constantes)

Estado pode evoluir de um p/ outro
 → transições

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} &= H_0 \Psi_0 \\ \Psi_0 &= \sum_k c_k^{(0)} \phi_k^0 e^{-iE_k t/\hbar} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Evolução} \\ \text{Sistema} \\ \text{não pert.} \end{array}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [H_0 + \lambda H'(t)] \Psi$$

Sist. Perturbado

$$\underline{\Psi} = \sum_{\kappa} c_{\kappa}(t) \psi_{\kappa}^0 e^{-iE_{\kappa}^0 t / \hbar}$$

$$|c_{\kappa}(t)|^2 = P_{\kappa}(t)$$

⇓
na equação

$$\dot{c}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\kappa} \lambda H'_{b\kappa}(t) c_{\kappa}(t) e^{i\omega_{b\kappa} t}$$

$$H'_{b\kappa} = \langle \psi_b^0 | H'(t) | \psi_{\kappa}^0 \rangle$$

$$\omega_{b\kappa} = \frac{E_b - E_{\kappa}}{\hbar}$$

→ conjunto equações → evoluçã
estado
até aqui mas tem aproximaçã

proximaçã $c_{\kappa}(t) = c_{\kappa}^0 + \lambda c_{\kappa}^{(1)} + \lambda^2 c_{\kappa}^{(2)} \dots$

⇓

$$\dot{c}_b(0) = 0$$

$$\dot{c}_b^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \sum_{\kappa} H'_{b\kappa}(t) e^{i\omega_{b\kappa} t} c_{\kappa}^{(0)}$$

$$\dot{c}_b^{(2)} = (i\hbar)^{-1} \sum_{\kappa} H'_{b\kappa}(t) e^{i\omega_{b\kappa} t} c_{\kappa}^{(1)}$$

⋮

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

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

$$\boxed{C_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \int_{t_0}^t H'_{ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt'}$$

$\rightarrow H'_{ba} \Rightarrow$ fator dominante
na transição

Método Variacional

Dado H que tem $\left. \begin{array}{l} \{E_n\} \\ \{\psi_n\} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Não} \\ \text{conhecidos} \end{array}$

$$\boxed{E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}}$$

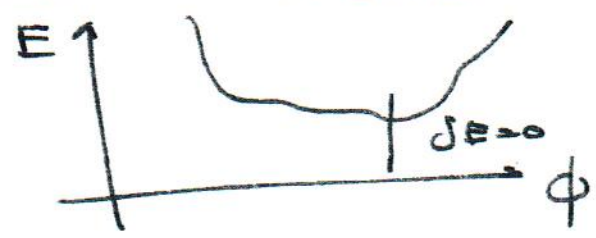
~~$\phi \approx \psi_n + \delta\phi$~~ Vamos variar ϕ

$$E + \delta E = \frac{\langle \phi + \delta\phi | H | \phi + \delta\phi \rangle}{\langle \phi + \delta\phi | \phi + \delta\phi \rangle}$$

$$\begin{aligned} (E + \delta E) \{ \langle \phi | \phi \rangle + \langle \delta\phi | \phi \rangle + \langle \phi | \delta\phi \rangle \} &= \\ &= \langle \phi | H | \phi \rangle + \langle \phi | H | \delta\phi \rangle + \langle \delta\phi | H | \phi \rangle \end{aligned}$$

$$\delta E \langle \phi | \phi \rangle + E \langle \delta \phi | \phi \rangle + E \langle \phi | \delta \phi \rangle = \langle \phi | H | \delta \phi \rangle + \langle \delta \phi | H | \phi \rangle$$

→ ponto extremo $\delta E = 0$



$$\langle \delta \phi | H - E | \phi \rangle + \langle \phi | H - E | \delta \phi \rangle = 0$$

$$(H - E | \phi \rangle) \phi = 0$$

$H - E$ é hermitiano.

→ (Extremo $E[\phi] \rightarrow$ eq. Schrödinger)

considere $\phi = \sum_n a_n \psi_n$

$$E[\phi] = \frac{\sum |a_n|^2 E_n}{\sum |a_n|^2}$$

E_0 auto-valor mais baixo

$$E[\phi] - E_0 = \frac{\sum |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum |a_n|^2}$$

Como $E_n \geq E_0$

$$\boxed{E[\phi] \geq E_0}$$

Exatidão Método
Variacional

→ Pode também ter ϕ parametrizado
→ M. Variacional Rayleigh-Ritz

→ Pode tb. ser aplicado
p/ estado excitado

* escolha ϕ ortogonal a $\{\psi_n^0\}$
msi

$$\rightarrow E[\phi] \geq E_i$$

Ex: $\check{\phi} = \phi - \psi_0 \langle \psi_0 | \phi \rangle$

é ortogonal a ψ_0

→ fornece 1º est.
Excitado.

1. The first part of the document is a list of names and addresses.



Átomos de $1e^-$
- não relativístico -

Faint, illegible text spanning the middle of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Átomos de 1 elétron: Aspectos Gerais

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = E \psi$$

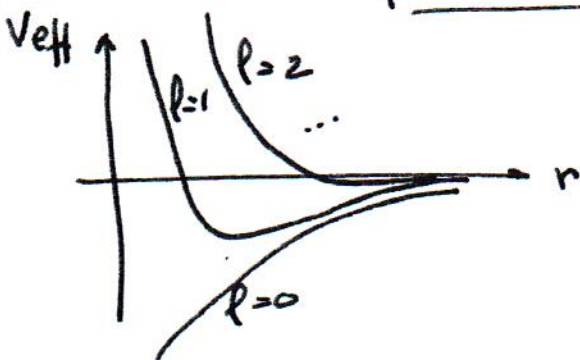
pot. central

separação em duas partes

$$\psi_{\text{mem}}(r, \theta, \varphi) = R_{E, \ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$$

* Pot. Efetivo

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



$\ell=0 \rightarrow$ não há barreira centrífuga

$\ell \neq 0 \rightarrow$ há barreira.

estados $p, d, \dots \rightarrow \psi \rightarrow 0$
 $r \rightarrow \infty$

V_{eff} sempre tem estado ligado?

$$V_{\text{eff} \rightarrow 0} \rightarrow Ze^2 = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r} \rightarrow r = \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu Ze^2}$$

$$V_{\text{eff}} \rightarrow 0 \quad r \rightarrow \infty$$

\rightarrow sempre há estado ligado $\ell \neq \underline{\underline{0}}$.

chamando $\mu_{\text{eff}}(r) = r R_{E,e}$

$$\rightarrow \frac{d^2 \mu}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - v_{\text{eff}}] \mu = 0$$

$$\mu \rightarrow \begin{cases} = 0 & r=0 \\ = 0 & r \rightarrow \infty \end{cases}$$



$$\boxed{E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2 z^2}{a_0 n^2}}$$

$a_0 = \text{raio}$
Bohr

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{2} \frac{\mu c^2 (z\alpha)^2}{n^2}}$$

$$\boxed{\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\alpha \approx \frac{1}{137}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

Energia só depende de n

→ degenerescência em l, m

+ cada $l \rightarrow 2l+1$

$$\text{degeneresc} = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \frac{n(n+1)}{2} + n = n^2$$

→ Degeneresc. $n^2 \Rightarrow$ isotropia do potencial central

Notação Espectroscópica

$$\begin{array}{lcl}
 l=0 & \rightarrow & S \\
 l=1 & \rightarrow & P \\
 l=2 & \rightarrow & D \\
 l=3 & \rightarrow & F \\
 & \dots &
 \end{array}$$

Soluções

Números Quânticos			Notação	$\Psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi)$
n	l	m	ML	
1	0	0	1S	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \exp(-zr/a_0)$
2	0	0	2S	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{zr}{2a_0}\right) \exp(-zr/2a_0)$
2	1	0	2P ₀	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{zr}{a_0}\right) \exp(-zr/2a_0) \cos\theta$
2	1	± 1	2P _{± 1}	$\pm \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{zr}{a_0}\right) \exp(-zr/2a_0) \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	3S	$\frac{1}{3\sqrt{3\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2zr}{3a_0} + \frac{2z^2r^2}{27a_0^2}\right) \exp(-zr/3a_0)$
3	1	0	3P ₀	$\frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{zr}{6a_0}\right) \left(\frac{zr}{a_0}\right) \exp(-zr/3a_0) \cos\theta$
3	1	± 1	3P _{± 1}	$\pm \frac{2}{27\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{zr}{6a_0}\right) \left(\frac{zr}{a_0}\right) \exp(-zr/3a_0) \sin\theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	3D ₀	$\frac{1}{81\sqrt{5\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{z^2r^2}{a_0^2}\right) \exp(-zr/3a_0) (3\cos^2\theta - 1)$
3	2	± 1	3D _{± 1}	$\pm \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{z^2r^2}{a_0^2}\right) \exp(-zr/3a_0) \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	3D _{± 2}	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{z^2r^2}{a_0^2}\right) \exp(-zr/3a_0) \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$
⋮			⋮	⋮

Observações Gerais relevantes:

* maior $m \rightarrow$ função estende-se para maiores distâncias

* $|\psi|^2$ é sempre indep. de ϕ

* $l=0$ são únicos estados e $|\psi|^2$ finito na origem

$$|\psi_{m=0}|^2_{r=0} = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 m^3}$$

Com crescimento m , este valor diminui cúbicamente

* $l \neq 0$ $\psi \propto r^l$ (r pequeno)
 \rightarrow barreira centrífuga

* Orbitais com mesmo m

\rightarrow menores l maior amplitude próximo origem

(importante spin nuclear - spin eletrônico)

* $\int |\psi(r)|^2 dr = \int r^2 |R_{n\ell}(r)|^2 dr$ (distribuição radial)

- apresenta $n-l$ máximos

- máximo $l \rightarrow$ apenas um máximo

$$r = \frac{m^2 a_0}{Z} \quad (\text{orbitas Bohr})$$

* $(r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \phi + \pi)$
 $\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \rightarrow (-1)^l$ paridade

Valores Médios

$$\langle \varphi \rangle = \langle \Psi_{n\ell m} | \varphi | \Psi_{n\ell m} \rangle$$

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

"tamaño átomo"
 $\propto n^2$

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

$$\langle r^3 \rangle_{\text{mem}} = \frac{a_0^3 n^6}{Z^3} \left\{ 1 + \frac{27}{8} \left[1 - \frac{1}{n^2} \left(\frac{35}{27} - \frac{10(\ell+2)(\ell-1)}{9} \right) \right] + \frac{1}{9n^4} (\ell+2)(\ell+1)\ell(\ell-1) \right\}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{\text{mem}} = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{\text{mem}} = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (\ell + \frac{1}{2})}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{\text{mem}} = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 \ell (\ell + \frac{1}{2}) (\ell + 1)}$$

Sistemas hidrogenoides Especiais

Algumas grandezas

→ Energia Ionização $I_p = |E_{n=1}| = \frac{e^2 z^2}{a_0 z}$

→ extensão função onda $a = \frac{a_0}{z}$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

$$\mu = \frac{M m}{M + m}$$

- Mudando $M \Rightarrow$ Desvios isotópicos

Positronium: { positron (e^+)
electron (e^-)

Muônico: { muon (μ^+) $M_{\mu^+} \cong 207 m$
($\tau \sim 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ seg}$) electron (e^-)

próton - muon ($p - \mu^-$): pequeno raio
— energias faixa Raio-X

: μ^- pode ser capturado pelo campo atômico

Ex: Chumbo ($Z=82$)

$$I_p \cong 19 \text{ eV}; \quad a \cong 3 \cdot 10^{-15} \text{ m} \sim 3 \text{ Fermi}$$

→ temos que levar em conta volume núcleo

Átomos de Rydberg.

* Elevados n

grandeza	$n=1$	$n=100$
Raio Bohr $\sim a_0 n^2$	$\sim 10^{-10} m$ $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$	5300 \AA
$I_p \sim \frac{I_p(n=1)}{n^2}$	$13,6 \text{ eV}$	$1,36 \text{ meV}$
Período orbital $\cong n^3 T_1$	$1,5 \cdot 10^{-16} \text{ sec}$	$1,5 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$

→ tamanho mesoscópico

→ Energias

$$E_n = -\frac{H}{2n^2}$$

$H = 27,2 \text{ eV}$
Hartree
(1 u.a.)

→ Defeito Quântico

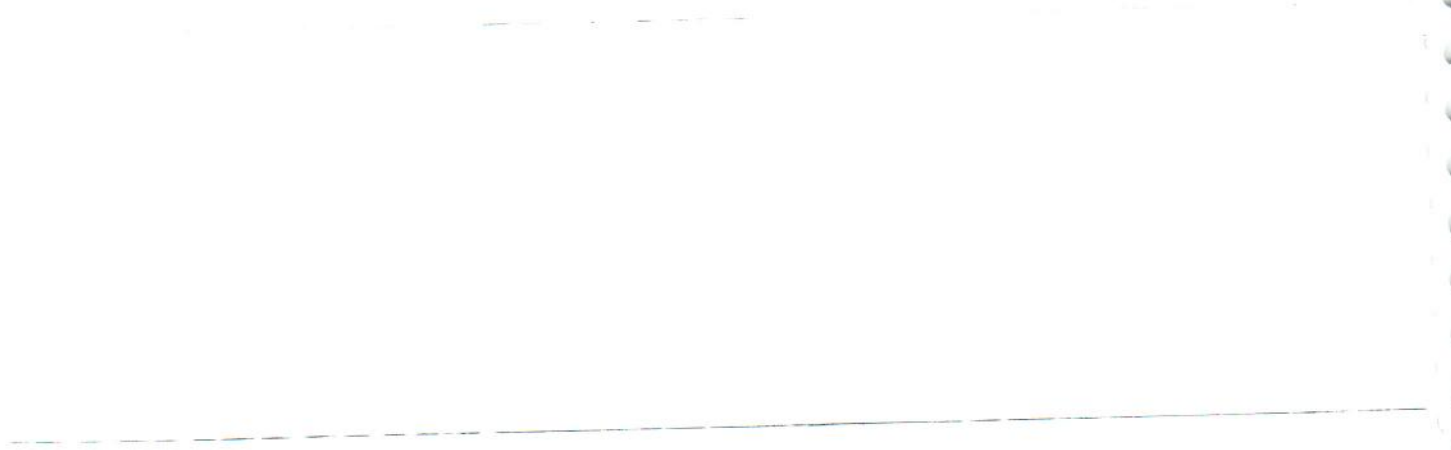
$$E_n = -\frac{H}{2(n - \delta_e)^2}$$

Se depende
 δ_e

$$\Delta E \cong -\frac{H}{2} \frac{\delta_{e+1} - \delta_e}{n^3}$$

$$n^* = n - \delta_e$$

Page 25



Átomos de Le^- :
- correções relativísticas I.



Estrutura mais precisa dos átomos de um elétron

(correções em α^2 , $\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c}$)

* Primeira aproximação para hidrogenoide

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

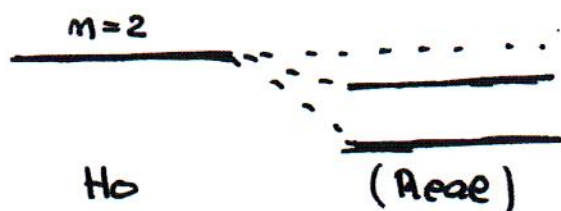
→ estrutura níveis com séries línk

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{e^2 Z^2}{a_0 m^2} = -\frac{1}{2} \frac{27.2 Z^2}{m^2} \text{ (eV)}$$

* Vários efeitos físicos ficaram de fora de H_0 .

* Observações experimentais revelam estas variações

Ex: Estado $n=2$ do hidrogênio



* correções em H_0 são relativísticas

"É necessário uma análise que satisfaz Mec. Quântica e relatividade."

⇒ Equações Dirac.

Eq. Dirac em ordem

$$H = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2 + V(r)$$

$$\vec{\alpha} \text{ and } \beta \implies \vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad I = \text{unit } 2 \times 2 \text{ matrix}$$

* Para átomo de um elétron

$$H = H_0 - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{dV}{dr} \vec{l} \cdot \vec{s} + \frac{\pi \hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{ze^2}{4\pi \epsilon_0} \right) \delta(\vec{r})$$

* Interpretação dos termos adicionais

Massa relativística

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$$

↳ massa repouso

$$E = mc^2 \sqrt{\frac{\vec{p}^2}{m^2 c^2} + 1} \approx mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} + \dots$$

energia repouso

termo máz relativístico

primeira correção relativística

$$H_1 = - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2}$$

correção relativística da massa.

ordem grandeza esperando para H_1

$$\frac{H_1}{H_0} = \frac{p^4 / 8m^3c^2}{p^2 / 2m} = \frac{p^2}{4m^2c^2} \approx \frac{1}{4} \left(\frac{v}{c} \right)^2$$

$$E \sim \frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \approx \frac{1}{2} mv^2 \rightarrow \frac{v^2}{c^2} \sim \alpha^2$$

$$\boxed{\frac{H_1}{H_0} \approx \alpha^2 \sim \left(\frac{1}{137} \right)^2}$$

0,01% correção.

(2) Campo relativístico

* Energia cinética elétron no campo do núcleo \rightarrow composição campos

* Da relatividade especial, p/ referências S e S' :

$$E'_{\parallel} = E_{\parallel}$$

$$B'_{\parallel} = B_{\parallel}$$

$$E'_{\perp} = \gamma (E_{\perp} + \frac{v}{c} \times \vec{B})$$

$$B'_{\perp} = \gamma (B_{\perp} - \frac{v}{c} \times \vec{E})$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

* Sendo \vec{E} campo núcleo na posição do elétron:

$$\vec{B}' \approx -\frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{E}$$

* Este campo interage q/ spin elétron

$$\vec{M}_S = -\frac{e}{2mc} g \vec{S} \quad (g \sim 2)$$

$$H_2 = -\vec{M}_S \cdot \vec{B}' = \frac{e}{mc^2} \vec{S} \cdot (\vec{v} \times \vec{E})$$

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} \quad ; \quad \vec{E} = -\nabla\phi = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{d\phi}{dr}$$

$$H_2 = -\frac{e}{m^2 c^2} \vec{S} \cdot \left(\vec{p} \times \frac{\vec{r}}{r} \frac{d\phi}{dr} \right)$$

Como $e\phi = V(r)$ (Energia potencial)
 $\vec{p} \times \vec{r} = -\vec{L}$

$$H_2 = \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

OBS: Neste cálculo, consideramos trajetória
 elétron como linear e utilizamos relat.
 especial

→ elétron ao redor núcleo → precessão
Lomas

→ qualise correta mostra
 fator 2

$$H_2 = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Ordem de grandeza:

$$H_2 \approx \frac{e^2}{2m^2c^2} \frac{\hbar^2}{R^3} \sim \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2a_0^3}$$

$$\frac{H_2}{H_0} \sim \frac{e^2\hbar^2/2m^2c^2a_0^3}{e^2/a_0} \approx \frac{\hbar^2}{m^2c^2a_0^2}$$

e usando $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$

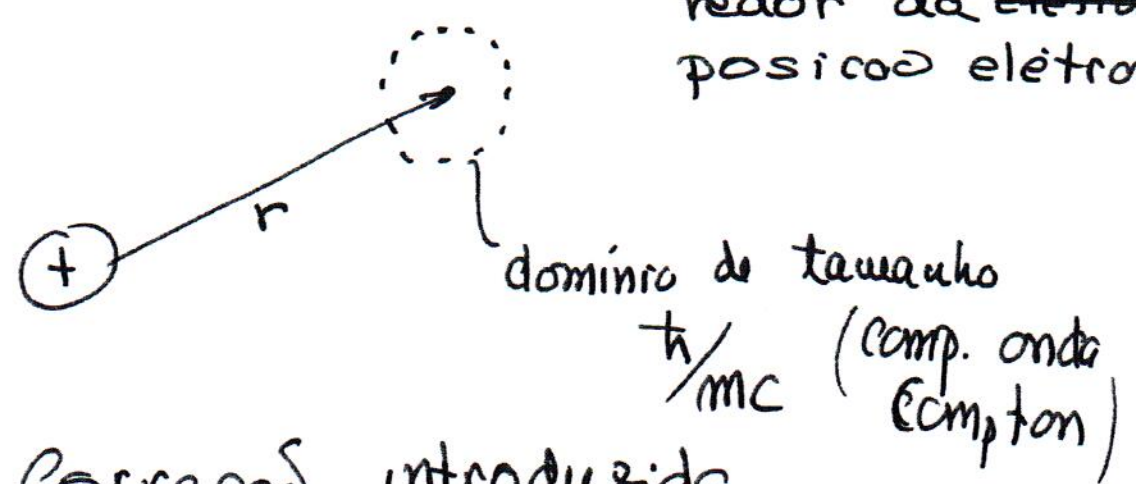
$$\boxed{\frac{H_2}{H_0} \sim \frac{e^2}{\hbar^2 c^2} = \alpha^2} \left(\frac{1}{137}\right)^2$$

0,01% correção

(3) Não localidade

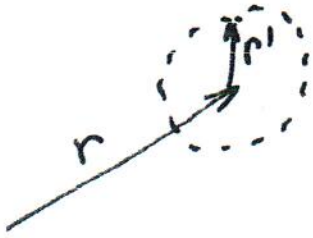
* Aplicação teoria relativística, interação elétron-núcleo, torna-se não local

elétron-núcleo → depende campo numa região ao redor da posição elétron.



→ Correção introduzida por Darwin

$$V_T(r) \sim \int d^3\vec{r}' f(r') V(r'+\vec{r})$$



$f(r')$ — função peso

— simplrativo $r' < \frac{\hbar}{mc}$

$$\rightarrow \int f(r') d^3r = 1$$

* Caso $V(r'+r) \sim V(r)$ \rightarrow aproximação ordem zero

$$* V(r'+r) \simeq V(r) + \vec{r}' \cdot \nabla V(r) \Big|_{r=0} + \frac{1}{2} r'^2 \nabla^2 V(r) \Big|_{r=0}$$

$$\therefore V_T(r) = \int d^3r' f(r') V(r+r') =$$

$$= V(r) \int d^3r' f(r') + \left(\nabla V(r) \Big|_{r=0} \cdot \int \vec{r}' d^3r' f(r') \right)$$

$$+ \frac{1}{2} \nabla^2 V(r) \Big|_{r=0} \int r'^2 d^3r' f(r')$$

$$\rightarrow = V(r)$$

nulo, pois $f(r')$ deve ser simétrica

$$V_T(r) \cong V(r) + \frac{1}{2} \nabla^2 V(r) \Big|_{r=0} \underbrace{\int r'^2 d^3r' f(r')}_{\text{média } r'^2}$$

$$\cancel{p} \quad r'=0 \text{ onde } r' = \frac{\hbar}{mc}$$

$$\sim \frac{\hbar^2}{(2mc)^2}$$

↑ média r'^2
na região

$$\therefore H_3 \sim \frac{1}{2} \left| \nabla^2 \left(-\frac{ze^2}{r} \right) \right|_{r=0} \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2$$

como $\nabla^2 \frac{1}{r} = 4\pi \delta(r)$

$$\boxed{H_3 = -\frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} (ze^2) \delta(\vec{r})}$$

Termo Darwin

Ordem grandeza.

$$H_3 = \frac{\pi e^4 \hbar^3}{2m^2 c^2} |\psi(0)|^2$$

Só estado
 $S(l=0)$

$$|\psi(0)|^2 \cong \frac{1}{a_0^3} = \frac{m^3 e^5}{\hbar^6}$$

$$\boxed{\frac{H_3}{H_0} \sim \frac{mc^2 \alpha^4}{mc^2 \alpha^2} \sim \alpha^2; \left(\frac{1}{137} \right)}$$

0,01% correção

Cálculo das Correções Relativísticas

Todos devem ser levados em conjunto

(H_i) em $|n\ell m\rangle$

→ degenerados, possuem H_i mas depende θ, φ

$$\rightarrow \langle n\ell m | H_i | n'\ell' m' \rangle \propto \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

→ podemos usar Teor. Pert. não degenerada

$$H_i = -\frac{p^4}{8m^3c^4} = -\frac{1}{2mc^2} \left[H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right] \left[H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right]$$

$$\Delta E_i = \langle n\ell m | H_i | n\ell m \rangle =$$

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

$$\Delta E_i = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{m^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right]$$

$$\Delta E_i < 0 \text{ (sempre)}$$

→ Maior n menor ΔE_i , já que pelo T. Virial; $\langle T \rangle \sim \langle V \rangle$ e diminuído V a contribuição momenta na Hamiltoniana diminui.

H_2

$\leftarrow L^2$ continua cte movimento

$[L^2, H_2] = 0 \rightarrow$ estados ainda são caracterizados por \underline{l}

* Não é verdade p/ $L_z \rightarrow$ perturbação mixture diferentes valores \underline{m}_l

* O mesmo ocorre p/ S^2 e \underline{m}_s .

Vamos procurar combinação de estados que gera base na qual $L \cdot S$ é diagonal.

\rightarrow deve ser combinação de $|m_l m_s\rangle |s m_s\rangle$

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

Quadrado: $(\vec{L}, \vec{S}) = 0$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} [J^2 - L^2 - S^2]$$

J varia $|\vec{L} + \vec{S}|$ até $|\vec{L} - \vec{S}|$

\rightarrow Cada valor $J \rightarrow$ diferente $\vec{L} \cdot \vec{S}$

Nova base de estados

$$|m_l s j m_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} \langle p s m_l m_s | j m_j \rangle |m_l m_s\rangle$$

tal que $m_l + m_s = m_j$

Coef. Clebsch-Gordan

Diferentes projeções de L e S contribuem para uma única projeção J.

$|m \ell s j m_j\rangle$ são autofunções p/ L^2, S^2, J^2 e J_z

com autovalores $\ell(\ell+1)\hbar^2, s(s+1)\hbar^2, j(j+1)\hbar^2$ e $m_j\hbar$.

$$S = \frac{1}{2} \Rightarrow \begin{cases} j = \ell + \frac{1}{2} \rightarrow \ell \neq 0 \\ j = \ell - \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$j = \frac{1}{2} \quad \ell = 0$$

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{ze^2}{r^3} \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

$$\Delta E_2 = \langle m \ell s j m_j | H_2 | m \ell s j m_j \rangle =$$

$$= \frac{1}{4} \frac{ze^2}{m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{m\ell} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]$$

$\ell \neq 0$

$$\Delta E_2 = - \frac{E_n (Z\alpha)^2}{2m \ell(\ell+1/2)(\ell+1)} \begin{cases} \ell & j = \ell + 1/2 \\ -(\ell+1) & j = \ell - 1/2 \end{cases}$$

observe que a expressão explícita de $|m \ell s j m_j\rangle$ não foi necessária

$H_2 \rightarrow$ Separa estados em $J \parallel$.

$$l=0 \quad \rightarrow \quad \Delta E_2(s) = 0$$

$$H_3 = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} z e^2 \delta(r)$$

\rightarrow Só existe para estados $l=0$

$$\Delta E_3 = \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} z e^2 \langle m00 | \delta(r) | m00 \rangle$$

$$\boxed{\Delta E_3 = - E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n}} \quad l=0$$

Soma todas contribuições

$$E_{nj} = E_n + \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$$

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

Soluções exata eq. Dirac

$$E_{mj}^{exato} = mc^2 \left\{ \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{m-j-\frac{1}{2} + [(j+\frac{1}{2})^2 - (Z\alpha)^2]^{\frac{1}{2}}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

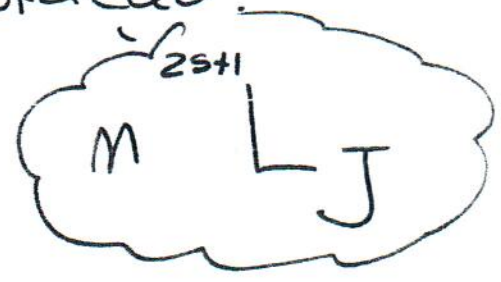
Mostre-se que

$$E_{mj}^{exato} = E_m(Z\alpha)^0 + \frac{E_m}{m^2} \left(\frac{m}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) (Z\alpha)^2 + \dots$$

↑↑
cálculo feito

Representação diagramas
p/ correções

→ conveniente uso da notação:



vários termos dos estados

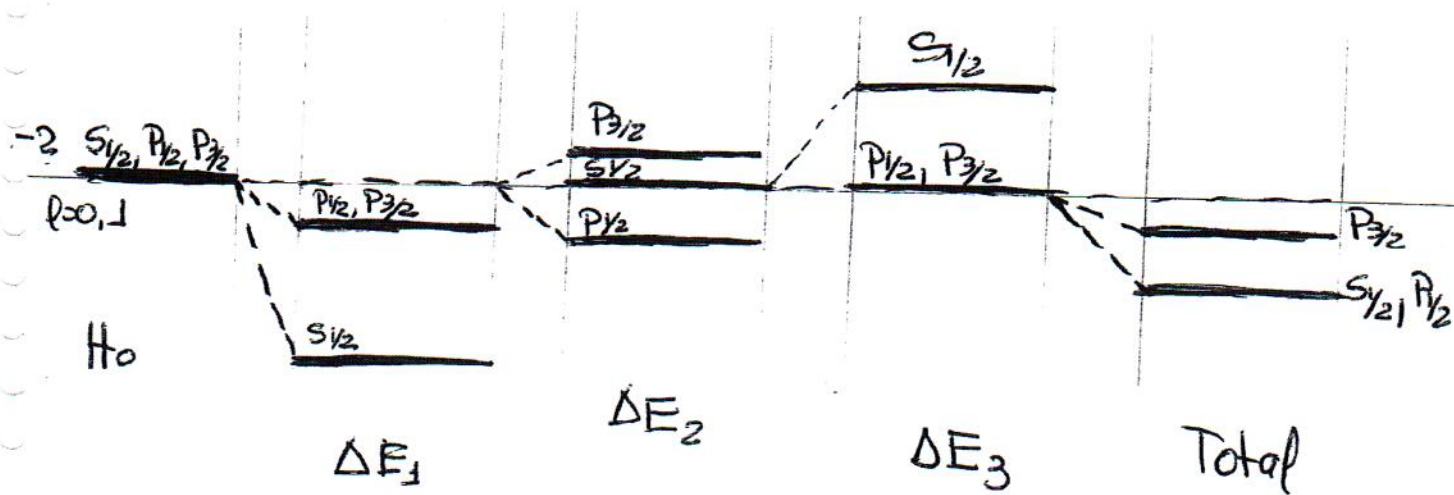
$$M \rightarrow \begin{cases} l = M-1 \rightarrow j = M-3/2, M-1/2 \\ \vdots \\ l = 2 \rightarrow j = 3/2, 5/2 \\ l = 1 \rightarrow j = 1/2, 3/2 \\ l = 0 \rightarrow j = 0 \end{cases}$$

→ Cada estado $l \neq 0$ → formará dois estados j



Níveis formados pela correção relativística → Estrutura Fina

Ex: $M=2$

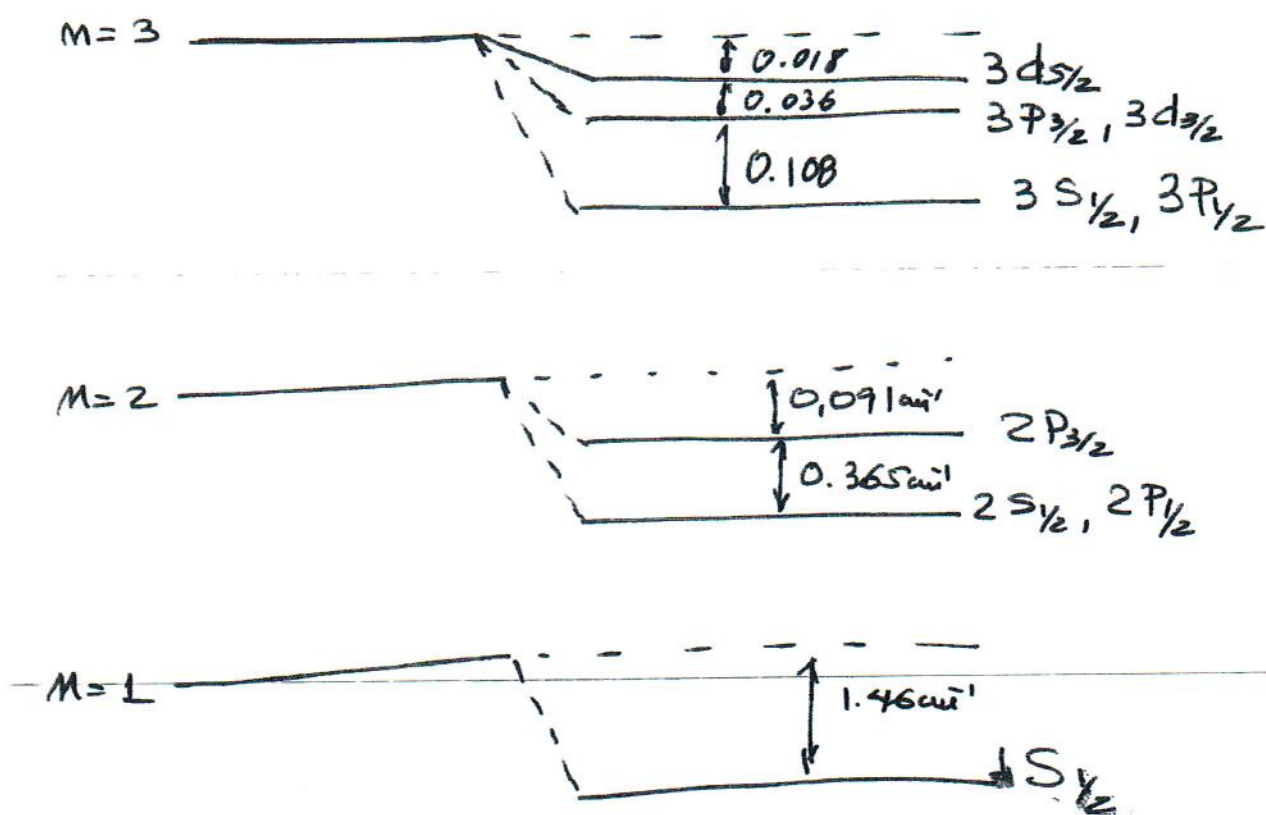


- * H_2 é a única que separa todos termos
- * H_1 só depende l
- * H_2 só desloca $l=0$

Resultado: total só depende j

→ Degenerescência em j será levantada pelas correções radiativas (QED)

Exemplos



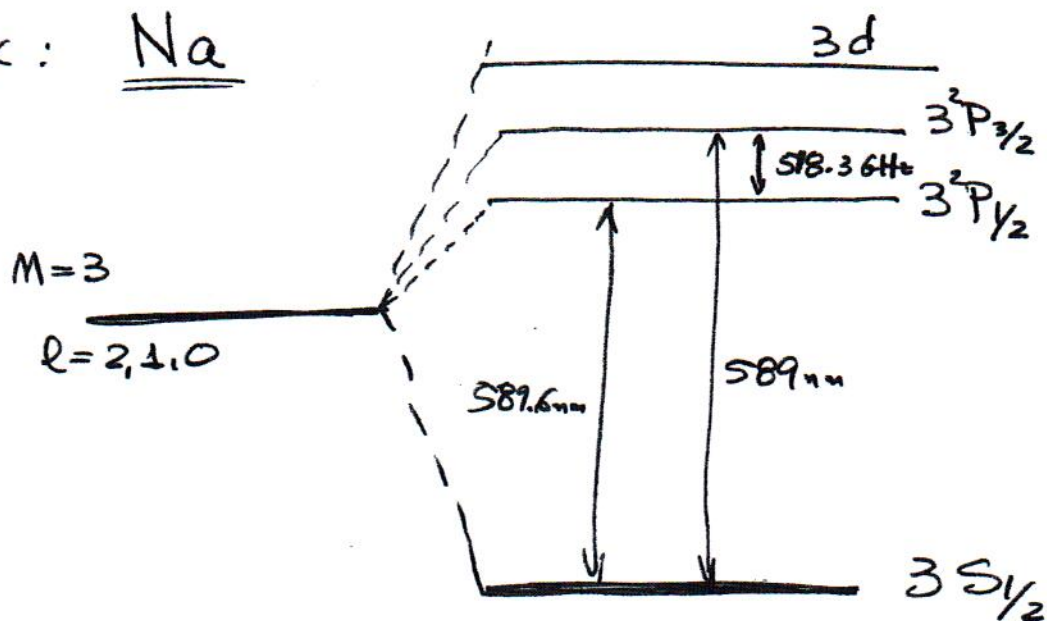
→ Equanto para hidrogênio todos conceitos são da mesma ordem
 → todos são necessários

→ Não é verdade para átomos com um elétron valência como alcalinos.

→ efeito dominante é spin-orbit

O elétron de valência tem deu mais efeitos blindados, exceto S.L.

Ex: Na

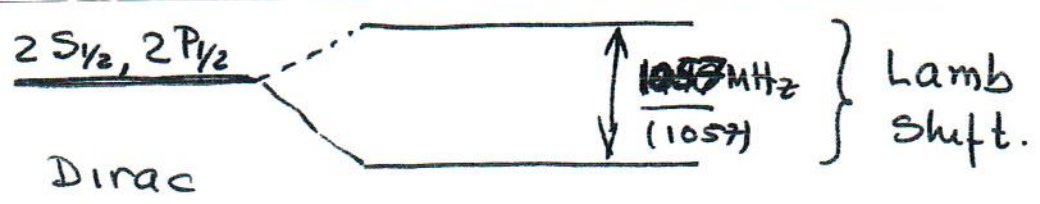


- Tratamos como "quase hidrogenoide"
- Linhas P próximas \Rightarrow dubleto

Lamb Shift

- * Dirac preve estados mesmo j como degenerados, mesmo com diferentes l .
- * Medidas cuidadosas mostraram que não é verdade. Estados como $2S_{1/2}, 2P_{1/2}$ estão separados no hidrogênio → separação é o Lamb Shift.

$n=2$ $2P_{3/2}$

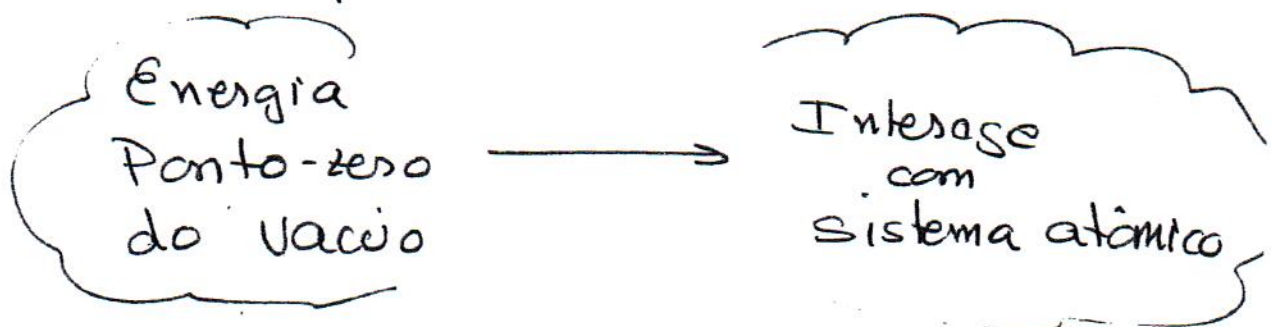


⇒ É preciso ir além de Dirac

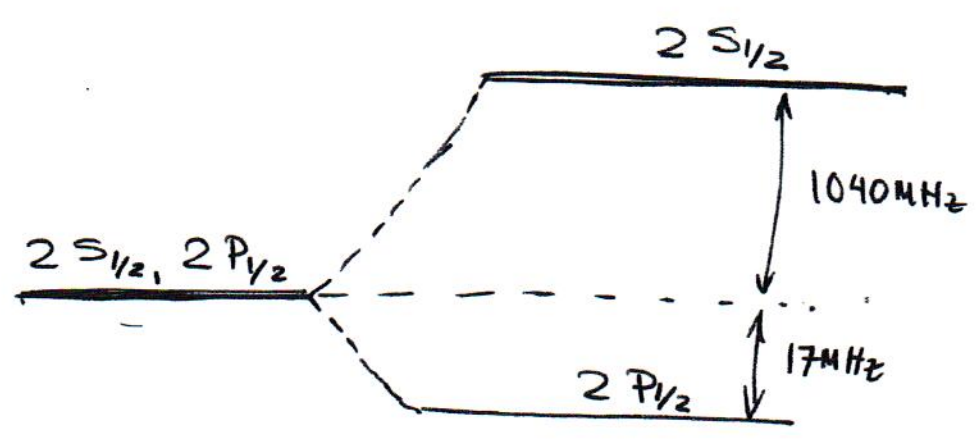
Bethe
Tomonaga
Schwinger
Feynman
Dyson

Eletrodinâmica
Quântica

* Correções radiativas a Dirac



→ Elétron não pontual
→ potencial interação depende da dist. espacial, do t



Teoria \Rightarrow 1057.91 MHz

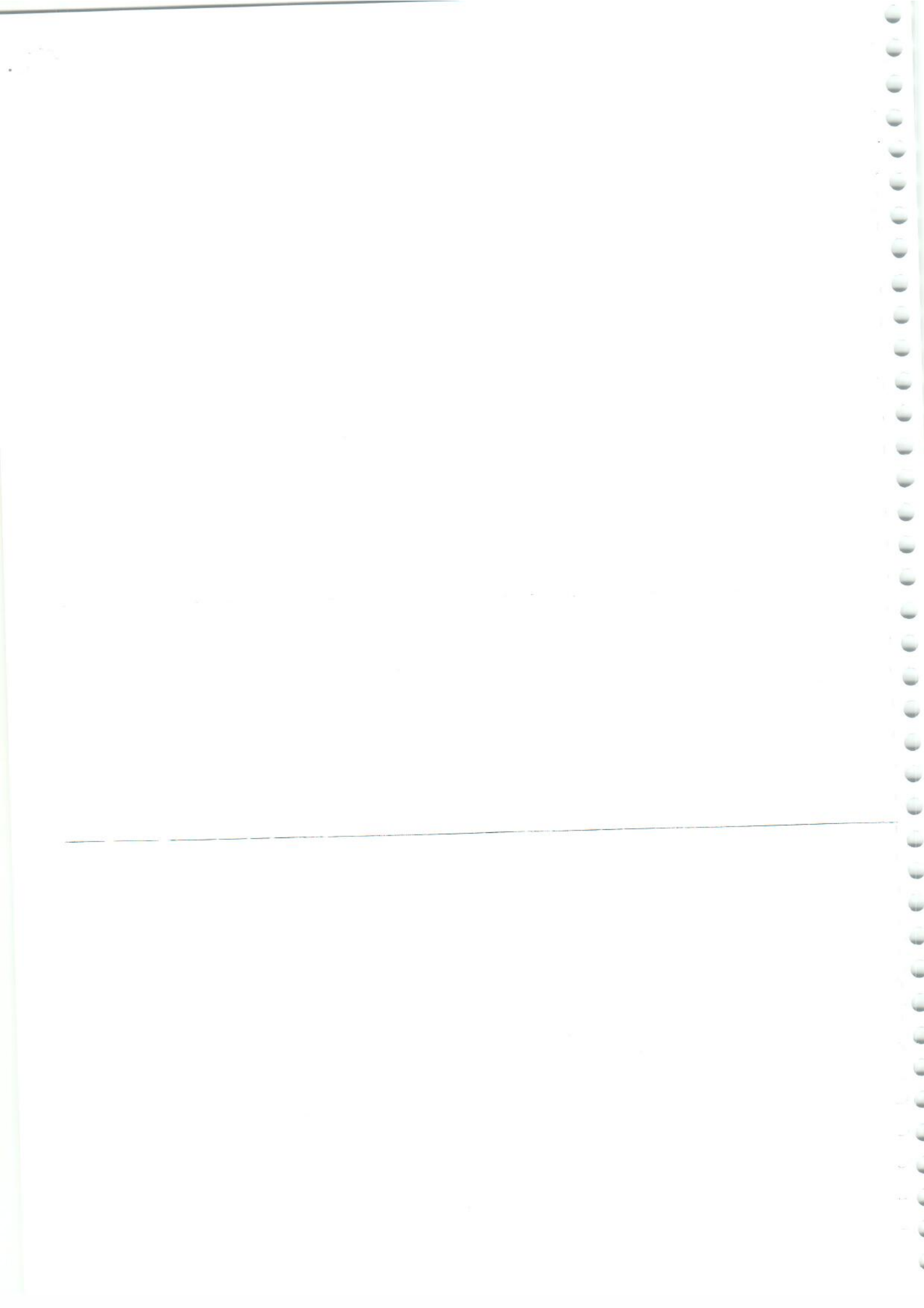
Experimento \Rightarrow 1057.77 \pm 0.1 MHz

(Recentemente 1090 \pm 0.06 MHz)

" Próximos \rightarrow Estrutura Hiperfina



Átomos de $\downarrow e^-$:
• Correções relativísticas II -



Estrutura hiperfina dos átomos de um elétron

- * Até agora núcleo \rightarrow ponto massivo de carga
- * Núcleo tem estrutura \rightarrow afeta níveis eletrônicos
- * Núcleo tem spin \rightarrow interação magnética

\Downarrow
correções nos níveis de
estrutura fina

\Downarrow
Estrutura hiperfina 10^3 a 10^6

\rightarrow $1 \text{ cm}^{-1} \sim 30 \text{ GHz}$ \rightarrow MHz a GHz

Definimos \vec{I} como spin nuclear

* $|I, m_I\rangle$ são auto-estados

$$I^2 |I, m_I\rangle = I(I+1)\hbar^2 |I, m_I\rangle$$

$$I_z |I, m_I\rangle = m_I \hbar |I, m_I\rangle$$

$$-I \leq m_I \leq I$$

* Momento magnético

$$\vec{M}_N = g_I \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar}$$

$g_I \rightarrow$ fator giromagnético

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p} = \frac{m}{M_p} \mu_B \sim \frac{1}{1836} \mu_B$$

* Várias interações de \vec{M}_N geram a estrutura hiperfina

$$|l s j m_j\rangle |I m_I\rangle$$

$\rightarrow (2j+1)(2I+1)$ degenerados

$H_0 + H_{EH}$ vai mudar parte da degenerescência

* H_{EH} tem vários termos

* M_N gera campo magnético

$$\vec{A}(r) = \frac{1}{4\pi} \frac{(\vec{M}_N \times \vec{r})}{r^3}$$

* Este potencial interage com carga eletrônica e spin eletrônico.

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}$$

\Downarrow

$$\text{Interação} = \frac{1}{2\pi\hbar^2} \int_{\pm} \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \vec{L} \cdot \vec{I}$$

(interação spin nuclear com órbita eletrônico)

* $p/l=0 \rightarrow$ esta interação é nula

* Campo magnético nuclear e/ou spin eletrônico

$$\text{campo} = \nabla \times \vec{A} \quad ; \quad \vec{M}_S = -\frac{e g_s}{2mc} \vec{S} \quad (g_s \sim 2)$$

$$\text{interação} = -\vec{M}_S \cdot (\nabla \times \vec{A})$$

$$= -\frac{1}{2\pi\hbar^2} g_s \mu_B \mu_N \left[\vec{S} \cdot \vec{I} \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) - (\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r}) \frac{1}{r^3} \right]$$

* Como $\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi \delta(\vec{r})$

\rightarrow termo só relevante para $l=0$

* P/ r ≠ 0 mostra-se que

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

* para l=0

$$(\vec{S} \cdot \nabla)(\vec{I} \cdot \nabla) \frac{1}{r} = -\frac{4\pi}{3} \vec{S} \cdot \vec{I} \delta(\vec{r})$$

Assim temos

$$H_{EH}^{(1)} (p/ l=0) = \frac{1}{2\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{I}$$

(interacção de contato de Fermi)

$$H_{EH}^{(1)} (p/ l \neq 0) = \frac{1}{2\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \cdot$$

$$\cdot \left[L \cdot I - S \cdot I + 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^2} \right]$$

spin-bita

Esta  interacção do \vec{M}_N e/ eletrn

* Cálculo corrección $H_{EH}^{(1)}$

$$\boxed{P / l \neq 0}$$

→ llamamos $\vec{N} = \vec{L} - \vec{S} + 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r}) \vec{r}}{r^2}$

$$H_{EH}^{(1)} (l \neq 0) = \frac{1}{2\pi\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{r^3} \vec{N} \cdot \vec{I}$$

* Introduzirmos $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ caracteriza
interacción
Estad.

$F(F+1)\hbar^2$ → auto-valores F^2
 $m_F \hbar$ → " " F_z

* $F = |I - J| \dots$ etc. $(I + J)$

⇓

Estados caracterizados p/ $l, s, j, F,$
 F e M_F

$$|l s j F m_F\rangle = \sum_{m_j + m_s = m_F} C |l s j m_j\rangle |F m_s\rangle$$

$$* N \cdot I = \frac{(\vec{N} \cdot \vec{J})(\vec{I} \cdot \vec{J})}{j(j+1)\hbar^2}$$

$$\boxed{\vec{I} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} (F^2 - I^2 - J^2)}$$

$$\Delta E = \langle l s j I F m_F | H_{EH}^{(1)} | l s j I F m_F \rangle$$

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

$$\langle \frac{\vec{N} \cdot \vec{J}}{r^3} \rangle = l(l+1)\hbar^2 \langle \frac{1}{r^3} \rangle$$

$$\Delta E_{EH}^{(1)} (l \neq 0) = \frac{1}{2\pi} g_I \mu_B \mu_N \frac{l(l+1) Z^3}{j(j+1) a_0^3 m^3 l(l+1/2)(l+1)} \frac{[F(F+1) - j(j+1) - I(I+1)]}{2}$$

* valores l, j, I e F do estado

$P/l=0$

$$\Delta E_{EH}^{(1)} (l=0) = \frac{1}{2\pi} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} \langle \delta(r) \vec{S} \cdot \vec{I} \rangle$$

$$\vec{S} \cdot \vec{I} = \frac{1}{2} (F^2 - I^2 - S^2)$$

$$\therefore \Delta E_{EH}^{(1)} = \frac{1}{4\pi} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} (F(F+1) - I(I+1) - S(S+1)) \cdot \langle \delta(r) \rangle$$

$$\text{como } \langle \delta(r) \rangle = \frac{Z^3}{\pi a_0^3 m^3}$$

$$\therefore \Delta E_{E_H}^{(1)} (l=0) = \frac{2}{3} g_F \mu_B \mu_N \frac{Z^3}{\pi a_0^3 \pi^3} [F(F+1) - I(I+1) - S(S+1)]$$

Ex: Hidrogênio

* Estado $\downarrow S_{1/2}$

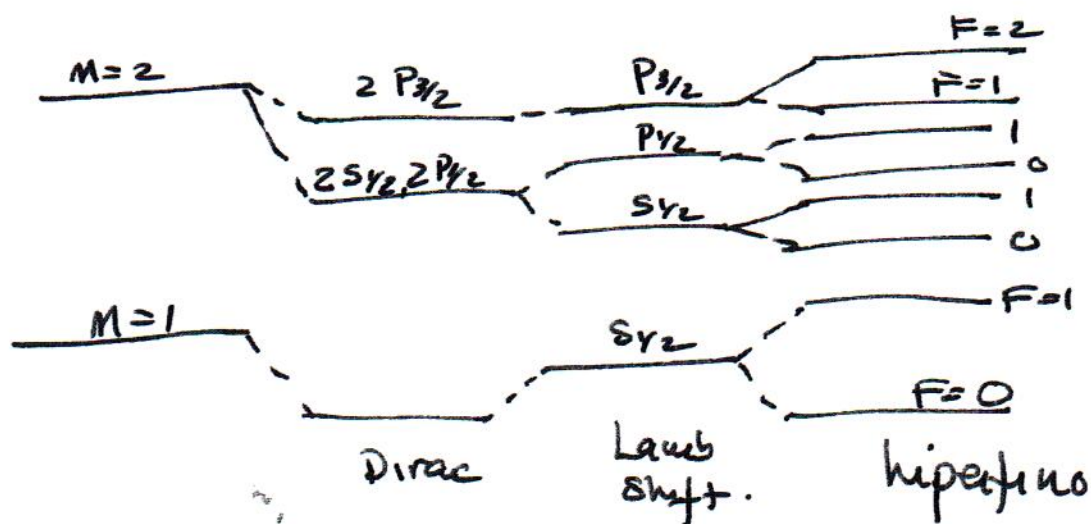
$$l=0, s=1/2, I=1/2 \Rightarrow \underline{F=1, 0}$$



$$\delta E = E(F=1) - E(F=0) = \frac{4}{3} \frac{m}{M_p} \left(\frac{M}{m}\right)^3 g_F \alpha^2$$

$$\nu = \frac{\delta E}{h} = 1420 \text{ MHz} \text{ ou } 21 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = 1420405751.8 \pm 0.028 \text{ Hz}$$



$$H_{EH}^{(2)} \rightarrow \text{distribuição de carga no núcleo}$$

$$= -\frac{e^2}{|\vec{r}_e - \vec{r}_N|} - \frac{e^2}{r_e}$$

$$\rightarrow \text{interação quadrupolar}$$

$$H_{EH}^{(2)} = B \frac{\frac{3}{2} \vec{I} \cdot \vec{J} (2\vec{I} \cdot \vec{J} + 1) - I^2 J^2}{2I(2I-1)j(2j-1)}$$

⊕ constante interação quadrupolar

$$\Delta E_{EH}^2 = \frac{B}{4} \frac{\frac{3}{2} K(K+1) - 2I(I+1)j(j+1)}{I(2I-1)j(2j-1)}$$

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

Núcleo p/ ter interação quadrupolar
nem pode ter $I=0$ ou $I=1/2$

$$p/ I=0 \text{ ou } I=1/2 \rightarrow \underline{\underline{B=0}}$$

$$l=0 \rightarrow B=0$$

* Ambas correções

$$\Delta E_{\text{EH}} = \frac{1}{2} A_J K + \frac{B_J}{8I(2I-1)j(2j-1)} \{3K(K+1) - 4I(I+1)j(j+1)\}$$

$\left. \begin{matrix} A_J \\ B_J \end{matrix} \right\} \Rightarrow$ constantes estrutura hiperfina

l^o (I)	M	$A_J (^2S_{1/2})$ MHz	$A_J (^2P_{1/2})$ MHz	$A_J (^2P_{3/2})$ MHz	$B_J (P_{3/2})$ MHz
$(3/2)$	2	401.75	46.17	-3.07	-0.18
	3		13.5	-0.96	
Na $(3/2)$	3	885.82	94.3	18.65	2.82
	4	202		6.00	0.86
$(3/2)$	4	230.85	28.85	6.09	2.77
	5	55.50	8.97	1.97	0.866
	6	21.81		0.866	0.370
$(5/2)$	5	1011.9	120.7	25.029	26.03
	6	239.3	39.11	8.25	8.16
$(3/2)$	5	3417.3	409.1	84.857	12.510
	6	809.1	132.5	27.70	3.947
$(7/2)$	6	2298.16	292.1	50.31	-0.38
	7	546.3	94.5	16.609	-0.15
	8	218.9	42.97	7.629	-0.09

Campos externos estáticos nos átomos de um elétron

Átomo + $\begin{matrix} B \\ \text{ou} \\ E \end{matrix} \Rightarrow$ energia adicional

Efeito Zeeman: (1896 - P. Zeeman)
 \rightarrow observação de separação dos linhas espectrais na presença campo B

$$\vec{B} \Rightarrow \vec{A} = \frac{1}{2}(\vec{B} \times \vec{r}) \quad (\nabla \cdot \vec{A} = 0)$$

a aproximação $\vec{p} \rightarrow (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 - \frac{Ze^2}{r} = H$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \underbrace{\frac{it\hbar e}{mc} \vec{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 - \frac{Ze^2}{r}} \psi = E \psi$$

$$\frac{it\hbar e}{mc} \vec{A} \cdot \nabla = \frac{it\hbar e}{2mc} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \nabla = \frac{it\hbar e}{2mc} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \nabla)$$

$$-it\hbar \vec{\nabla} = \vec{p} \rightarrow \vec{r} \times \vec{p} = \vec{L}$$

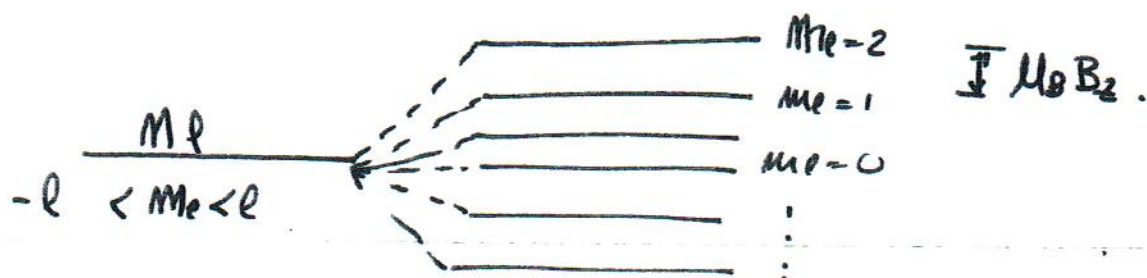
$$= \frac{e}{2mc} \vec{B} \cdot \vec{L}$$

P/ estados Coulomb: $|m_l m_s\rangle$

$$\Delta E = \frac{e}{2mc} B_z \langle m_l m_s | L_z | m_l m_s \rangle$$

$$= \frac{e}{2mc} B_z \hbar m_l$$

$$= \mu_B B_z m_l$$



"A degenerescência orbital é levantada".

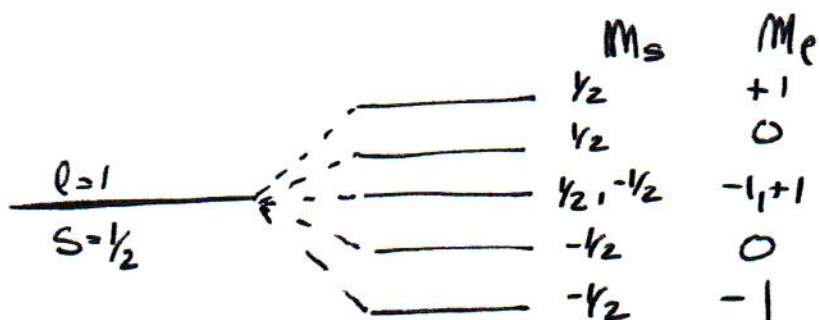
2ª aproximação \rightarrow spin $\vec{M}_S = -\frac{g_s e}{2mc} \vec{S}$

$$g_s \sim 2$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} + \zeta(r) \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S})}{\hbar}$$

é grande \rightarrow esquece $\vec{L} \cdot \vec{S}$ (perturbação)

$$E = E_n + \mu_B B_z (m_l + 2m_s)$$



→ Estados $|m_l m_l s m_s\rangle$

— $\bar{L} \cdot \bar{S}$ perturba tais estados

$$\Delta E = \langle m_l m_l s m_s | \xi(r) \bar{L} \cdot \bar{S} | m_l m_l s m_s \rangle$$

$$= - \frac{\alpha^2 Z^2}{m} E_m \frac{1}{l(l+1/2)(l+1)} m_l m_s$$

Separa vários valores l
→ efeito Paschen-Back.

B é pequeno → Estados $|l s j m_j\rangle$

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

$$j = l + 1/2 \quad \text{ou} \quad j = l - 1/2$$

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

H' atua com valores bem determinados em cada estado

→ separação m_j

$$\Delta E = \frac{2l+2}{2l+1} \mu_B B_z m_j \quad j = l + 1/2$$

$$\Delta E = \frac{2l}{2l+1} \mu_B B_z m_j \quad l = l - 1/2$$

Efeito Zeeman na Estrutura Hiperfina

Campos fracos
 B é perturbado
ao estado

$$H = g_F \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot \vec{F}$$

$$A_J \gg \mu_B B$$

Estados $|F m_F\rangle \Rightarrow \Delta E = g_F \mu_B B m_F$

$$g_F = g_J \left\{ \frac{F(F+1) + j(j+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \right\} - g_I \frac{m}{M} \left\{ \frac{F(F+1) + I(I+1) - j(j+1)}{2F(F+1)} \right\}$$

Campos muito forte $g_J \mu_B B \gg A_J$.

→ considere $|J I m_J m_I\rangle$

$$\Delta E = g_J \mu_B B m_J - g_I \mu_N B m_I + A_J m_J m_I + \frac{B_J}{4I(2I-1)J(J+1)} \{3m_J^2 - \dots\}$$

Campos Intermediários

$g_J \mu_B B \sim A_J$.

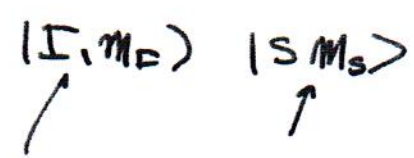
→ base $|I J m_I m_J\rangle$ e diagonaliza matriz

Caso $J = 1/2$ → matriz 2×2



$F = I + \frac{1}{2}$

$F = I - \frac{1}{2}$



Estados: $|F m_F\rangle = C_1 |I m_F - 1/2\rangle |1/2 1/2\rangle + C_2 |I m_F + 1/2\rangle |1/2 -1/2\rangle$

$$H = H_0 + g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{B} - g_F \mu_N \vec{I} \cdot \vec{B}$$

\downarrow \uparrow
 \vec{S}

Diagonalizacão matriz 2×2
 fornece E e $|F, m_F\rangle$

	$ I, m_F + \frac{1}{2}\rangle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ I, m_F - \frac{1}{2}\rangle \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$
$\langle I, m_F + \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} $		
$\langle I, m_F - \frac{1}{2} \langle \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} $		

veja g_J ? \rightarrow Combinação $g_L = 1$ e $g_S = 2$

$$g_J \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{J} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$$

\uparrow \uparrow
 g_L g_S

interação magnética

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

$$\begin{aligned}
 (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J} &= (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) \\
 &= L^2 + 2\vec{S} \cdot \vec{L} + \vec{L} \cdot \vec{S} + 2S^2 \\
 &= L^2 + 3\vec{S} \cdot \vec{L} + 2S^2
 \end{aligned}$$

como $\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$
 $= L^2 + \frac{3}{2} (J^2 - L^2 - S^2) + 2S^2$

mas $g_J \vec{J} = \vec{L} + 2\vec{S}$

$(\vec{L} + 2\vec{S}) \vec{J} = g_J J^2 = L^2 + \frac{3}{2} (J^2 - L^2 - S^2) + 2S^2$

$g_J j(j+1) = l(l+1) + \frac{3}{2} j(j+1) - \frac{3}{2} l(l+1) - \frac{3}{2} s(s+1) + 2s(s+1)$

$$g_J = \frac{\frac{3}{2} j(j+1) - \frac{1}{2} l(l+1) + \frac{1}{2} s(s+1)}{j(j+1)}$$

$l=0, s=1/2 \rightarrow g_J = 2$

$s=0, j=l \rightarrow g_J = 1$

$\therefore j=3/2, l=1, s=1/2 \rightarrow g_{3/2} = \frac{4}{3}$



Montando matriz 2x2 e diagonalizando

$\rightarrow [E (F, m_F)]$

Fórmula Breit-Rabi

$$E(F, m_F) = - \frac{\hbar D_{HFS}}{2(2F+1)} - g_I \mu_N B m_F$$

$$\pm \frac{\hbar D_{HFS}}{2} \left\{ 1 + \frac{4m_F}{2I+1} X + X^2 \right\}^{1/2}$$

$$\hbar D_{HFS} = A_J (I + 1/2)$$

$$\pm \rightarrow \text{ ~~} m_F = m_J \pm 1/2 \text{ } F = I \pm 1/2~~$$

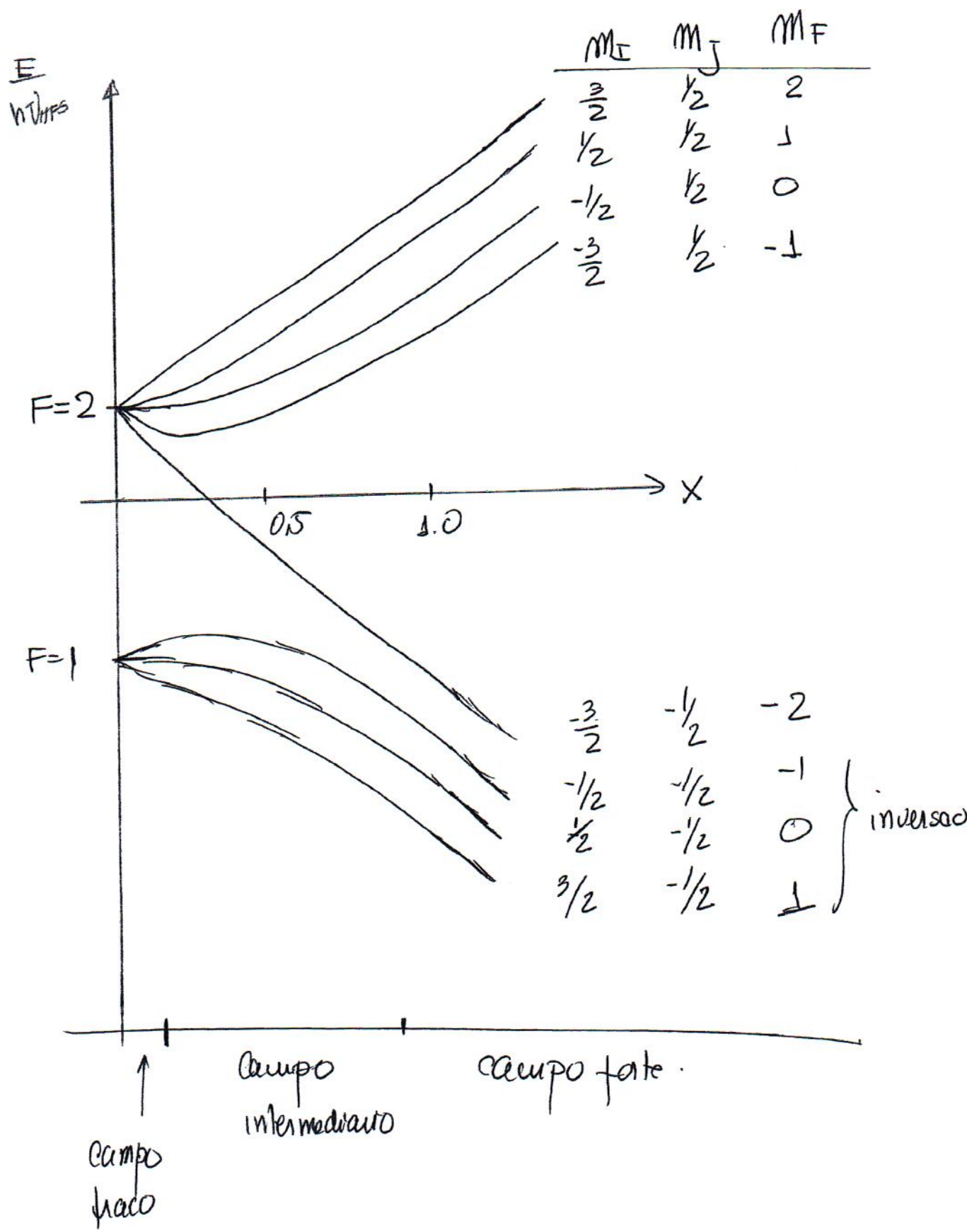
$$X = \frac{(g_J + g_I \frac{m}{M}) \mu_B B}{\hbar D_{HFS}}$$

\pm aduem dos $F = I \pm 1/2$ com mesmo m_F

emmo $g_I \mu_N B m_F$ pode ser desprezado

x: $I = \frac{3}{2}, S = \frac{1}{2}$

$\rightarrow F = 2, 1$



campo forte \rightarrow grupo linhas mesmo M_J

Exemplo $\text{Na} \rightarrow 3^2S_{1/2} ; I = 3/2$

$$|F, m_F\rangle = \sum c |m_I, m_J\rangle$$

$$\Rightarrow 2) \left\{ \begin{array}{l} |2, 2\rangle = |3/2, 1/2\rangle \\ |2, 1\rangle = \sqrt{3/4} |1/2, 1/2\rangle + \sqrt{1/4} |3/2, -1/2\rangle \\ |2, 0\rangle = \sqrt{1/2} |1/2, -1/2\rangle + \sqrt{1/2} |1/2, 1/2\rangle \\ |2, -1\rangle = \sqrt{3/4} |-1/2, -1/2\rangle + \sqrt{1/4} |-3/2, 1/2\rangle \\ |2, -2\rangle = |-3/2, -1/2\rangle \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow 1) \left\{ \begin{array}{l} |1, 1\rangle = \sqrt{3/4} |3/2, -1/2\rangle - \sqrt{1/4} |1/2, 1/2\rangle \\ |1, 0\rangle = \sqrt{1/2} |1/2, -1/2\rangle - \sqrt{1/2} |-1/2, 1/2\rangle \\ |1, -1\rangle = -\sqrt{3/4} |-3/2, 1/2\rangle + \sqrt{1/4} |-1/2, -1/2\rangle \end{array} \right.$$

completa:
$$H_{\text{HH}} = A_J \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} - g_I \mu_B B m_I + g_J \mu_B B m_J$$

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = \frac{1}{2} (\mathbf{I} + \mathbf{J})^2 - \frac{1}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{J})^2 + \mathbf{I}_z \mathbf{J}_z$$

$$\mathbf{I}_{\pm} = \mathbf{I}_x \pm i \mathbf{I}_y \quad \mathbf{J}_{\pm} = \mathbf{J}_x \pm i \mathbf{J}_y$$

$$H_{EH} = \frac{A_J}{2} [(I_+ J_- + I_- J_+)] + I_z J_z A_J - g_{\pm} \mu_B B m_{\pm} + g_J \mu_B B m_J$$

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

$$J_{\pm} |J m_J\rangle = \sqrt{J(J+1) - m_J(m_J \pm 1)} \hbar |J m_J \pm 1\rangle$$

$$E_{22} = \langle 22 | H | 22 \rangle = \langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} | H_{EH} | \frac{3}{2} \frac{1}{2} \rangle$$

$$E_{22} = \frac{3}{4} A_J + \left(\frac{1}{2} g_J \mu_B - \frac{3}{2} g_{\pm} \mu_B \right) B$$

$E_{2,0}$ e $E_{1,0} \rightarrow$ Degradizor

$$\begin{vmatrix} \langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | H_{EH} | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle - E & \langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | H_{EH} | -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle \\ \langle -\frac{1}{2} \frac{1}{2} | H_{EH} | -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle & \langle -\frac{1}{2} \frac{1}{2} | H_{EH} | -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle - E \end{vmatrix} = 0$$

veando elemento matriz

$$\langle m_I^1 m_J^2 | H_{EH} | m_I^2 m_J^2 \rangle =$$

$$= \frac{A_J}{2} \left(\sqrt{I(I+1) - m_I^2 (m_I^2 + 1)} \sqrt{J(J+1) - m_J^2 (m_J^2 - 1)} \right) \begin{matrix} \delta_{m_I^1, m_I^2 + 1} \\ \delta_{m_J^1, m_J^2 - 1} \end{matrix}$$

+

$$\begin{vmatrix} -\frac{A}{4} \left(-g_{\downarrow} \frac{1}{2} - g_{\uparrow} \frac{m}{M} \frac{1}{2} \right) \mu_B B - E & A \\ A & -\frac{A}{4} \left(g_{\downarrow} \frac{1}{2} + g_{\uparrow} \frac{m}{M} \frac{1}{2} \right) \mu_B B - E \end{vmatrix} = 0$$



$$E_{20} = -\frac{A}{4} + \frac{1}{2} \sqrt{4A^2 + \bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}$$

$$E_{10} = -\frac{A}{4} - \frac{1}{2} \sqrt{4A^2 + \bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}$$

$$\bar{g} = g_{\downarrow} + g_{\uparrow} \frac{m}{M}$$

$$|2,0\rangle = \frac{1}{\left\{ 1 + \left[\frac{\bar{g} \mu_B B}{2A} + \left(1 + \frac{\bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}{4A^2} \right)^{1/2} \right]^2 \right\}^{1/2}} \left\{ \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \left[\frac{\bar{g} \mu_B B}{2A} + \left(1 + \frac{\bar{g}^2 \mu_B^2 B^2}{4A^2} \right)^{1/2} \right] \frac{1}{2} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right\}$$

3 grande \rightarrow $\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$ e suprimida

Para o estado $|2,1\rangle$ e $|1,1\rangle$

$$\left| \begin{array}{cc} \langle 3/2, -1/2 | H_{\text{FH}} | 3/2, -1/2 \rangle - E & \langle 3/2, -1/2 | H_{\text{FH}} | 1/2, -1/2 \rangle \\ \langle 1/2, 1/2 | H_{\text{FH}} | 3/2, -1/2 \rangle & \langle 1/2, 1/2 | H_{\text{FH}} | 1/2, -1/2 \rangle - E \end{array} \right| = 0$$

$$E_{21} = -\frac{A_J}{4} + A_J \sqrt{1 + \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{11} = -\frac{A_J}{4} - A_J \sqrt{1 + \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

Resumindo todos estados

$$E_{22} = \frac{3}{4} A \left(g_J \frac{1}{2} - \frac{3}{2} g_J \frac{m_l}{m} \right) \mu_B B$$

$$E_{21} = -\frac{A}{4} + A \sqrt{1 + \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{20} = -\frac{A}{4} + A \sqrt{1 + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

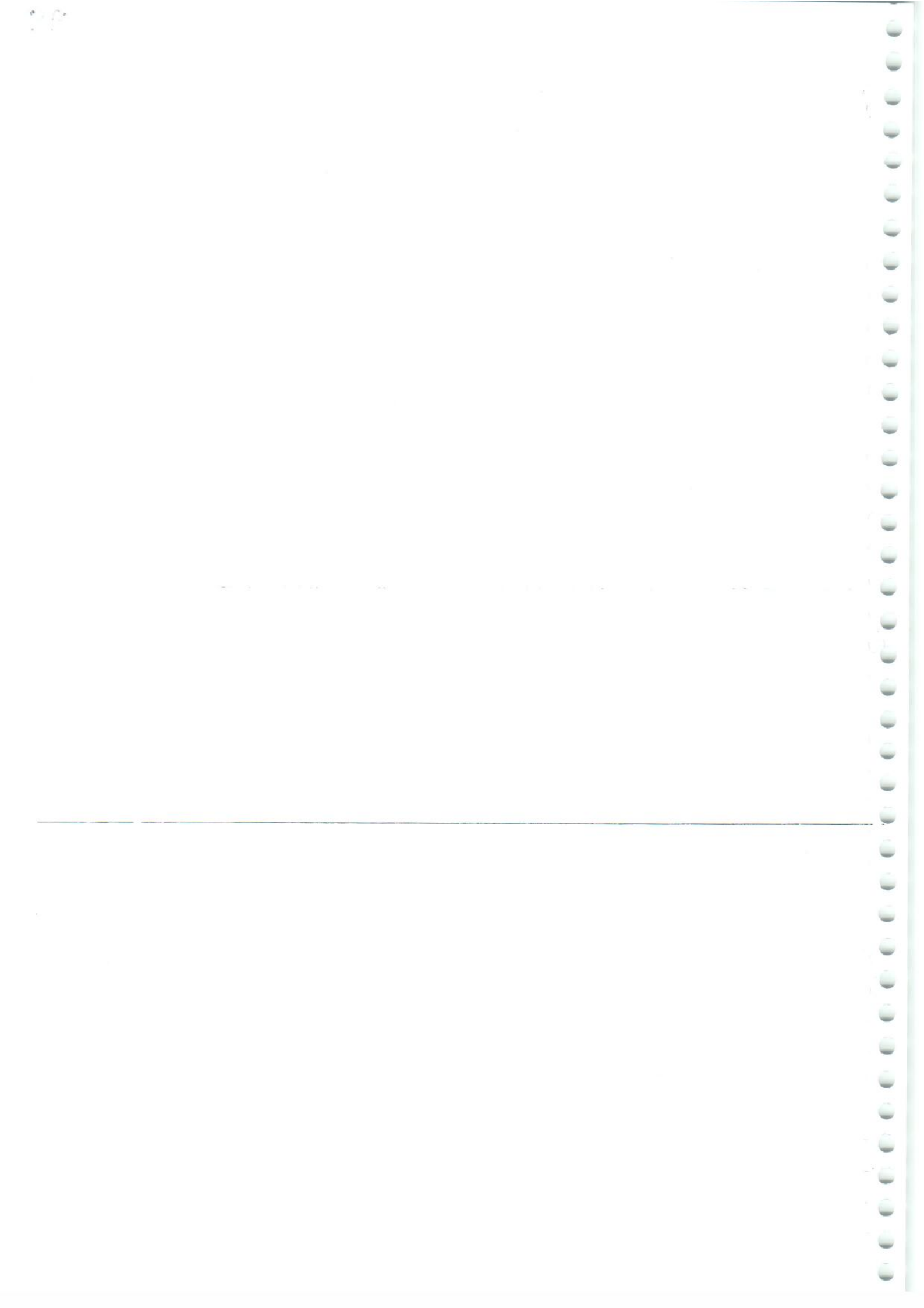
$$E_{2-1} = -\frac{A}{4} + A \sqrt{1 - \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{2-2} = \frac{3}{4} A - \frac{1}{2} g_J \mu_B B$$

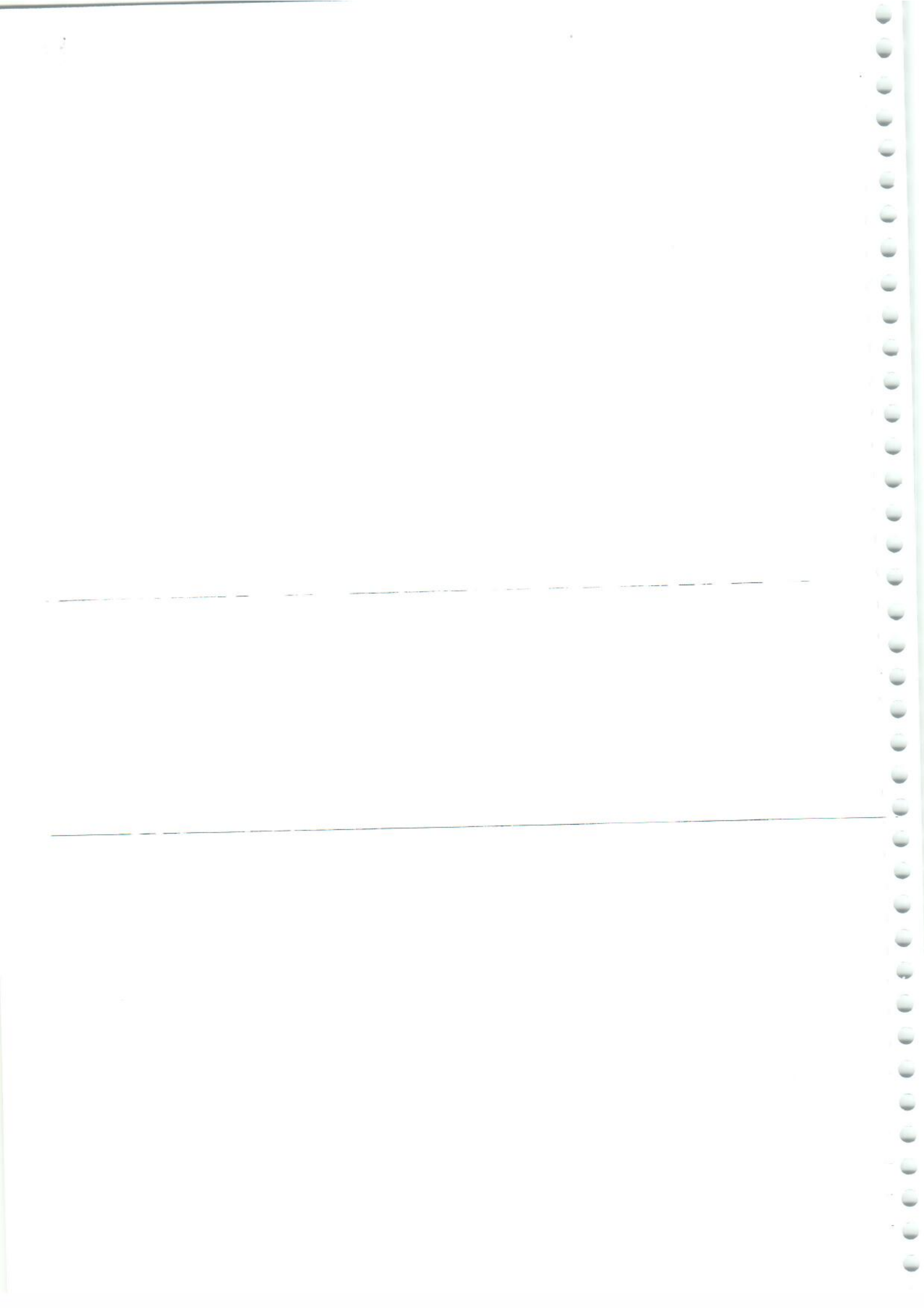
$$E_{11} = -\frac{A}{4} - A \sqrt{1 + \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{10} = -\frac{A}{4} - A \sqrt{1 + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$

$$E_{1-1} = -\frac{A}{4} - A \sqrt{1 - \frac{g_J \mu_B B}{2A} + \left(\frac{g_J \mu_B B}{2A}\right)^2}$$



Átomos de $\downarrow e^-$:
Interação com a radiação



Interação de átomos de 1e- com a radiação

→ Sistema completo: regras de seleção

→ Aproximação de 2 níveis

* Estrutura atômica é determinada pela interação átomo - radiação.

$$\text{Campo EPM} \Rightarrow \begin{cases} \vec{E}(\vec{r}, t) = -\nabla\phi - \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} \\ \vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A} \end{cases}$$

$$\text{Gauge Coulomb} \rightarrow \begin{cases} \phi = 0 \\ \nabla \cdot \vec{A} = 0 \end{cases}$$

$$\text{sol. eq. onda} \Rightarrow \vec{A} = \vec{A}_0^*(\vec{r}) e^{i\omega t} + \vec{A}_0(\vec{r}) e^{-i\omega t}$$

$$\vec{A}_0(\vec{r}) = \vec{A}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad k = \frac{\omega}{c}; \quad \vec{k} \cdot \vec{A}_0 = 0$$

$$\text{densidade energia} \quad \rho(\omega) = \frac{1}{8\pi} (E^2 + B^2)$$

$$= \frac{\omega^2}{2\pi c^2} A_0 A_0^* = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} A_0^2(\omega)$$

$$\rightarrow \rho(\omega) = \underbrace{N(\omega)}_{n \text{ fotons}} \underbrace{\frac{\hbar \omega}{V}}_{\text{volume controle}} = \frac{\omega^2}{2\pi c^2} A_0^2 \Rightarrow \boxed{A_0^2(\omega) = \frac{2\pi c^2 \hbar N}{\omega V}}$$

Intensidade $I(\omega) = \rho(\omega) \cdot c = \frac{\omega^2 A_0^2}{2\pi c}$
 $= \frac{N(\omega) \hbar \omega c}{V}$

$$I(\omega) \propto N(\omega)$$

→ Interação c/ Átomo:

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}) - e\phi$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left[\underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}}_{H_0} - \frac{ie}{mc^2} \vec{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2mc} A^2 \right] \psi$$

$$\begin{matrix} N(\omega) \\ I \\ e^{i\omega t} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} N^2(\omega) \\ I^2 \\ e^{2i\omega t} \end{matrix}$$

termos podem ser tratados separadamente.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (H_0 + H') \psi \quad H' = -\frac{ie}{mc} \vec{A} \cdot \nabla$$

$$\psi = \sum_k C_k(t) \psi_k(\vec{r}) e^{-iE_k t / \hbar}$$

Sistema equações

$$\dot{C}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \langle b | H'(t) | k \rangle C_k(t) e^{i\omega_{bk} t}$$

$$\omega_{bk} = \frac{E_b - E_k}{\hbar}$$

condições iniciais $c_k(t \leq 0) = \delta_{ka}$

* Integrando \rightarrow solução 1ª ordem

$$c_b^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \int_0^t H'_{ba} e^{i\omega_b a t'} dt'$$

* $\vec{A} = \hat{e} A_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\omega t} + \text{c.c.}$
 \hookrightarrow polarizações

$$c_b^{(1)}(t) = -\frac{e}{mc} A_0 \left[\langle b | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e} \cdot \nabla | a \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_b - \omega)t'} \right. \\ \left. + \langle b | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e} \cdot \nabla | a \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_b + \omega)t'} \right]$$

$E_b = E_a + \hbar\omega \rightarrow$ absorção

$E_b = E_a - \hbar\omega \rightarrow$ emissão

Apenas um dos dois processos ocorre para um par de estados.

Absorção

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{e^2}{m^2 c^2} A_0^2 \left| \langle b | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e} \cdot \nabla | a \rangle \right|^2 \left| \int_0^t dt' e^{i(\omega_b - \omega)t'} \right|^2$$

$$\langle b | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e} \cdot \nabla | a \rangle = M_{ba}$$

$$\left| \int_0^t dt' e^{-i\Delta t'} \right|^2 = \left| \frac{e^{-i\Delta t} - 1}{-i\Delta} \right|^2 \approx \underline{\underline{\pi t \delta(\Delta=0)}}$$

$$|C_b^{(1)}(t)|^2 = 2\pi \left(\frac{e A_0(\omega_{ba})}{mc} \right)^2 |M_{ba}|^2 t \delta(\Delta=0)$$

→ aproximação ressonante (não considera largura ou forma linha)

* Taxa Transições

$$W_{ba} = 2\pi \left(\frac{e A_0}{mc} \right)^2 |M_{ba}|^2$$

como $A_0^2 = \frac{2\pi c}{\omega^2} I$

$$W_{ba} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c \omega_{ba}} I(\omega_{ba}) |M_{ba}|^2$$

* Seccas de choque de absorção

$$\sigma_{ba} = \frac{\text{Taxa ab. energia}}{\text{Intens.}}$$

$$= \frac{h \omega_{ba} W_{ba}}{I}$$

$$\sigma_{ba} = \frac{4\pi^2 e^2 h}{m^2 c} \frac{1}{\omega_{ba}} |M_{ba}|^2$$

Emissão Estimulada

$$E_b = E_a - \hbar \omega$$

$$W_{ab} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c} \frac{I(\omega_{ab})}{\omega_{ba}^2} |M_{ab}|^2$$

↳ $\langle a | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{e}\cdot\nabla | b \rangle$

Estado estacionário
"balanço detalhado" $\left\{ \begin{array}{l} W_{ab} = W_{ba} \\ P_{ab} = P_{ba} \end{array} \right.$

Emissão espontânea

- * ausência campos
- * Estado excitado pode emitir fótons
- * tratado adequadamente Q.E.D

* Com $N(\omega)$ fótons nos modos do campo e a n

$$\bar{A}_\perp = \left[\frac{2\pi c^2 \hbar e^2 N(\omega)}{\omega V} \right]^{1/2} \hat{e} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t}$$

absorção $W_{ba} = \frac{4\pi^2}{m^2} \frac{\hbar N(\omega)}{\omega V} |M_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba})$

Para emissão quando $N(\omega)$ fótons já estão no campo → é necessário acomodar mais um

Para emissão

$$\bar{A}_2^* = \left[\frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega V} (N(\omega) + 1) \right]^{1/2} \hat{e} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega t}$$

* Taxa emissão

$$W_{ab} = \frac{4\pi^2 \hbar}{m^2 \omega V} [N(\omega) + 1] |M_{ab}|^2 \delta(\omega - \omega_{ab})$$

* Quando $N(\omega) \rightarrow 0$; $W_{ab} \neq 0$

$$W_{ab}^s = \frac{4\pi^2 \hbar e^2}{m^2 \omega_{ab} V} |M_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba})$$

→ emissão espontânea

* Dependência $\frac{1}{V} \Rightarrow$ dependência modos radiação disponíveis

* Possível fazer contas incluindo modos de radiação.

Elemento de Matriz M_{ba}

→ determina força interação átomo-campo

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\cdot\vec{r} + \frac{1}{2}(i\vec{k}\cdot\vec{r})^2 + \dots$$

→ termo e sua importância depende do valor $kr \sim \frac{2\pi}{\lambda} r \sim \left(\frac{r}{\lambda}\right)$

$$r \sim 1\text{\AA}$$

$$\lambda \sim 1000 - 10.000\text{\AA}$$

$$\rightarrow kr \sim 10^{-3}$$

$$\boxed{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1}$$

* Dependência espacial campo é removida

* Interação depende existência dipolo

⇒ aproximação dipolo elétrico

→ na aproximação dipolo elétrico

$$M_{ba} = \langle b | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{\epsilon} \cdot \nabla | a \rangle$$

$$= \hat{\epsilon} \cdot \frac{i}{\hbar} \langle b | \vec{p} | a \rangle$$

$$= \hat{\epsilon} \cdot \frac{i}{\hbar} m \langle b | \dot{\vec{r}} | a \rangle$$

$$\dot{\vec{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{r}, H_0]$$

$$\begin{aligned}
 \langle b | \vec{r} | a \rangle &= (i\hbar)^{-1} \langle b | \vec{r} H_0 - H_0 \vec{r} | a \rangle \\
 &= -\frac{1}{i\hbar} (E_b - E_a) \langle b | \vec{r} | a \rangle \\
 &= i \omega_{ba} \underbrace{\langle b | \vec{r} | a \rangle}_{\vec{r}_{ba}}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{M_{ba} = \frac{m \omega_{ba}}{\hbar} \vec{e} \cdot \vec{r}_{ba}}$$

\vec{r}_{ba} existe se os estados ψ_a e ψ_b estão conectados por um deslocamento da nuvem eletrônica

Definimos $\vec{D} = -e \vec{r}$ (momento dipolo) elétrico

$$H' = -\vec{D} \cdot \vec{E}$$

$$\vec{D}_{ba} = -e \langle b | \vec{r} | a \rangle$$

$$\therefore M_{ba} = -\frac{m \omega_{ba}}{e \hbar} \vec{e} \cdot \vec{D}_{ba}$$

Taxa de absorção

$$\boxed{\nu_{ba}^{(\text{dipolo})} = \frac{4\pi^2}{c \hbar^2} I(\omega_{ba}) |\vec{e} \cdot \vec{D}_{ba}|^2}$$

Valor taxa depende de:

→ valor \vec{D}_{ba}

→ valor de $\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ba}$

↓
Regras de seleção

* $\vec{D}_{ba} = 0 \rightarrow$ transição proibida

* $\langle b | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{\epsilon} \cdot \nabla | a \rangle = 0 \rightarrow$ transição estritamente proibida
por 1 foton

Regras de Seleção na aprox. dipolar

* polarização $\hat{\epsilon} = (\hat{\epsilon}_x, \hat{\epsilon}_y, \hat{\epsilon}_z)$
 pode ser expressa em termos de

$$\begin{aligned} \epsilon_+ &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\epsilon}_x + i\hat{\epsilon}_y) \\ \epsilon_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\epsilon}_x - i\hat{\epsilon}_y) \\ \epsilon_0 &= \hat{\epsilon}_z \end{aligned} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{circular} \\ \text{(RCP} \\ \text{LCP)} \\ \\ \text{plano} \end{array}$$

RCP \rightarrow transference $+ \frac{1}{2}$ de man. angular
 LCP \rightarrow " " $- \frac{1}{2}$ " " "
 plano \rightarrow " " 0

ϵ_q $q = 0, +1, -1$

Definimos r_q $\left\{ \begin{array}{l} r_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (x + iy) \\ r_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (x - iy) \\ r_0 = z \end{array} \right.$

$r_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} r \sin \theta e^{i\varphi} = r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,1}(\theta, \varphi)$

$r_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} r \sin \theta e^{-i\varphi} = r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,-1}(\theta, \varphi)$

$r_0 = r \cos \theta = r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,0}(\theta, \varphi)$

Com as novas definições

$\vec{e} \cdot \vec{r}_{ba} = \sum_q \epsilon_q \langle b | r_q | a \rangle$

$I_{m' m, m m'}$

$$\frac{I^2}{m'e'm', mem} = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} r^3 R_{n'l} R_{n'l'} R_{n'l} dr \cdot \int Y_{l'm'}^* Y_{l'q} Y_{l'm} d\Omega$$

* parte radial \rightarrow não muda

* parte angular \rightarrow regras de seleção como compromisso

1ª regra seleção (σ)

$$l' + l + 1 = \underline{\text{m\u00fasculo}} \underline{\text{par}}$$

"Na transição eletr\u00f4nica via dipolo el\u00e9trico, o estado at\u00f4mico tem que mudar de paridade"

S \rightarrow S } proibidas
P \rightarrow P }

Teorema da adição

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) Y_{\ell', q} = \sum_{L=|\ell-\ell'|}^{\ell+\ell'} C(\ell, \ell', L, m, q, m+q) Y_{L, m+q}(\theta, \varphi)$$

na integração $\ell' = L$

$$\boxed{\ell' = \ell + 1, \ell, \ell - 1}$$

como $\ell' = \ell$ viola regra anterior
 \rightarrow não produz transição

" Na transição eletrônica via dipolo elétrico

$$\underline{\underline{\ell' - \ell = \pm 1}} \quad "$$

Integração em φ

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m+q-m')\varphi} d\varphi \propto \underline{\underline{\delta_{m+q, m'}}$$

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m+q-m')\varphi} d\varphi \propto \delta_{m+q, m'}$$

" $q=0$ Para luz plano polarizada na direção quantização z , $q=0$, temos $m' = m$ ou $\boxed{\Delta m = 0}$

$q=+1$ Para luz circularmente polarizada à direita propagando-se na direção de quantização. $m' = m+1$ ou $\boxed{\Delta m = +1}$

$q=-1$ Para luz circularmente polarizada à esquerda (LCP) propagando na direção quantização $m' = m-1$ ou $\boxed{\Delta m = -1}$ "

→ Esta regra seleciona \Rightarrow conservação momento angular.

→ luz plano polarizada propagando-se na direção quantização
 $\hat{E}_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{E}_{-1} - \hat{E}_{+1})$

Mudança de spin na transição dipolo.

\bar{D} não depende da mudança de spin

$M_{ba} \neq 0$ se estado spin não mudar

"Na aproximação de dipolo elétrico se há transição entre estados atômicos que tenham mesmo estado SPIN

$$\underline{\underline{\Delta S = 0}}$$

Átomo de $2e^-$ - I

Considerações Gerais

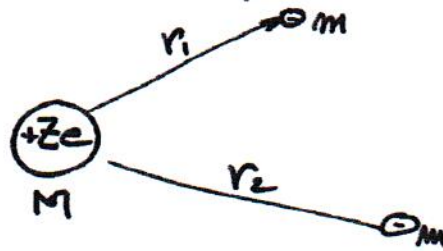


"Átomos de dois elétrons"

* Várias aproximações

- elétrons independentes
- interação

(1) Aproximação campo central



$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

Hamiltoniana

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

→ H é invariante na troca $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$

⇒ $\Psi(r_1, r_2)$ preserva simetria

operacões de permutacões

$$\hat{P} \Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_2, r_1) = \lambda \Psi(r_2, r_1)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Psi(r_1, r_2) = \pm \Psi(r_2, r_1)}$$

Função total ψ : espacialmente

* Simétrica: estados "para"

* anti-simétrica: estados "ortho"

Para simetria total o estado de spin é importante

• No caso de 2 e⁻ a presença de spin é mais marcante do que estrutura fina e hiperfina

• P. exclusão Pauli é dominante na determinação da estrutura espectral

" Função total \rightarrow anti-simétrica "

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \chi(1,2)$$

$\Psi \rightarrow$ é solução H

$\chi \rightarrow$ composição de dois estados ^{spin 1/2} ~~estados~~

$$S=1$$

$$S=0$$

α e $\beta \rightarrow$ dois possíveis estados para spin de um elétron

$$\begin{array}{l}
 S=1 \\
 \text{triplete}
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \chi_{1,1} = \alpha(1)\alpha(2) \quad M_s = 1 \\
 \chi_{1,-1} = \beta(1)\beta(2) \quad M_s = -1 \\
 \chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad M_s = 0
 \end{array}
 \right.$$

$$S=0 \quad \chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

(Singlete) $M_S = 0$

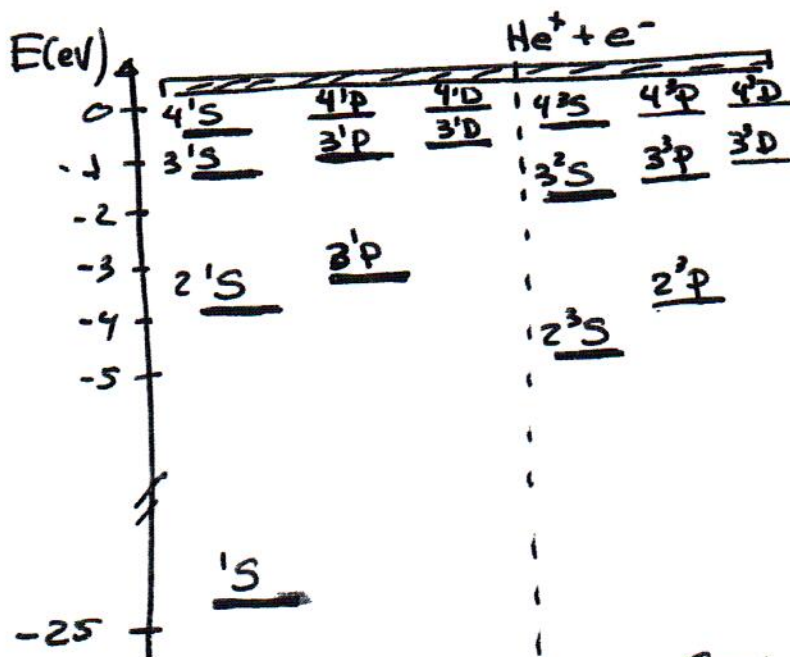
χ_{L, M_S} - Simétrico

$\chi_{0,0}$ - anti-simétrico

$$\Psi = \begin{cases} \Psi_+(r_1, r_2) \chi_{0,0} & \text{estados "para"} \\ \Psi_-(r_1, r_2) \chi_{1, M_S} & \text{estados "ortho"} \end{cases}$$

→ Estado spin muda distribuição espacial de cargas

→ dois conjuntos níveis
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{ortho-hélio} \\ \text{para-hélio} \end{array} \right.$



$l e^- \neq n=1$

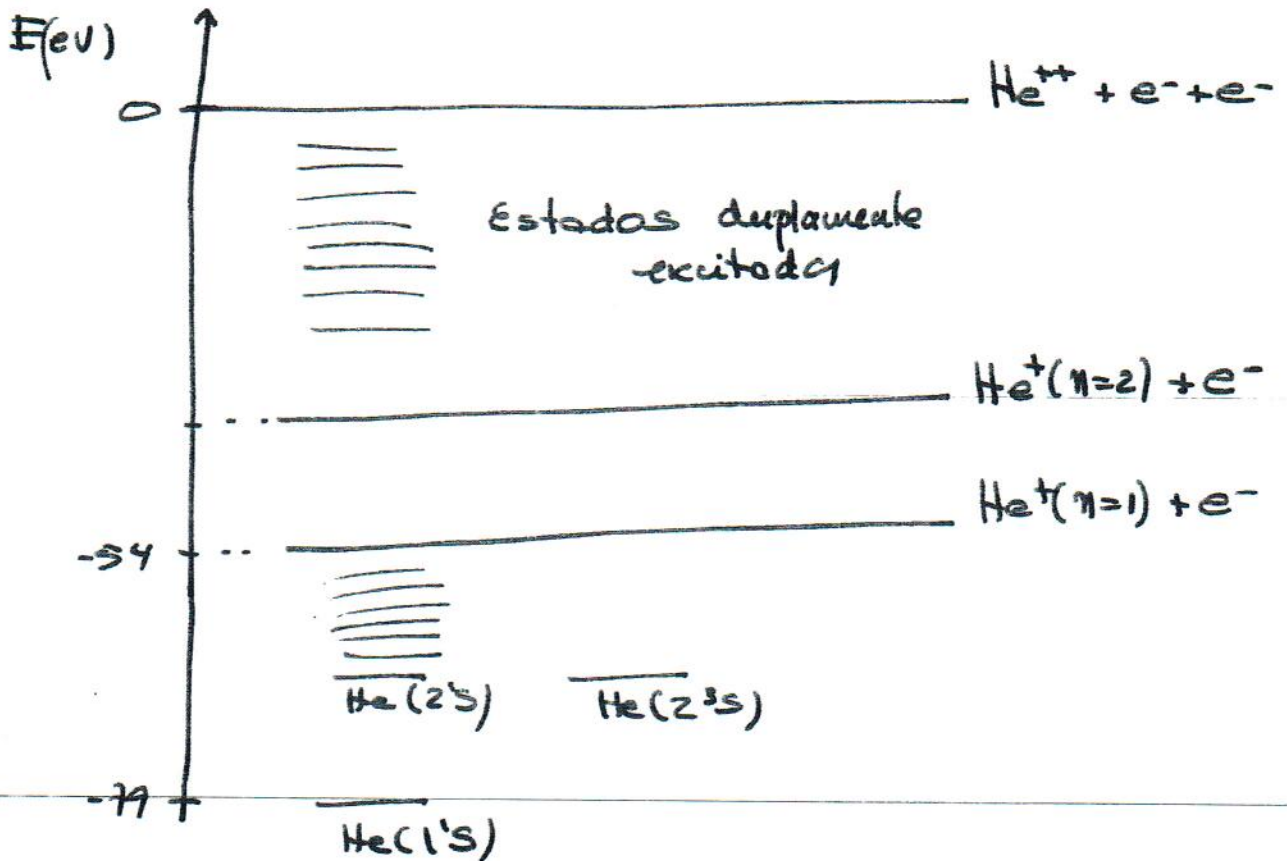
$S=0$ Para-hélio $S=1$ Ortho-hélio

* Estados verdadeiramente discretos



outra variedade todos estados

* Estados discretos convivendo com o contínuo



Modelo das partículas independente

* Desconsiderar interação dos elétrons

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Ze^2}{r_2}$$

$$H' = \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{perturbação})$$

$$\Psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{m_1, l_1, m_1}(r_1) \Psi_{m_2, l_2, m_2}(r_2) \pm \Psi_{m_2, l_2, m_2}(r_1) \Psi_{m_1, l_1, m_1}(r_2) \right]$$

$$E_{m_1, m_2}^{(0)} = E_{m_1}^0 + E_{m_2}^0$$

→ Degenerescência de "exchange"
(ortho e para com a mesma energia)
removida c/ repulsão

* Estado Fundamental

$$m_1 = 1, l_1 = 0, m_{l_1} = 0 \quad \text{e} \quad m_2 = 1, l_2 = 0, m_{l_2} = 0$$



$$\begin{aligned} \Psi_{-}^{(0)}(r_1, r_2) &= \Psi_{10}(r_1) \Psi_{10}(r_2) \chi_{0,0} \\ &= \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \exp\left[-\frac{Z}{a_0} (r_1 + r_2) \right] \end{aligned}$$

$$E_0^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{a_0} = \underline{\underline{-1098 \text{ eV}}}$$

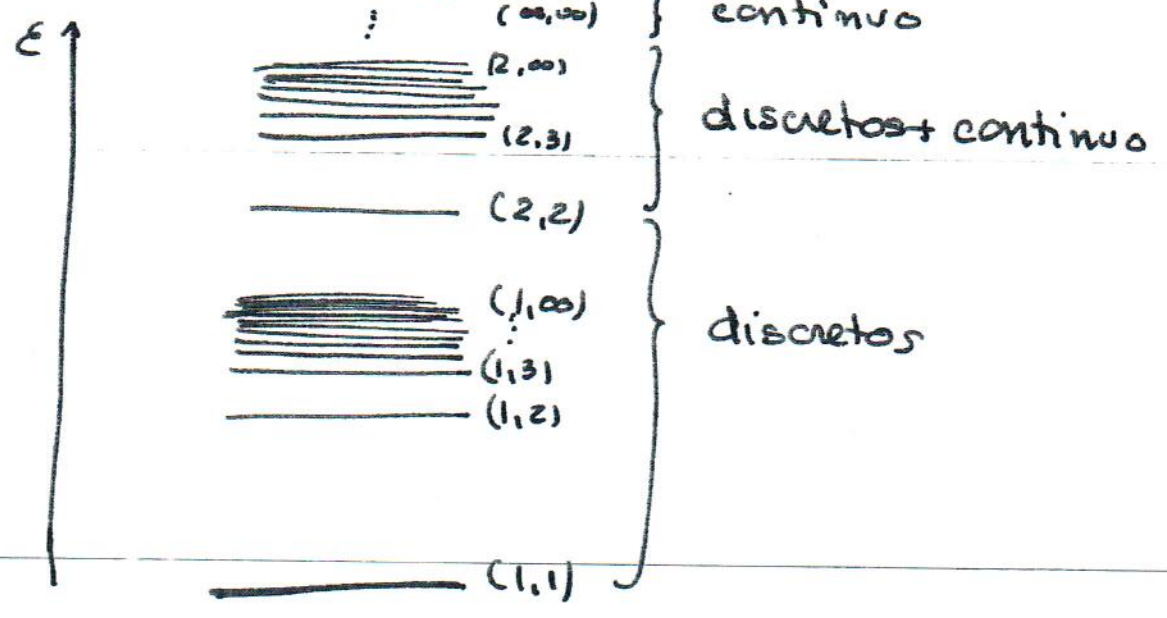
$$E_{\text{exp}} = -79 \text{ eV}$$

$$E_{n_1, n_2}^0 = E_{n_1}^0 + E_{n_2}^0$$

→ Estados verdadeiramente discretos $M_1=1$; $M_2=1$ ao ∞

→ Estados discretos no contínuo $M_1=2$; $M_2=2$ até ∞
 (acima $M_1=1$ e $M_2=\infty$, ionizado)

$$E_{l, m}^0 = -\frac{z^2 e^2}{2a_0} \left(1 + \frac{1}{m}\right) \quad m \geq 2$$



Introdução da repulsão:

→ Efeito blindagem $Z_{ef} = Z - B$

B pequena m pequenos

$$E_{l, m}^0 = -\frac{z^2 e^2}{2a_0} - \frac{1}{2} \frac{(Z-1)^2}{a_0 m^2} \quad \text{p/ } m \text{ grande}$$

estados para → funç. especial simétrica → repulsão importante
 "ortho → " " anti-simétrica → menos importante

Estado fundamental

$$\Psi_0^{(0)} = \underbrace{\Psi_0(r_1, r_2)}_{\Psi_{1s}(r_1) \Psi_{1s}(r_2)} \chi_{0,0}$$

$$E_0^{(0)} = -\frac{z^2 e^2}{a_0} \rightarrow E_0^{(1)} = \langle \Psi_0 | \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} | \Psi_0 \rangle$$

$$= \int |\Psi_{1s}(r_1)|^2 \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} |\Psi_{1s}(r_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2$$

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \frac{1}{r_>} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^l P_l(\cos \theta)$$

$\theta = \text{ângulo entre } \vec{r}_1 \text{ e } \vec{r}_2$

$$\cos \theta = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$$

→ T. adição $P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2)$

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm}(\theta_2, \varphi_2)$$

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{8} \frac{z e^2}{a_0}$$

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \approx z \left(\frac{5}{8} - z \right) \frac{e^2}{a_0}$$

$$z=2; \quad \frac{e^2}{a_0} = 27.2 \text{ eV} \rightarrow E_0 \approx -74.8 \text{ eV}$$

(Exp $\approx -79 \text{ eV}$)

Método Variacional (Rayleigh-Ritz)

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} ; E[\phi] \geq E_0$$

$$\Downarrow$$

$$\phi(r_1, r_2) = \frac{Z e^2}{\pi a_0} \exp\left[-\frac{Z e^2}{a_0} (r_1 + r_2)\right]$$

$$E[\phi] = \langle \phi | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 - \frac{e^2 Z}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_2}^2 - \frac{e^2 Z}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} | \phi \rangle$$

$$\langle \phi | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \phi \rangle = \frac{1}{2} Z e^2 \frac{e^2}{a_0}$$

$$\langle \phi | \frac{1}{r_i} | \phi \rangle = Z e^2 a_0$$

$$\langle \phi | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \phi \rangle = \frac{5}{8} Z e^2 \frac{e^2}{a_0}$$

$$\Downarrow$$

$$E[\phi] = Z e^2 \frac{e^2}{a_0} - 2 Z e^2 Z \frac{e^2}{a_0} + \frac{5}{8} Z e^2 \frac{e^2}{a_0}$$

$$\frac{\partial E[\phi]}{\partial Z e^2} = 0 \rightarrow \boxed{Z e^2 = Z - \frac{5}{16}}$$

$$E_0 \approx E[Z e^2] = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0}$$

"blindagem efetiva"

Estados Excitados - discretos

$$\Psi_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{100}(r_1) \Psi_{n\ell m}(r_2) \pm \Psi_{n\ell m}(r_1) \Psi_{100}(r_2) \right]$$

$$E_{ne}^{(1)} \pm = \left\langle \Psi_{\pm}^{(0)} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi_{\pm}^{(0)} \right\rangle$$

$$J_{ne} = e^2 \int |\Psi_{100}(r_1)|^2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} |\Psi_{n\ell m}(r_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2$$

integral de Coulomb

$$K_{ne} = e^2 \int \Psi_{100}^*(r_1) \Psi_{n\ell m}^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_{100}(r_2) \Psi_{n\ell m}(r_1) d^3r_1 d^3r_2$$

integral "exchange"

$$E_{ne}^{(1)} \pm = J_{ne} \pm K_{ne}$$

Mas depende de $m \rightarrow$ perturbação é esféricamente simétrica.

$$E_{ne}(\pm) \approx -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J_{ne} \pm K_{ne}$$

$K_{ne} > 0 \rightarrow$ estados orto (-) \Rightarrow energia mais baixas

\rightarrow simetria explícita

$$S_1 + S_2 = S \rightarrow S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$S_1 = S_2 = \frac{1}{2} \rightarrow S^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1) + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

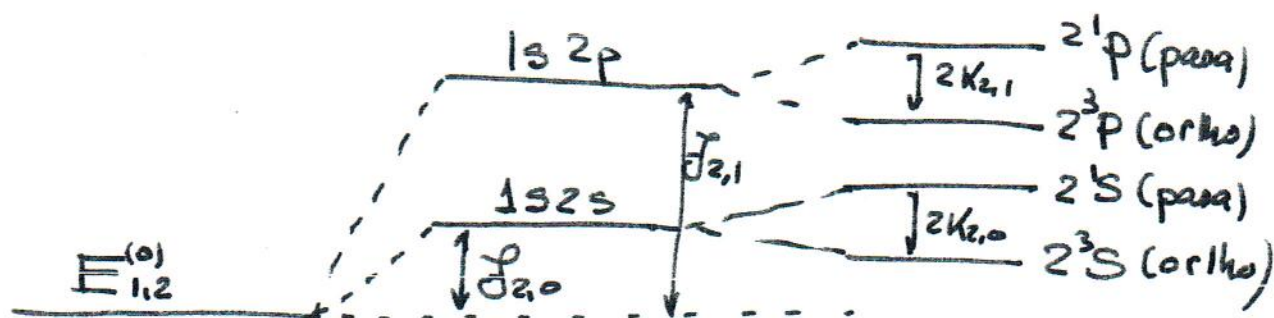
$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} S^2 - \frac{3}{4}$$

$$S=0 \rightarrow -\frac{3}{4}$$

$$S=1 \rightarrow \frac{1}{4}$$

$$E_{me} \approx -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \left(1 + \frac{1}{M^2}\right) + J_{me} - \frac{1}{2} (1 + 4\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) K_{me}$$

→ Apesar da Hamiltoniana não depender explicitamente do spin, a energia depende através da simetria.



Efeito Auger

→ estados duplamente excitado, apresentam energia acima ionização

→ Colocando nestes estados, a repulsão produzida pela repulsão elétron-elétron

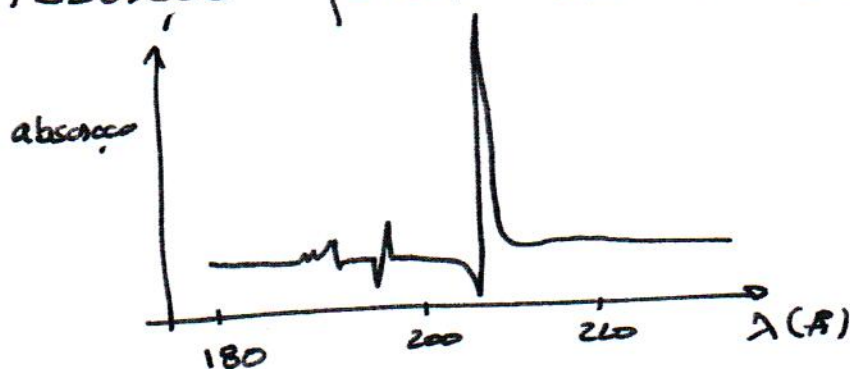
→ acopla contínuo e discreto

→ auto-ionização

→ elétron Auger

(não apenas e^- Hélio, mas com átomos vários elétrons)

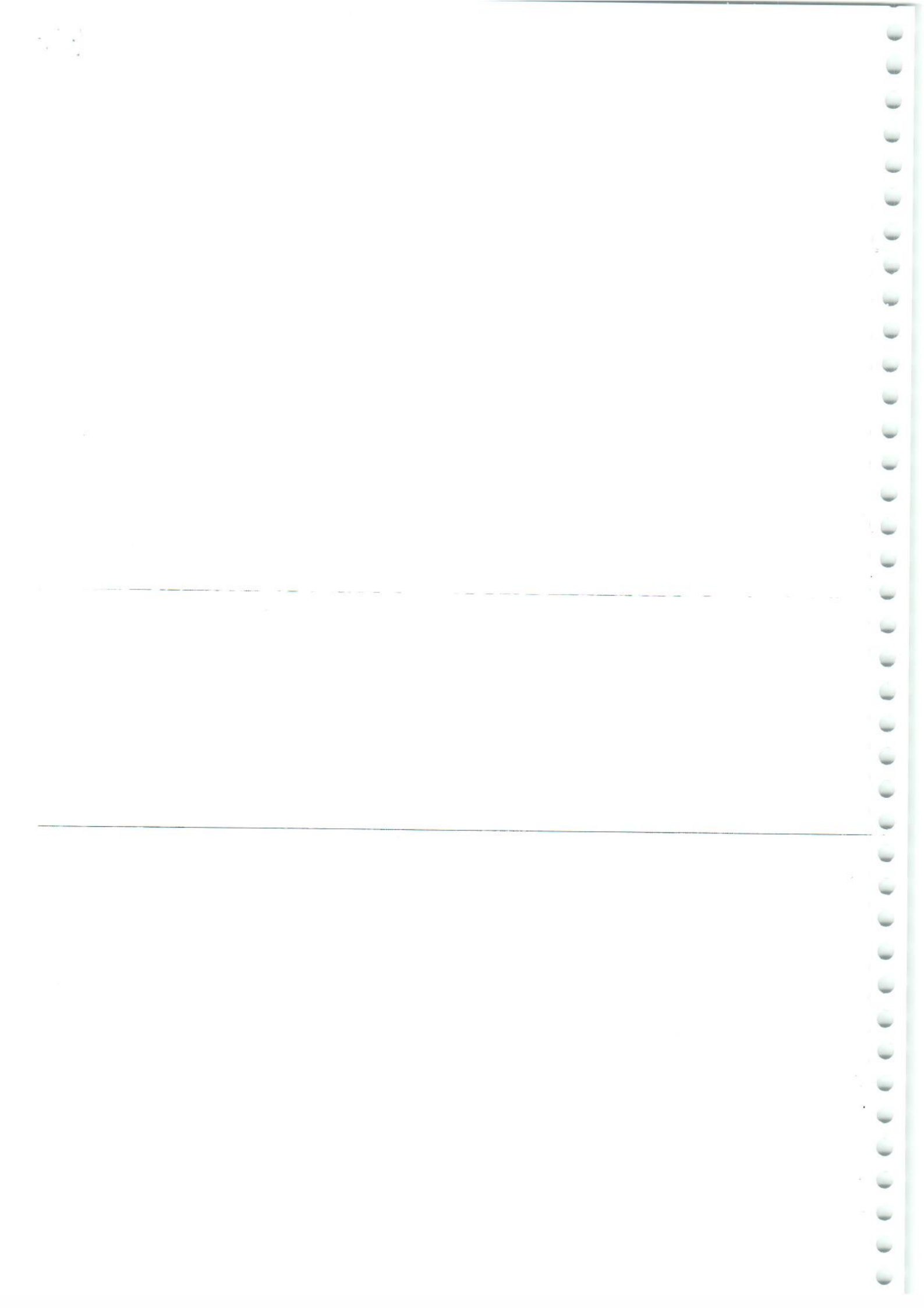
→ Absorção fóton UV → emissão elétron



(Normalmente
c/ radiação
Síncrotron)



Atomo de $2e^-$ - II
- obtenção do espectro -



"Átomo de Hélio em mais detalhes"

Método Variacional:

- Função "chute" parametrizada
- Minimização
- Obtenção de um estado

É possível obter a melhor função?

Estado fundamental: - Simétrico

- Depende $r_1 + r_2$.

Considere função do estado fundamental

como:

$$\Phi(r_1, r_2) = f(r_1, r_2) Y_{00}(l_1) Y_{00}(l_2)$$

Estado Esfericamente simétrico

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$$

→ Método Variacional:

$$E = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \text{ é } \underline{\underline{\text{mínimo!}}}$$

$$H = \underbrace{H_c}_{\text{cinética}} + \underbrace{H_e}_{\text{eletrostática}}$$

$$\langle \phi | H | \phi \rangle$$

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi | H_c | \phi \rangle + \langle \phi | H_e | \phi \rangle$$

$$\langle \phi | H_c | \phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{f(r_1+r_2) (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) f(r_1+r_2)}{|Y_{00}(r_1)|^2 |Y_{00}(r_2)|^2}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 f(r_1+r_2) (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) f(r_1+r_2)$$

$$\nabla_1^2 (f(r_1+r_2)) = \frac{1}{r_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} (r_1 f)$$

$$\nabla_2^2 f = \frac{1}{r_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} (r_2 f)$$

⇓

$$(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) f = 2 \frac{r_1+r_2}{r_1 r_2} \frac{\partial f}{\partial r_1} + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial r_1^2}$$

Onde usamos a simetria da função

$$\frac{\partial f}{\partial r_1} = \frac{\partial f}{\partial r_2} ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial r_1^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial r_2^2}$$

$$\therefore \langle \Phi | H | \Phi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int r_1^2 dr_1 \int r_2^2 dr_2 \left\{ \left[\frac{2(r_1+r_2)}{r_1 r_2} \frac{\partial \psi}{\partial r_1} + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial r_1^2} \right] \right.$$

* Mudando variáveis:

$$r = r_1 + r_2$$

$$R = \frac{r_1 - r_2}{2}$$

Jacobiano $\frac{\partial (r, R)}{\partial (r_1, r_2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial r}{\partial r_1} & \frac{\partial r}{\partial r_2} \\ \frac{\partial R}{\partial r_1} & \frac{\partial R}{\partial r_2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} = 1$

→ transformação unitária

$$\underline{dr_1 dr_2 = dr dR}$$

$$* r_1 = \frac{r+2R}{2}$$

$$r_2 = \frac{r-2R}{2}$$

Como $\underline{r_1, r_2 \geq 0} \Rightarrow \begin{cases} R < r/2 \\ R > -r/2 \end{cases} \quad R \in]r/2, -r/2[$

$$\underline{\text{Integral}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \int_0^\infty dr \int_{-r/2}^{r/2} dR \frac{(r+2R)(r-2R)}{4} 2 \psi r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right.$$

$$\left. + 2 \int_0^\infty dr \int_{-r/2}^{r/2} dR \frac{[(r+2R)(r-2R)]^2}{15} \psi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right\}$$

⇓ integração em R

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^\infty dr \cdot \frac{2}{3} r^4 \psi \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{15} \int_0^\infty r^5 dr \psi \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right\}$$

→ por partes

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = \frac{\hbar^2}{30m} \int_0^\infty dr r^5 \left(\frac{df}{dr} \right)^2$$

Parte eletrostática

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 f^2 \left[-2e \frac{(r_1+r_2)}{r_1 r_2} + \frac{e^2}{|r_1 r_2|} \right] |Y_{00}|^2$$

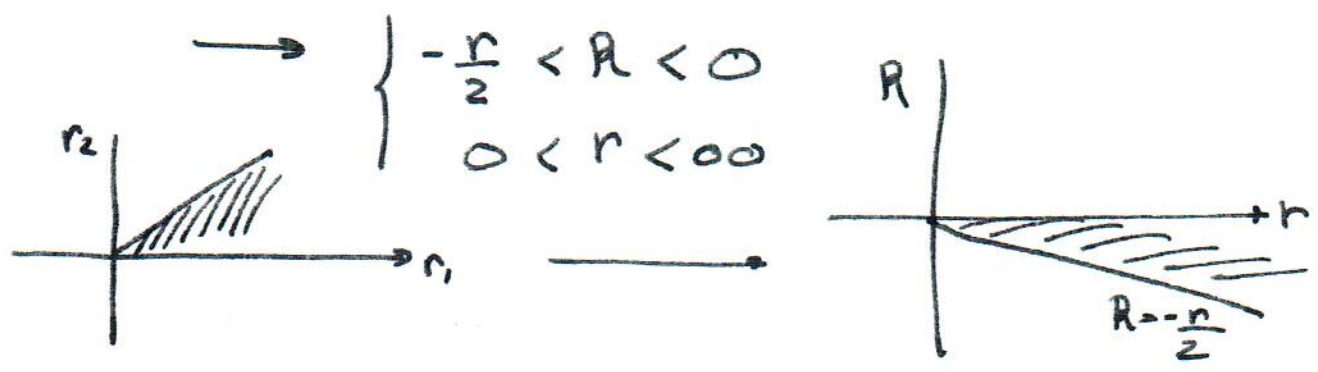
$$* \frac{1}{r_1 \cdot r_2} = \sum_{l,m} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}(r_1) Y_{lm}^*(r_2) |Y_{00}|^2$$

$$\langle \phi | H_e | \phi \rangle = -\frac{4}{3} e^2 \int dr r^4 f^2(r)$$

$$+ e^2 \int dr_1 \left[\int_0^{r_1} r_1 r_2^2 dr_2 f^2 + \int_{r_1}^\infty r_1^2 r_2 dr_2 f^2 \right]$$

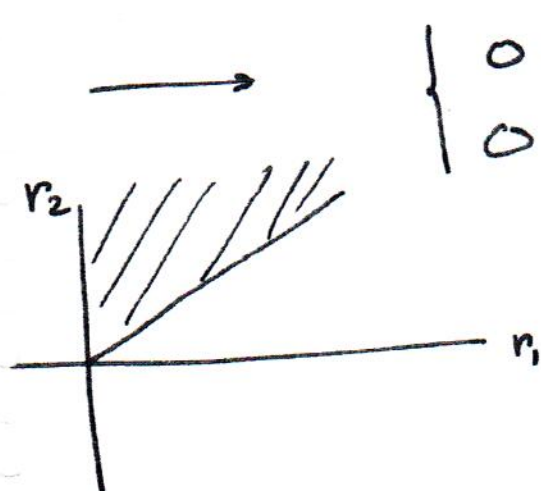
* Transformada variáveis:

1^a integral $\left\{ \begin{array}{l} 0 < r_2 < r_1 \\ \infty < r_1 < \infty \end{array} \right.$

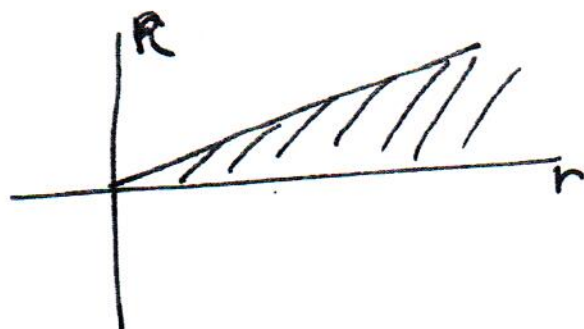


2: integral

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 < r_1 < r_2 \\ 0 < r_1 < \infty \end{array} \right.$$



$$\left\{ \begin{array}{l} 0 < r < \infty \\ 0 < R < r/2 \end{array} \right.$$



$$\therefore \langle \phi | H_e | \phi \rangle = -\frac{4e^2}{3} \int_0^{\infty} dr r^4 f^2(r) +$$

$$+ e^2 \int_0^{\infty} f^2 dr \left[\int_{-r/2}^0 \frac{(r+2R)}{2} \frac{(r-2R)^2}{4} dr \right.$$

$$\left. + \int_0^{r/2} \frac{(r+2R)^2}{4} \frac{(r-2R)}{2} dR \right]$$

$$= -\frac{27}{96} e^2 \int_0^{\infty} dr r^4 f^2(r)$$

$$\therefore \langle \phi | H | \phi \rangle = \frac{\hbar^2}{30m} \int_0^{\infty} dr r^5 \left(\frac{df}{dr} \right)^2 - \frac{9}{32} e^2 \int_0^{\infty} dr r^4 f^2$$

Como queremos $\langle \phi | \phi \rangle = 1$

$$\langle \phi | \phi \rangle = \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 f^2 \int d\ell_1 d\ell_2 |Y_{00}(\ell_1)|^2 |Y_{00}(\ell_2)|^2$$

nos variáveis r, R

1

$$= \int_0^\infty dr f^2 \int_{-r/2}^{r/2} \frac{r^2 - 4R^2}{16} dR = \frac{1}{30} \int_0^\infty dr r^5 f^2(r)$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = \frac{1}{30} \int_0^\infty dr r^5 f^2(r) = 1$$

Vínculo passo função $f(r)$.

Do P. variacional, a energia do sistema

~~E_0~~

$$E_0 \leq \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = E$$

→

$$J[\phi] = \langle \phi | H | \phi \rangle - \langle \phi | \phi \rangle E$$

deve ser mínimo

pa E se aproximar de E_0

Criando $J(\phi)$

$$J(\phi) = \langle \phi | H | \phi \rangle - E \langle \phi | \phi \rangle$$

$$= \int_0^{\infty} dr \left\{ \frac{\hbar^2}{32m} r^5 \left(\frac{d\phi}{dr} \right)^2 - \frac{9e^2}{32} r^4 \phi - \frac{E}{30} r^5 \phi^2 \right\}$$

que deve ser minimizado na função ϕ para que E seja o mais próximo possível da energia E_0 do sistema

OBS: Vamos lembrar que se

$$J(y) = \int_{x_1}^{x_2} F\left(y, \frac{dy}{dx}, x\right) dx$$

a função $y(x)$ que minimiza $J(y)$ é dada por:

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial \left(\frac{dy}{dx} \right)} \right) = 0}$$

Em nosso caso:

$$F\left(f, \frac{df}{dr}, r\right) = \frac{\hbar^2}{30m} \left(\frac{df}{dr} \right)^2 - \frac{9e^2 r^4}{32} f^2 - \frac{E_m r^5}{30} f^2$$

e usando condições extremo

$$\left[\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{5}{r} \frac{df}{dr} + \left(\frac{E_m}{\hbar^2} + \frac{135e^2 r}{16\hbar^2} \right) f = 0 \right]$$

resolva para obter f
 Lembre-se que $E < 0$ (estados ligados)

r grande:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \underbrace{\frac{E_m}{\hbar^2}}_{-q^2} f \approx 0$$

$$\rightarrow f \sim e^{-qr}$$

$$-q^2 = \frac{E_m}{\hbar^2}$$

$$\left[f(r) = u(r) e^{-qr} \right]$$

ou $\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) = 1$

Substituindo na equação:

$$\left| u'' + \left(\frac{s}{r} - 2q \right) u' + \left(\frac{b - sq}{r} \right) u = 0 \right|$$

onde

$$\begin{cases} b = \frac{135e^2m}{16h^2} \\ q^2 = - \frac{Em}{h^2} \end{cases}$$

— Solução por Frobenius:

$$u = \sum_{m=0}^{\infty} C_m r^{m+s}$$

— Substituindo \rightarrow $s=0$

$$C_{m+1} = \frac{sq - b + 2qm}{(m+1)(m+s)} C_m$$

Truncamento da série ocorre em

$$sq - b + 2qm = 0$$

$$q = \frac{b}{s + 2m}$$

$$\therefore E = -\frac{1}{(5+2n)^2} \left[\frac{135e^2}{16} \right]^2 \frac{m}{\hbar^2}$$

\Rightarrow Espectro do Uolanes com aquela simetria

$$/ m=0 \longrightarrow E_0 = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 \frac{e^2}{a_0} \sim \underline{\underline{-77,5 \text{ eV}}}$$

$$\text{e } f(r_1+r_2) = C_0 e^{-\eta(r_1+r_2)}$$

$$m=1 \longrightarrow E_1 = -39,5 \text{ eV}$$

(próximo estado 2s)

$$f(r_1+r_2) = [C_0 + C_1(r_1+r_2)] e^{-\eta(r_1+r_2)}$$



$$\text{--- } 1s3s \text{ } (-23,9 \text{ eV})$$

$$\text{--- } 1s2s \text{ } (-39,5 \text{ eV})$$

$$\text{--- } 1s1s \text{ } (-77,5 \text{ eV})$$

* Quanto maior \underline{M} , mais distante do valor real está a solução.

* Gera-se espectro de 3 estados simétricos.

* Exercício:

~~Tomas Φ~~

Exercício \neq publicação.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + \frac{1}{2} m \omega r_1^2 + \frac{1}{2} m \omega r_2^2 + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$$

$$\phi = f(r_1^2 + r_2^2) Y_{00}(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_2)$$

Qual espectro?

§

Átomos de Múltiplos e⁻
- Primeiras Considerações -

100

"Sistemas com N elétrons"

- * Sistema 2 elétrons \rightarrow só c/ int. Coulomb
- * " N elétrons \rightarrow precisa outras aproximações

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Hamiltoniana na aproximação de Campo Central

- * Termo repulsão nem sempre é pequeno \rightarrow perturbação nem sempre aplica

Aprox. Potencial Efetivo (blindagem)

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + S(r)$$

$$\forall r \rightarrow \infty \quad V(r) \rightarrow -\frac{(Z-N+1)e^2}{r}$$

\rightarrow difícil determinar $S(r)$.
 $S(r) \propto \sum_{j=1}^N \frac{1}{|r_j|}$

• Escrevendo

$$h_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r_i)$$

$$H' = \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum S(r_i)$$

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + H'$$

H' pode ser considerada perturbada

a $\boxed{H_0 = \sum h_i}$

Ordem zero

$$H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$$

$$\psi_0 = u_{\alpha_1}(r_1) u_{\alpha_2}(r_2) u_{\alpha_3}(r_3) \dots u_{\alpha_N}(r_N)$$

• Cada $u_{\alpha_i}(r_i)$ é solução de um h_i

$$\boxed{h_i u_{\alpha}(r) = E_{\alpha} u_{\alpha}(r)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\alpha_i = m_i l_i m_i} \text{ conjunto de números quânticos}$$

Cada u_α não são necessariamente orbitais hidrogenoides pois dependem de $V(r)$ (que é especificamente simétrica)

$$E_0 = \sum_{i=1}^N E_{n_i, l_i, m_i}$$

→ P. Exclusão Pauli é importante aqui

$$u_\alpha = u_{n, l, m}(r) Y_{l, m}(\theta, \phi)$$

$$\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(r_1) & u_\beta(r_1) & \dots & u_\nu(r_1) \\ u_\alpha(r_2) & u_\beta(r_2) & \dots & u_\nu(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(r_N) & u_\beta(r_N) & \dots & u_\nu(r_N) \end{vmatrix}$$

Ψ_0 é anti-simétrico

Determinante de Slater

H_0 é campo central

$$\vec{L} = \sum \vec{L}_i \quad \text{e} \quad \vec{S} = \sum \vec{S}_i$$

Momento angular e spin total do sistema.

→ auto-estados $|\alpha, L, S, M_L, M_S\rangle$

→ eletrons empilharam-se em camadas de acordo com P. exclusão Pauli;

Dado $l \rightarrow \underline{2(2l+1)}$ eletrons equivalentes (devido ao m_l)

$l=0 \rightarrow 2$ eletrons

$l=1 \rightarrow 6$ eletrons

Cada camada \rightarrow um unico m

$m=1$ (K); $m=2$ (L); $m=3$ (M)

$m=4$ (N); $m=5$ (O); ...

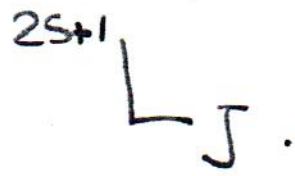
$n=1 \rightarrow l=0 \rightarrow 2$ el.

~~$n=2 \rightarrow \left. \begin{array}{l} l=1 \rightarrow 6 \text{ el} \\ l=0 \rightarrow 2 \text{ el} \end{array} \right\} 8 \text{ el}$~~

$n=3 \rightarrow \left. \begin{array}{l} l=2 \rightarrow 10 \\ l=1 \rightarrow 6 \\ l=0 \rightarrow 2 \end{array} \right\} 18 \text{ eletrons}$

⋮

* Adotamos notação Russell-Saunders



→ Estado de cada átomo → "Termo"

H $1s$

$^2S_{1/2}$

He $1s^2$

1S_0

Li $[He]2s$

$^2S_{1/2}$

Be $[He]2s^2$

1S_0

C $[He]2s^2 2p^2$

3P_0

F $[He]2s^2 2p^5$

$^2P_{3/2}$

Modelo Thomas - Fermi

* Modelo para potencial $V(r)$ através de conceitos da mec. estatística

* Revisão de N elétrons livres

- considere caixa cubica de lado L

$$\phi = A \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$$

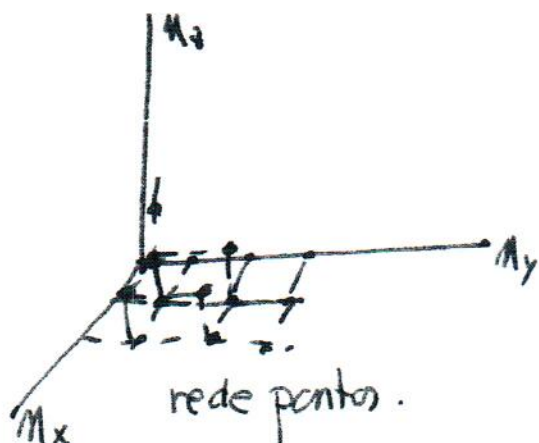
$$A = \left(\frac{8}{L^3}\right)^{1/2} \rightarrow E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{m^2}$$

→ degenerado $m^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$

→ São 2 com cada conjunto

* Densidade estados $D(E)$

$D(E)dE \rightarrow$ nº estados entre $E \rightarrow E+dE$



$$n_x, n_y, n_z \geq 0$$

→ rede pontos no octante positivo

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)$$

$$\rightarrow m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = \frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{R^2}$

* degenerescência —

— pontos superfície raio R
no octante positivo

* Variando energia dE

$$\rightarrow dR = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2}} E^{-1/2} dE$$

$$D(E)dE = \frac{1}{8} \cdot 2 \cdot 4\pi R^2 dR$$

$$D(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V E^{1/2} dE$$

* Para N elétrons — ocupados até E_F

$$N = \int_0^{E_F} D(E)dE$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \quad \rho = \frac{N}{V}$$

~~///~~

$$E_{\text{Total}} = \int_0^{E_F} E D(E) dE = \boxed{\frac{3}{5} N E_F}$$

— energia/partícula $\boxed{\frac{E_T}{N} = \frac{3}{5} E_F}$

* Para condições periódicas de contorno

$$\phi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$k_x = \frac{2\pi}{L} m_x ; \quad k_y = \frac{2\pi}{L} m_y ; \quad k_z = \frac{2\pi}{L} m_z$$

↓

No espaço \mathbf{k} ; $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\boxed{k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad \rightarrow \quad \text{Esfera Fermi}$$

no espaço \mathbf{k}

Todos elétrons tem \mathbf{k}
no interior da esfera

$$E_F = k_B T_F \quad \rightarrow \quad \text{definic Temp. Fermi}$$

Modelo Thomas-Fermi

→ N elétrons confinados por um potencial $V(r)$

- $V(r)$ varia lentamente comparado e/λ_{F}
- Cada ponto temos gás de elétrons em equilíbrio

Cada elétron $\frac{p^2}{2m} + V(r) < 0$ (estados ligados)

Parte cinética "apenas" → como gás livre

máxima energia → $E_{max} = E_F + V(r) < 0$

$$E_F = E_{max} - V(r)$$

Nesta aproximação o gás de elétrons distribui-se como

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \rightarrow \rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E_{max} - V(r))^{3/2}$$

" Em cada ponto consideramos gás de elétrons como livre "

→ máxima energia cinética → E_F

$$E_{\max} = V(r) \rightarrow \rho(r) \text{ "zero"}$$

$$\rightarrow \phi(r) = -\frac{1}{e} V(r) \quad \text{potencial eletrostático sob cada elétron}$$

$$\phi_0 = -\frac{E_{\max}}{e} \quad \rightarrow \text{p/ poder relacionar q/ carga.}$$

• Definimos $\Phi(r) = \phi(r) - \phi_0$

$$\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} [e\Phi(r)]^{3/2} \quad \Phi(r) \geq 0$$

$$= 0 \quad \Phi(r) < 0$$

$$\rho(r) = 0; \quad \Phi = 0 \rightarrow r_0, \text{ contorno p/ nuvem eletrônica.}$$

$\rightarrow \phi_0$ potencial em r_0 .

* Para átomo neutro $\phi_0 = 0$

• Origem deste potencial: núcleo + elétrons

• Da equação Poisson

$$\nabla^2 \Phi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = 4\pi e \rho(r)$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} r\Phi(r) = Ze$$

Usando ~~$\Phi(r)$~~ $\rho(r)$

$$\left\{ \frac{1}{r} \frac{d^2 \Phi}{dr^2} (r \Phi) = \frac{4}{3\pi} e \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [e \Phi(r)]^{3/2} \right. \\ \left. \forall \Phi \geq 0 \right.$$

$$\frac{d^2}{dr^2} [r \Phi(r)] = 0 \quad \forall \Phi < 0$$

↳ deim r_0

equações ρ / Φ

* Condição extra: $4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 dr = N$

⇓

Determinamos $\Phi(r)$ e ρ de $V(r)$

chamando $r = bx$; $b = 0,8853 a_0 z^{-1/3}$

$$r \Phi(r) = z e \chi(x) \quad \forall \chi(0) = 1$$

⇓

$$\rho = \frac{z}{4\pi b^3} \left(\frac{\chi}{x} \right)^{3/2} \quad \chi \geq 0$$

$$= 0 \quad \chi < 0$$

⇓

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = x^{-1/2} \chi^{3/2} \quad \chi \geq 0$$

Eq. Thomas-Fermi

$$\boxed{\frac{d^2 \chi}{dx^2} = 0 \quad \chi < 0}$$

$$x_0 = \frac{r_0}{b} \rightarrow \begin{array}{l} x < x_0 ; \chi > 0 \\ x > x_0 ; \chi < 0 \end{array}$$

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = 0 \rightarrow \chi = C(x - x_0)$$

Soluções outra equação fornece

$$\boxed{x^{1/2} \chi^{3/2} = x \chi''}$$

ambém
$$N = Z \int_0^{x_0} x^{1/2} \chi^{3/2} dx$$

$$= Z \int_0^{x_0} x \chi'' dx$$

Pr pontos

$$N = Z \left[x \chi' - \chi \right]_0^{x_0}$$

$$\chi(0) = 1$$

$$\chi(x_0) = 0 \rightarrow x_0 \chi'(x_0) = \frac{N - Z}{Z}$$

Atauo Neuto

$$\boxed{\chi'(x_0) = 0}$$

$$\begin{aligned} \chi(x_0) = 0 \\ \chi'(x_0) = 0 \end{aligned} \longrightarrow \underline{\underline{x_0 \rightarrow \infty}}$$

$$\chi(x) = 1 - 1.588x + \dots$$

Feynman et al \rightarrow Phys. Rev. 75, 1561 (1954)



$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \chi$$



$$V(r) \approx -\frac{Ze^2}{r} + 1.794 \frac{e^2 Z^{4/3}}{a_0}$$

Soluções de Thomas-Fermi

\rightarrow Tendo $V(r) \rightarrow$ resolve equação autor



Método de Hartree-Fock



Método Campo Auto-Consistente Hartree-Fock

- * Modelo: Determinar modelo que efetivamente representa o sistema de muitos eletrons
- * Antes Hartree-Fock veio modelo de Hartree onde anti-simetria de função de onda não foi levada em conta
- * Fock e Slater melhoraram método introduzindo P. Exclusão Pauli
- * De uma Hamiltoniana simples, determina-se uma equação: Eq. de Hartree-Fock, que normalmente precisa de métodos auto-consistentes para resolver.
- * Em essência repulsão entre eletrons não é pontual mas levando em conta toda extensão de onda do conjunto de eletrons

Sistema N elétrons

→ aproximação partícula independente

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_j(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_j(q_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & & u_j(q_N) \end{vmatrix}$$

$\alpha, \beta, \dots, j \Rightarrow$ conjunto números quânticos tipo hidrogenoide.

Definindo o operador permutação P

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_j(q_N)$$

a função

$$\Phi_H = u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_j(q_N)$$

Função de Hartree

O sistema físico:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_{ij}} \quad \leftarrow \frac{N}{2}(N-1)$$

* Operador anti-simetrizador

$$A = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P P$$

$$\boxed{\Phi = \sqrt{N!} A \phi_H}$$

* Mostra-se que $A^2 = A$; A é hermitiano
 $[H, A] = 0$

* Pelo método variacional

$$E_0 \leq \langle \Phi | H | \Phi \rangle$$

* Vamos calcular o elemento de matriz

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= N! \langle \phi_H | A H A | \phi_H \rangle \\ &= N! \langle \phi_H | H A^2 | \phi_H \rangle \\ &= N! \langle \phi_H | H A | \phi_H \rangle \end{aligned} \quad \begin{cases} A H = H A \\ A^2 = A \end{cases}$$

* Chamando

$$\begin{aligned}
 E[\Phi] &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle \\
 &= \sum_{i=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \Phi_H | h_i P | \Phi_H \rangle \\
 &\quad + \sum_{i < j=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \Phi_H | e^2 / r_{ij} P | \Phi_H \rangle
 \end{aligned}$$

Lembrando que $\langle u_\alpha | u_{\alpha'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'}$

$$E[\Phi] = \sum_i \langle h_i \rangle + \sum_{i < j} \langle ij \rangle$$

→ como h_i só atua em q_i , e as funções u_α são ortormalizadas:

Termo como

$$\begin{aligned}
 \langle u_\alpha(q_1) \dots u_\beta(q_n) | h_i | u_\alpha(q_1) \dots u_\beta(q_n) \rangle &= \\
 &= \langle u_\alpha(q_i) | h_i | u_\alpha(q_i) \rangle
 \end{aligned}$$

demais termos da permutação dão zero para h_i

Assim,

$$\boxed{\langle h_i \rangle = \langle u_\alpha(q_i) | h_i | u_\alpha(q_i) \rangle}$$

$$\rightarrow \sum_i \langle h_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Phi_H | h_i | \Phi_H \rangle$$

$$= \sum_{\lambda} \langle u_{\lambda}(q_i) | h_i | u_{\lambda}(q_i) \rangle$$

$$\boxed{\sum_i \langle h_i \rangle = \sum_{\lambda} I_{\lambda}}$$

com $I_{\lambda} = \langle u_{\lambda}(q_i) | h_i$

O segundo termo, $\langle ij \rangle$, conterá todos os termos que tenham no elemento da matriz as funções com coordenadas ij . Os demais produtos, zero ou do \pm pela ortogonalidade

$$\langle \Phi | \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} | \Phi \rangle = \sum_{i < j=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \Phi_H | \frac{e^2}{r_{ij}} P | \Phi_H \rangle$$

$$= \sum_{i < j=1}^N \langle \Phi_H | \frac{e^2}{r_{ij}} (1 - P_{ij}) | \Phi_H \rangle$$

$P_{ij} \rightarrow$ operador de inter-troca as coordenadas (espacial + de spin) para elétrons i e j .

$$\rightarrow \langle \Phi | \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} | \Phi \rangle = \langle ij \rangle$$

$$\langle ij \rangle = \sum_{\lambda, \mu} \left[\langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \rangle \right. \\ \left. - \langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_j) u_{\mu}(q_i) \rangle \right]$$

(todos pares)

Finalmente:

$$E[\Phi] = \sum_{\lambda} \langle u_{\lambda}(q_i) | h_i | u_{\lambda}(q_i) \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left[\langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \rangle \right.$$

$$\left. - \langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_j) u_{\mu}(q_i) \rangle \right]$$

introduzido para não contar duas vezes cada par.

Este último termo:

$$\mathcal{F}_{\lambda\mu} = \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \rangle$$

$$K_{\lambda\mu} = \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{e^2}{r_{ij}} | u_\lambda(q_j) u_\mu(q_i) \rangle$$

$$E[\Phi] = \sum_\lambda I_\lambda + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu [\mathcal{F}_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]$$

Em que condições este funcional é mínimo? \Rightarrow determina estado fundamental do sistema.

\rightarrow Vínculo $\langle u_\mu | u_\lambda \rangle = \delta_{\mu\lambda}$

\rightarrow Multiplicadores de Lagrange

1. Considere $f(x, y, z)$ e vínculo $\phi(x, y, z) = 0$ entre variáveis

$$df + \lambda d\phi = 0$$

\hookrightarrow parâmetro escolhido p/ satisfazer equações

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial y} = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0$$

→ para nosso caso temos N^2 multiplicadores
 $\{ \epsilon_{\lambda\mu} \}$ vínculo $\langle u_\lambda | u_\mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}$

$$\delta E - \sum_\lambda \sum_\mu \epsilon_{\lambda\mu} \delta \langle u_\mu | u_\lambda \rangle = 0$$

$$\boxed{\delta E - \sum_\lambda \epsilon_\lambda \delta \langle u_\lambda | u_\lambda \rangle = 0}$$

+ Das equações

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] u_\lambda(q_i) + \\ & + \left[\sum_\mu \int u_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_\mu(q_j) dq_j \right] u_\lambda(q_i) \\ & - \sum_\mu \left[\int u_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{r_{ij}} u_\lambda(q_j) dq_j \right] u_\mu(q_i) \\ & = \epsilon_\lambda u_\lambda(q_i) \end{aligned}$$

Sistema N - equações \Rightarrow Eq. Hartree-Fock

Solução $\rightarrow \{ u_\lambda(q_i) \}$ que minimizam $E[\Phi]$

\rightarrow Solução auto-consistente.

Explicitando a constante de Spin:

$$U_\lambda(\varphi_i) = U_\lambda(\bar{r}_i) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}$$

Reescrevendo Eq. H-F.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\bar{r}_i}^2 - \frac{ze^2}{r_i} \right] U_\lambda(\bar{r}_i) +$$

$$+ \left[\sum_\mu \int U_\mu(\bar{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} U_\mu(\bar{r}_j) d\bar{r}_j \right] U_\lambda(\bar{r}_i)$$

$$- \sum_\mu \int_{m_s^\lambda, m_s^\mu} \left[\int U_\mu^*(\bar{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} U_\lambda(\bar{r}_j) d\bar{r}_j \right] U_\mu(\bar{r}_i)$$

$$= E_\lambda U_\lambda(\bar{r}_i)$$

Chamando:

$$V_\mu^d(\varphi_j) = \int U_\mu^*(\varphi_j) \frac{e^2}{r_{ij}} U_\mu(\varphi_j) d\varphi_j$$

operador direto

$$V_\mu^{ex}(\varphi_i) f(\varphi_i) = \left[\int U_\mu(\varphi_j) \frac{e^2}{r_{ij}} f(\varphi_j) d\varphi_j \right] U_\mu(\varphi_i)$$



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\bar{r}_i}^2 - \frac{ze^2}{r_i} + V^d(\bar{r}_i) - V^{ex}(\varphi_i) \right] U_\lambda(\varphi_i) = E_\lambda U_\lambda(\varphi_i)$$

chamando $V(q_i) = \frac{-Ze^2}{r_i} + V^d(\bar{r}_i) - V^{ex}(q_i)$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V(q_i) \right] U_\lambda(q_i) = E_\lambda U_\lambda(q_i)$$

U_λ é solução de uma equação de autovalor onde o autovalor é E_λ - multipl. Lagrange.

Solução eq. H-F \Rightarrow iterativa (auto-consistente)

Inicia $\{ U_\lambda^{(0)} \}$

↓
Calcula V_λ^d e $V_\lambda^{ex} \rightarrow V^{(1)}(q_i)$

↓
 $\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V^{(1)}(q_i) \right] U_\lambda^{(1)}(q_i) = E_\lambda U_\lambda^{(1)}(q_i)$

↓
Solução $\{ U_\lambda^{(1)}(q_i) \}$

↓
 $V^{(2)}(q_i)$

↓
 $\{ U_\lambda^{(2)}(q_i) \}$

⋮
até que $V^{(n)}(q_i)$ e $V^{(n-1)}(q_i)$
coincidam dentro
de certa aprox.

Interpretação Física

$$h_{HF} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{ze^2}{r_i} + V_{\lambda}^d(r_i) - V_{\lambda}^{ex}(q_i)$$

energia potencial
média devido a $N-1$
elétrons

Inter-troca de λ
com demais orbitais

$\sum E_{\lambda} \rightarrow$ mão é a energia do estado

$$E_{\lambda} = I_{\lambda} + \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})$$

$$\sum E_{\lambda} = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})$$

$$= \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} + K_{\lambda\mu})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})$$

$$= E + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})$$

$$\boxed{E = \sum E_{\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})}$$

Mostra-se que $E_N - E_{N-1} = E_{\lambda}$
 \therefore Energia ionização do sistema

Ex: Átomo BeBe, 4 elétrons $\downarrow s^2 2s^2$ \Rightarrow 4 orbitais S
$$\{ U_{1s\uparrow}(q_1); U_{1s\downarrow}(q_2), U_{2s\uparrow}(q_3); U_{2s\downarrow}(q_4) \}$$

Potencial de H-F

$$V_i = -\frac{4e^2}{r_i} + V_{1s\uparrow}^d + V_{1s\downarrow}^d + V_{2s\uparrow}^d + V_{2s\downarrow}^d \\ - V_{1s\uparrow}^{ex} - V_{1s\downarrow}^{ex} - V_{2s\uparrow}^{ex} - V_{2s\downarrow}^{ex}$$

$$U_{1s\uparrow}(q) = U_{1s}(\vec{r}) \chi_+$$

$$U_{1s\downarrow}(q) = U_{1s}(\vec{r}) \chi_-$$

$$U_{2s\uparrow}(q) = U_{2s}(\vec{r}) \chi_+$$

$$U_{2s\downarrow}(q) = U_{2s}(\vec{r}) \chi_-$$

Calculando potenciais:

$$V_{1s}^d(r) = \int U_{1s}^*(r') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U_{1s}(r') d^3r'$$

$$V_{1s}^{ex}(r) f(r) = \left[\int U_{1s}^*(r') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} f(r') d^3r' \right] U_{1s}(r)$$

o mesmo p/ V_{2s}^d e V_{2s}^{ex}

$$\left\{ \begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{4e^2}{r} V_{1s}^d(r) + 2 V_{2s}^d(r) - V_{2s}^{ex}(r) \right] U_{1s} \\ & = E_{1s} U_{1s} \\ & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} - \frac{4e^2}{r} + V_{2s}^d(r) + 2 V_{1s}^d(r) - V_{1s}^{ex}(r) \right] U_{2s} \\ & = E_{2s} U_{2s} \end{aligned} \right.$$

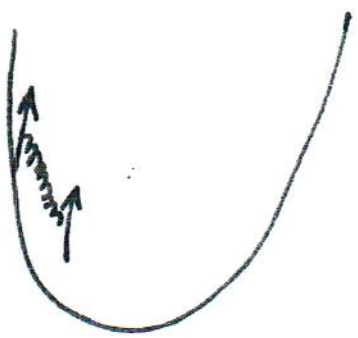
conjunto de 2 eq. integro-diferenciales

$$\boxed{E_{HF}(\text{Be}) = -14.573 \text{ a.u.}}$$

$$E_{\text{exact}} = -14.667 \text{ a.u.}$$

Exemplos H-F - exatamente solúveis

(1)



(2)

Gas electrons

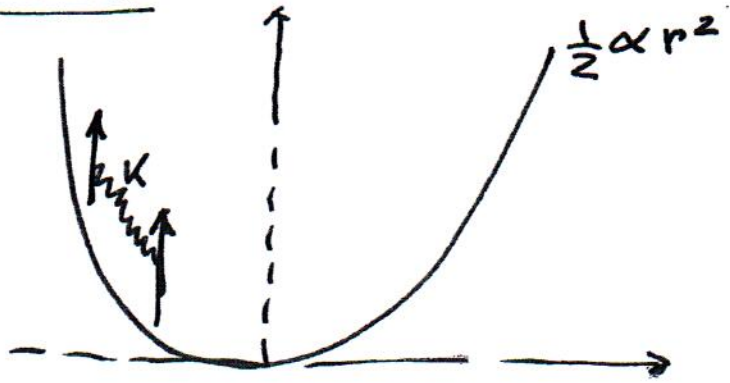
Exemplos do
Método de Hartree-
- Fock

1111



Exemplo de H-F exatamente solúvel

"Dois spins interagindo por uma força harmônica num potencial harmônico"



Potencial externo tem constante α
 " entre partículas tem constante K

• A Hamiltoniana do sistema é

$$H = \frac{1}{2} (p_1^2 + \alpha r_1^2) + \frac{1}{2} (p_2^2 + \alpha r_2^2) + \frac{1}{2} K (r_1 - r_2)^2$$

Estamos usando unidades atômicas

$\begin{cases} m = 1 \\ \hbar = 1 \end{cases}$ p/ simplificar.

1ª Solução exata

2ª Solução por H.F.

Soluçao sem H.F.

* Queremos calcular estado fundamental
: energia e funçao onda (E_0, ψ_0)

* Definir:
$$\begin{cases} \vec{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) & \text{centro Massa} \\ \vec{r} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{r}_1 - \vec{r}_2) & \text{relativa} \end{cases}$$

→ em termos das novas variáveis

$$\vec{r}_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} (\vec{R} + \vec{r}) \quad \vec{r}_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (\vec{R} - \vec{r})$$



Substituindo em H

$$H = \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla_R^2 + \frac{\alpha}{2} R^2 \right)}_{\text{c.m. sente apenas pot. externo}} + \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + \frac{(\alpha + k)}{2} r^2 \right)}_{\frac{1}{2}(\alpha + 2k)}$$

1. Coordenadas são desacopladas

$$H = H_{\text{cm}} + H_{\text{relat.}}$$

oscilador $\omega_1 = \sqrt{\alpha}$ oscilador $\sqrt{\frac{\alpha + 2k}{2}} = \omega_2$

$$P/CM \quad E^{(1)} = \left(M_1 + \frac{3}{2}\right) \sqrt{\alpha'}$$

$$P/relat. \quad E^{(2)} = \left(M_2 + \frac{3}{2}\right) \sqrt{\alpha + 2K}$$



$$E_0 = E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = \frac{3}{2} (\sqrt{\alpha'} + \sqrt{\alpha + 2K})$$

Lebraudo função onda do o.h.

$$\phi_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi^2 \hbar}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad (1D)$$



$$\Psi_0(\bar{R}, \bar{r}) = \phi_0^{(1)}(R) \phi_0^{(2)}(r)$$

$$\Psi_0(\bar{R}, \bar{r}) = \left(\frac{\sqrt{\alpha'} \cdot \sqrt{\alpha + 2K}}{\pi^2}\right)^{3/4} e^{-\sqrt{\alpha'} R^2} e^{-\sqrt{\alpha + 2K} r^2}$$

$$\Psi_0(r_1, r_2) = \left(\frac{\sqrt{\alpha'} \cdot \sqrt{\alpha + 2K}}{\pi^2}\right)^{3/4} \exp\left[-\frac{\sqrt{\alpha'} |r_1 + r_2|^2}{4} - \frac{\sqrt{\alpha + 2K} |r_1 - r_2|^2}{4}\right]$$

Vamos agora utilizar H.F. e ver o quão perto chegamos da solução exata.

$$\text{part. 1} \rightarrow \phi_1 \chi^{(1)}(1)$$

$$\text{part. 2} \rightarrow \phi_2 \chi^{(2)}(2)$$

$\phi \rightarrow$ parte espacial

$\chi \rightarrow$ spin

Função inicial:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) \chi^{(1)}(1) & \phi_1(r_2) \chi^{(1)}(2) \\ \phi_2(r_1) \chi^{(2)}(1) & \phi_2(r_2) \chi^{(2)}(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_1(r_1) \chi^{(1)}(1) \phi_2(r_2) \chi^{(2)}(2) - \phi_1(r_2) \chi^{(1)}(2) \phi_2(r_1) \chi^{(2)}(1) \right]$$

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \chi^{(1)}(1) \chi^{(2)}(2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \chi^{(1)}(2) \chi^{(2)}(1) \right]$$

A hamiltoniana

$$H = f_1 + f_2 + g_{12}$$

$$f_i = \frac{1}{2} (p_i^2 + \alpha r_i^2)$$

$$g_{12} = \frac{1}{2} \kappa (\bar{r}_1 - \bar{r}_2)^2$$

Calculo $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$

Lembrando

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | f_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | f_2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | g_{12} | \Psi \rangle$$

$$\langle f_1 \rangle = \frac{1}{2} \int \overbrace{d\bar{\sigma}_1 d\bar{\sigma}_2}^{\text{coord + spin}} \left\{ \left(\phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) \chi_1^{\uparrow}(c_1) \chi_2^{\uparrow}(c_2) - \phi_1^*(r_2) \phi_2^*(r_1) \chi_1^{\uparrow}(c_2) \chi_2^{\uparrow}(c_1) \right) f_1 \left(\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \chi_1^{\uparrow}(c_1) \chi_2^{\uparrow}(c_2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \chi_1^{\uparrow}(c_2) \chi_2^{\uparrow}(c_1) \right) \right\} =$$

$$= \frac{1}{2} \left[\int d\bar{\sigma}_1 \phi_1^*(r_1) \chi_1^{\uparrow}(c_1) f_1 \phi_1(r_1) \chi_1^{\uparrow}(c_1) \right.$$

$$\left. + \int d\bar{\sigma}_2 \phi_2^*(r_2) \chi_2^{\uparrow}(c_2) f_2 \phi_2(r_2) \chi_2^{\uparrow}(c_2) \right]$$

Já que as integrais em $\bar{\sigma}_2$ (que atus) são 1 ou zero $\langle \phi_2 | \phi_2 \rangle = 1$

Semelhanamente

$$\langle f_2 \rangle = \frac{1}{2} \left[\int d\delta_2 \phi_2^*(r_2) \chi^{\uparrow}(z) f_2 \phi_2(r_2) \chi^{\downarrow}(z) + \int d\delta_2 \phi_1^*(r_2) \chi^{\uparrow}(z) f_2 \phi_1(r_2) \chi^{\downarrow}(z) \right]$$

⇒ A integração no spin é trivial já que f_1 e f_2 não dependem do spin

$$\langle f_1 + f_2 \rangle = \sum_{i=1}^2 \int d\delta_i \phi_i^* f_i \phi_i$$

$$\langle g_{12} \rangle = \frac{1}{2} \int d\delta_1 d\delta_2 \left\{ [\phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) \chi^{\uparrow}(z_1) \chi^{\downarrow}(z_2) - \phi_1^*(r_2) \phi_2^*(r_1) \chi^{\uparrow}(z_2) \chi^{\downarrow}(z_1)] g_{12} [\phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \chi^{\downarrow}(z_1) \chi^{\uparrow}(z_2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r_1) \chi^{\downarrow}(z_2) \chi^{\uparrow}(z_1)] \right.$$

Como $g_{21} = g_{12}$, podemos trocar as coordenadas nos últimos dois termos integrando nas coordenadas de spin:

$$\langle g_{12} \rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) g_{12} \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) - \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_1^*(r_1) \phi_2^*(r_2) g_{12} \phi_1(r_2) \phi_2(r_1)$$

$$\langle \chi^{\uparrow}(z_1) | \chi^{\downarrow}(z_1) \rangle = \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}}$$

Assim:

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^2 \int d\bar{r} \phi_i^*(r) f \phi_i(r)$$

$$+ \sum_{i < j}^2 \left\{ \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g_{ij} |\phi_i(r_1)|^2 |\phi_j(r_2)|^2 - \right.$$

$$\left. - \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g_{ij} \phi_i^*(r_1) \phi_j^*(r_2) \phi_j(r_1) \phi_i(r_2) \right\}$$

Queremos extremo

$$\underline{\delta \langle H \rangle = 0}$$

com $\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) d^3r = \delta_{ij}$

* Introduzindo multiplicadores de Lagrange

$$\delta \left(\langle H \rangle + \sum_{i=1}^2 \lambda_{ii} \int |\phi_i|^2 d\bar{r} + \sum_{i < j=1}^2 \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}} \left[\lambda_{ij} \int \phi_i^*(r_1) \phi_j(r_1) d^3r + \lambda_{ji} \int \phi_j^*(r_1) \phi_i(r_1) d^3r \right] \right) = 0$$

Tomamos $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$

→ Temos que calcular cada variaco.

$$\delta \langle H \rangle = \sum_{i=1}^2 \int \delta \phi_i^*(r_1) \left\{ p \phi_i(r_1) + \sum_{j < i} \int \phi_j^*(r_2) g_{12} [\phi_i(r_1) \phi_j(r_2) - \delta_{m_s i, m_s j} \phi_i(r_2) \phi_j(r_1)] d\bar{r}_2 \right\} dr_1 + \int \delta \phi_i(r_1) \left\{ \right\}^* dr_1$$

Fazendo variações nas outras expressões:
e igualando soma a zero:

$$\left\{ \frac{1}{2} (\vec{p}_i^2 + \alpha \vec{r}_i^2) \phi_i(r_1) + \left(\int d\bar{r} \frac{1}{2} \kappa (r_1 - r)^2 |\phi_j(r)|^2 - \delta_{m_s i, m_s j} \left(\int dr \frac{1}{2} \kappa (\bar{r}_1 - \bar{r})^2 \phi_j^*(\bar{r}) \phi_i(\bar{r}) \right) \phi_j(r_1) \right) \right\} = \epsilon_i \phi_i(\bar{r}_1)$$

λ_{ii}

eq. Hartree-Fock

$$\exists e \left| \begin{array}{l} i=1 \rightarrow j=2 \\ i=2 \rightarrow j=1 \end{array} \right.$$

(Poderia ter sido direta da eq. obtida)

Escolhemos $m_{s_1} \neq m_{s_2}$ p/ estado fundamental (singlete)

→ último termo desaparece

$$\psi = \phi(r_1) \phi(r_2) \quad \left. \begin{array}{l} \text{iguais} \\ \phi_1 \quad \phi_2 \end{array} \right\}$$

ϕ uma função esfericamente simétrica

$$\rightarrow \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{1}{2} \alpha r^2 \right) \phi(r) + \int d\vec{r}_1 \phi^*(r_1) \phi(r_1) \frac{1}{2} K (\vec{r} - \vec{r}_1)^2 \phi(r) = E \phi(r) \right]$$

$$\Downarrow$$
$$\phi = A e^{-ar^2}$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \rightarrow A = \left(\frac{2a}{\pi} \right)^{3/4}$$

→ Substitui na equação

$$\left(3a - 2a^2 r \right) + \frac{1}{2} \alpha r^2 + \frac{1}{2} K \left(r^2 - \frac{3}{4a} \right) = E$$

Como E deve ser independente de r

$$-2a^2 + \frac{1}{2} \alpha + \frac{1}{2} K = 0$$

$$3a + \frac{3K}{8a} = E$$

$$a = \frac{1}{2} (\alpha + k)^{1/2}$$

$$E = \frac{3(2\alpha + 3k)}{4(\alpha + k)^{1/2}}$$



$$\Psi_{\text{H.F.}} = \frac{(\alpha + k)^{3/4}}{\pi^{3/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}(\alpha + k)^{1/2}(r_1^2 + r_2^2)\right]$$

$$E_{\text{HF}} = \langle \Psi_{\text{HF}} | H | \Psi_{\text{HF}} \rangle$$



Cálculo

$$E_{\text{HF}} = \frac{3}{2} \frac{(2\alpha + 3k)}{(\alpha + k)^{1/2}}$$

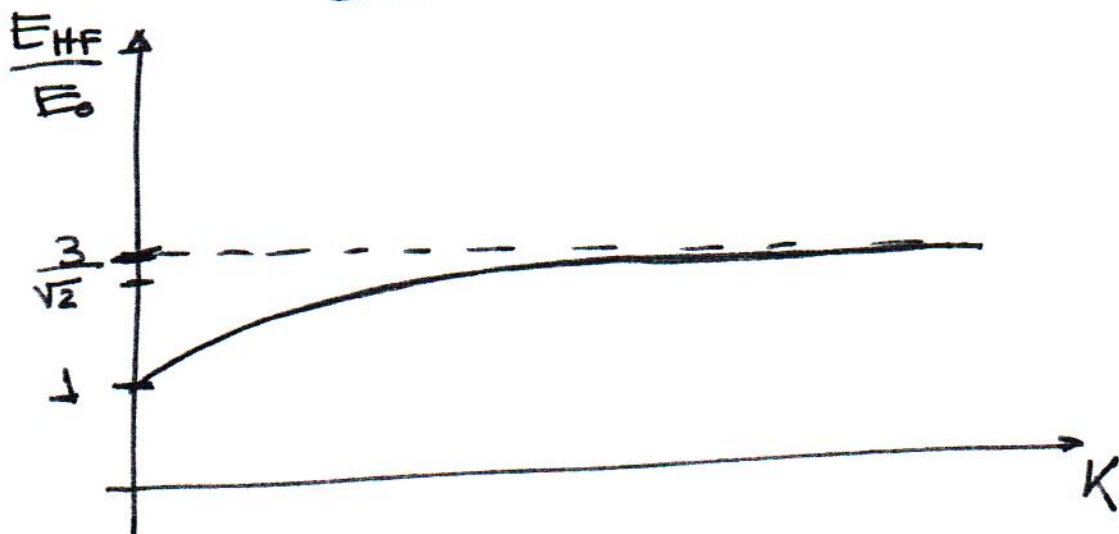
Vamos calcular $\frac{E_{HF}}{E_0}$

$$\frac{E_{HF}}{E_0} = \frac{2\alpha + 3K}{(\alpha + K)^{1/2} [\sqrt{\alpha} + (\alpha + 2K)^{1/2}]}$$

$$K \rightarrow 0 \rightarrow \frac{E_{HF}}{E_0} \Rightarrow \frac{2\sqrt{\alpha}}{2\sqrt{\alpha}} = 1$$

Neste caso resultado é exato
(remoção interações entre partículas)

$$K \rightarrow \infty \quad \frac{E_{HF}}{E_0} \rightarrow \frac{3}{\sqrt{2}}$$

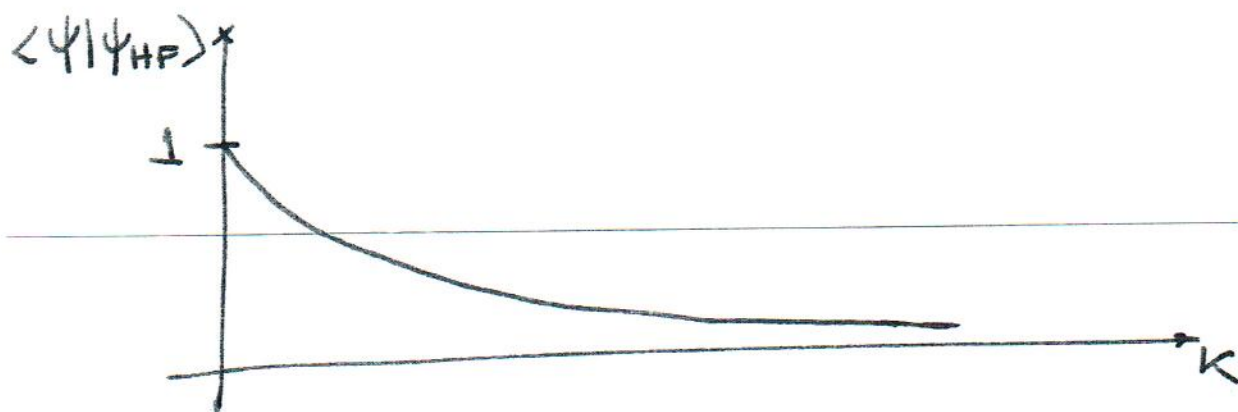


$$\Psi = \left(\frac{\sqrt{\alpha} \cdot \sqrt{\alpha+2K}}{\pi^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ -\sqrt{\alpha} \frac{|r_1+r_2|^2}{4} - \sqrt{\alpha+2K} \frac{|r_1-r_2|^2}{4} \right\}$$

$$\Psi_{HF} = \frac{(\alpha+K)^{3/4}}{\pi^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (\alpha+K)^{1/2} (r_1^2 + r_2^2) \right\}$$

Calculamos $\langle \Psi | \Psi_{HF} \rangle$

$$\langle \Psi | \Psi_{HF} \rangle = \frac{8 [\alpha^{1/2} (\alpha+K) (\alpha+2K)^{1/2}]^{3/4}}{[(\sqrt{\alpha} + \sqrt{\alpha+K}) (\sqrt{\alpha+K} + \sqrt{\alpha+2K})]^{3/2}}$$



Ψ_{HF} é exata p/ $K=0$ e completamente errada para $K \neq 0$ piorando à medida que K cresce.

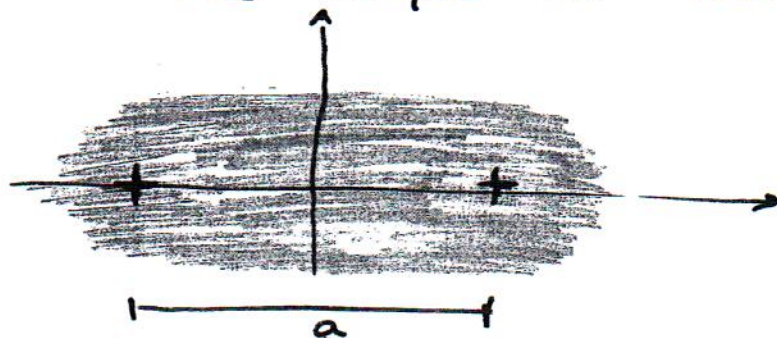
Moléculas

12



"Moléculas"

* Estamos interessados em determinar as estruturas eletrônicas das configurações contendo mais do que um núcleo



$$\Delta x \text{ elctron} \sim a$$

$$\Delta p \sim p \rightarrow p \cdot a \sim \hbar \rightarrow$$

$$E_0 \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

$$m \sim 10^{-31} \text{ kg}$$

$$a \sim 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\hbar \sim 10^{-27}$$

$$\rightarrow E_0 \sim \frac{10^{-54}}{10^{-23} 10^{-16}} \sim 10^{-11} \text{ ergs} \sim \underline{\underline{10 \text{ eV}}}$$

* Vários graus de liberdade: vibrações e rotações

$$\text{Força eletr.-núcleo} \sim \text{Força nucl.-núcl} \sim Kx$$

$$\omega_{\text{elet}} \sim \sqrt{\frac{K}{m}}$$

$$\omega_{\text{vib}} \sim \sqrt{\frac{K}{M}}$$

$$\frac{\omega_{\text{elet}}}{\omega_{\text{vib}}} \sim \left(\frac{M}{m}\right)^{1/2} \sim 10^2$$

$$\rightarrow \underline{\underline{E_{\text{vib}} \sim 0,1 \text{ eV}}}$$

Para rotações $\rightarrow I \approx \frac{Ma^2}{2}$

$$\hbar \omega_{rot} \sim \frac{\hbar^2}{2I} \rightsquigarrow E_r \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2}$$

$$\therefore \frac{W_{elet}}{\omega_{rot}} \sim \frac{\hbar^2/ma^2}{\hbar^2/Ma^2} \sim \frac{M}{m}$$

$$E_{rot} \sim 10^{-3} \text{ eV}$$

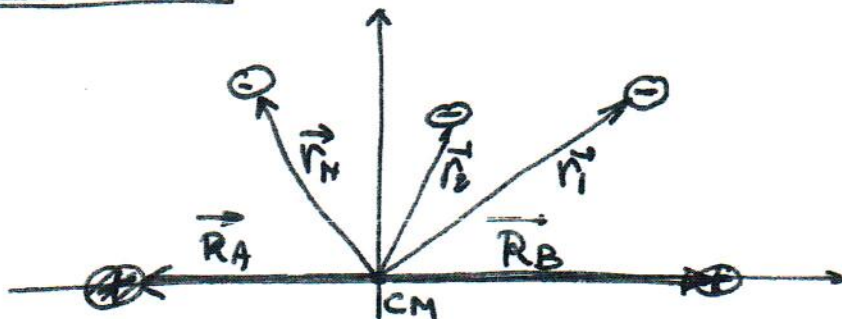
rotacional	Vibracional	Elétrico
μ -ondas	IR	VIS-UV

$\rightarrow E$

Moléculas diatômicas: aprox. Born-Oppenheimer

\rightarrow Problema vários corpos fica ~~res~~ facilitado com algumas aproximações.

Molécula AB : CM como centro coord.



$\vec{R}_A, \vec{R}_B \Rightarrow$ coord. dos núcleos

$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N \Rightarrow$ coord. de cada um dos N-elétrons.

Eq. Schrödinger

$$\left[\sum_{j=A,B} \frac{-\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2 + \sum \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(R_A, R_B, r_1, r_2, \dots, r_N) \right] \psi = E \psi$$

* Variações nucleares \rightarrow traduzidos pela coord.

$$\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$$

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right\} \psi = E \psi$$

com $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$

* Aproximação núcleos estacionários (\vec{R} -fixo)

$$\downarrow \text{p/ parte eletrônica}$$

$$\left[\sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V \right] \phi_\lambda = E_\lambda \phi_\lambda$$

$\rightarrow E_\lambda, \phi_\lambda \rightarrow$ dependem \vec{R}

V é o potencial acima

* Para a solução geral podemos escrever: (Lembrando que $\{\phi_\lambda\}$ é conjunto completo)

$$\Psi = \sum_{\lambda} D_{\lambda}(\bar{R}) \phi_{\lambda}(\bar{R}, \bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3 \dots \bar{r}_N)$$

$D_{\lambda}(\bar{R})$ representa funções de onda nucleares para elétrons no estado λ . (produto funções)

* Substituir na eq.

$$\begin{aligned} & \left(\frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 D_{\lambda} \right) \phi_{\lambda} + \sum_{\lambda} D_{\lambda} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \phi_{\lambda} \right) \\ & - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{\lambda} \left\{ \left[2 \nabla_{\mathbf{R}} D_{\lambda} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \phi_{\lambda} \right] + V D_{\lambda} \phi_{\lambda} \right\} \\ & = E \sum_{\lambda} D_{\lambda} \phi_{\lambda} \end{aligned}$$

Mas:

$$\sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \phi_{\lambda} + V \phi_{\lambda} = E_{\lambda} \phi_{\lambda}$$



$$\sum_{\lambda} \left\{ \left(\frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 D_{\lambda} \right) \phi_{\lambda} + D_{\lambda} E_{\lambda} \phi_{\lambda} - \frac{\hbar^2}{M} \left[\nabla_{\mathbf{R}} D_{\lambda} \cdot \nabla_{\mathbf{R}} \phi_{\lambda} \right] - E D_{\lambda} \phi_{\lambda} \right\} = 0$$

Aproximaçãõ de Born-Oppenheimer:

$$\Rightarrow \nabla_R \phi_\lambda \approx 0$$

"Função eletrônica não é sensível à variaçõ de coordenado nuclear"

Assim, multiplicando eq. acima por ϕ_λ

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_\lambda(\vec{R}) \right] D_\lambda = E D_\lambda \quad \lambda = 1, 2, 3, \dots, F$$

"Auto-valores dos estados eletrônicos são potenciais para os estados nucleares"

- * Distribuição angular \rightarrow determinam a interação entre núcleos
- * Quando E_λ tem dependência com momento angular \rightarrow haverá dependência angular em $E_\lambda(\vec{R})$

$D_\lambda(\vec{R}) =$ Parte radial . Parte angular

$l=0$ no estado eletrônico \rightarrow força central

Moment. angular: \vec{F}^2 e \vec{F}_z são constantes de movimento

$$D_{\lambda}(\vec{r}) = D_{v,F}^{\lambda}(R) \cdot Y_{F,M_F}(\theta,\varphi)$$



autovalores da parte angular

$$F(F+1)\hbar^2 \quad \text{e} \quad M_F\hbar$$

Estados rotacionais

* Dependência em $|\vec{r}| = R$

→ Estados vibracionais

* Há portanto 3 n.º quânticos:



Não havendo dependência angular → $D_{v,F}^{\lambda}(R)$

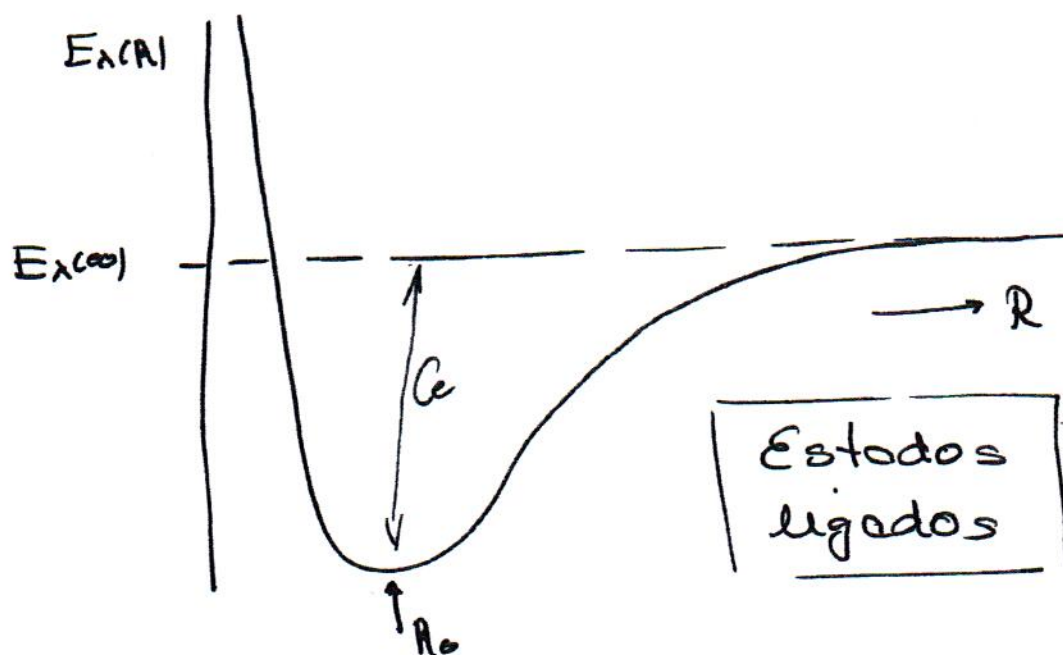


$$\left\{ \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} - \frac{F(F+1)\hbar^2}{2R^2\mu} \right) + E_{\lambda}(R) \right\} D_{v,F}^{\lambda}(R)$$

$$= E_{\lambda,v,F} D_{v,F}^{\lambda}(R)$$

$$\rightarrow \infty \quad \rightarrow \quad E_{\lambda} = E_{\lambda}^A + E_{\lambda}^B$$

$\rightarrow 0 \quad \rightarrow \quad E_{\lambda}$ diverge (repulsão entre núcleos)



Equilíbrio \rightarrow movimento nuclear ao redor R_0

Vibrações

$$E_{\lambda}(R) = E_{\lambda}(R_0) + (R-R_0) \left. \frac{dE_{\lambda}}{dR} \right|_{R_0} + \frac{1}{2} (R-R_0)^2 \left. \frac{d^2 E_{\lambda}}{dR^2} \right|_{R_0} + \dots$$

Como $\left. \frac{dE_{\lambda}}{dR} \right|_{R_0} = 0$ (mínimo)

$$E_{\lambda}(R) \approx E_{\lambda}(R_0) + \frac{1}{2} K (R-R_0)^2$$

$$\therefore E_v = \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$c/\ \omega_0 = \left(\frac{K}{\mu} \right)^{1/2}$$

\rightarrow Melhor aproximação \Rightarrow potencial Morse

$$E_{\lambda}(R) = E_{\lambda}(\infty) + C_e \left[e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right]$$

$$E_v = \hbar \omega_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$\beta \equiv$ constante de anarmonicidade

$$\beta = \frac{\hbar \omega_0}{4 C_e}$$

$C_e \equiv$ profundidade do potencial em $R = R_0$

Rotacões

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} F(F+1)$$

$$= B F(F+1)$$

\hookrightarrow constante rotacional

Rotor não é rígido \rightarrow distorções centrífugas

$$V_{eff}(R) = V(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{F(F+1)}{R^2}$$

\hookrightarrow Morse \hookrightarrow distorções centrífugas

Novo mínimo (até quarta ordem)

$$\underline{\underline{R_1 \approx R_0 + \frac{\hbar^2 F(F+1)}{2\mu \omega^2 R_0^3 C_e}}}$$

$$E_{\lambda, \nu, F} \approx -C_e + \hbar \omega_0 \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \beta \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \right] + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0} F(F+1) - a \left(\nu + \frac{1}{2} \right) F(F+1) - b F^2(F+1)^2$$

com
$$a = \frac{3\hbar^3 \omega_0}{4\mu \alpha R_0^3 C_e} \left(1 - \frac{1}{\alpha R_0} \right)$$

$$b = \frac{\hbar^2}{4\mu^2 \alpha^2 R_0^6 C_e}$$

$$C_e = E_1(\infty) - E_1(R_0)$$

Acoplamentos de rotações com vibrações

Estrutura Eletrônica das Moléculas Diatômicas:

- há naturalmente uma direção preferencial → eixo que une núcleos (eixo-z)
- invariância por rotações ao redor do eixo z → L_z é cte de movimento (L_x e L_y e $\therefore L^2$ não são constantes de movimento)

Autofunções eletrônicas $\rightarrow \phi_\lambda$
 autofunções de He L_z .

$$\left\{ \begin{array}{l} H\phi_\lambda = E_\lambda \phi_\lambda \\ L_z \phi_\lambda = M_L \hbar \phi_\lambda = \underline{\underline{\pm \Lambda \hbar \phi_\lambda}} \end{array} \right. \quad \Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\Downarrow$$

$$\phi_\lambda \propto e^{\pm i\Lambda\varphi}$$

$$\Downarrow$$

Notação espectroscópica

Λ	0	1	2	3	...
Notação	Σ	Π	Δ	Φ	...

(Isto para soma todos eletrons envaluidos na molecula)

Para um eletron individual (letras minusculas)

$$s, \pi, \delta, \varphi, \dots$$

* Molecula tem invariância a $y_i \rightarrow +y_i$
 $x_i \rightarrow -x_i$

\rightarrow estados $+ \Lambda$ ou $- \Lambda$

\rightarrow degenerados (duplete Λ)

* Simetria por reflexão p/ estados $\Lambda=0$

Σ^+ (Não mudam sinal p/ $y \rightarrow -y$)

Σ^- (mudam sinal p/ $y \rightarrow -y$)



apresentam energias diferentes

Caso homonuclear (H_2, Cl_2, \dots)

(invariância p/ $z_i \rightarrow -z_i$)

→ CM é centro de inversão

⇒ cria dois grupos de estados

(1) Não mudam de sinal por inversão
 $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i \Rightarrow$ ~~gera~~
 estados "gerade" g

(Σ_g, Π_g, \dots)

(2) Estados que mudam sinal por inversão ⇒ "ungerade" (u)

(Σ_u, Π_u, \dots)

Estado, $P/\Lambda=0$

→ $\Sigma_u^+, \Sigma_g^+, \Sigma_u^-, \Sigma_g^-$

(quatro estados, e/energias diferentes)

Ainda notação entre o spin total dos eletrões $2S+1\Lambda$

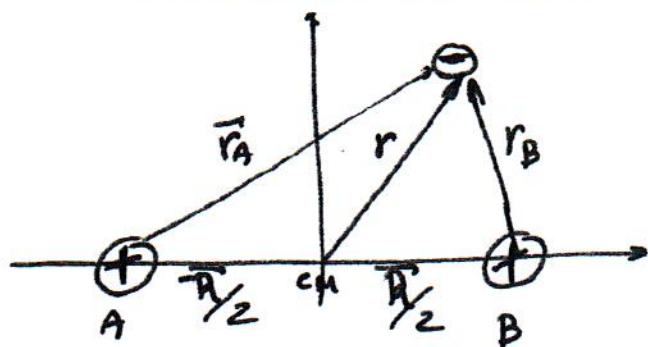
$^1\Sigma_g^+$

Estado fundamental: coloque letra X na frente:

$X^3\Sigma_g^-$

↳ denote que trata-se de estado fundamental.

Molécula H_2^+



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \right] \phi_\lambda = E_\lambda \phi_\lambda$$

$$\vec{r}_A = \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}$$

$$\vec{r}_B = \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}$$

→ No limite R grande → elétron pertence a apenas um dos núcleos

∴ R grande $\phi_\lambda \rightarrow$ hidrogenoide

→ Estado fundamental $\psi_{1s}(r_A)$
 $\psi_{1s}(r_B)$

→ Deve obedecer requisitos de simetria quando se aproximarem:

$$R \text{ grande: } \begin{cases} \phi_g(R, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B)] \\ \phi_u(R, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B)] \end{cases}$$

$$\phi_g \rightarrow \delta_g$$

$$\phi_u \rightarrow \delta_u$$

→ Apesar de válida apenas para grandes distâncias internucleares, é tomada como primeira aproximação

$$E_{g,u} = \frac{\langle \phi_{g(u)} | H | \phi_{g(u)} \rangle}{\langle \phi_{g(u)} | \phi_{g(u)} \rangle}$$

→ Usar $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{zr}{a_0}\right)$

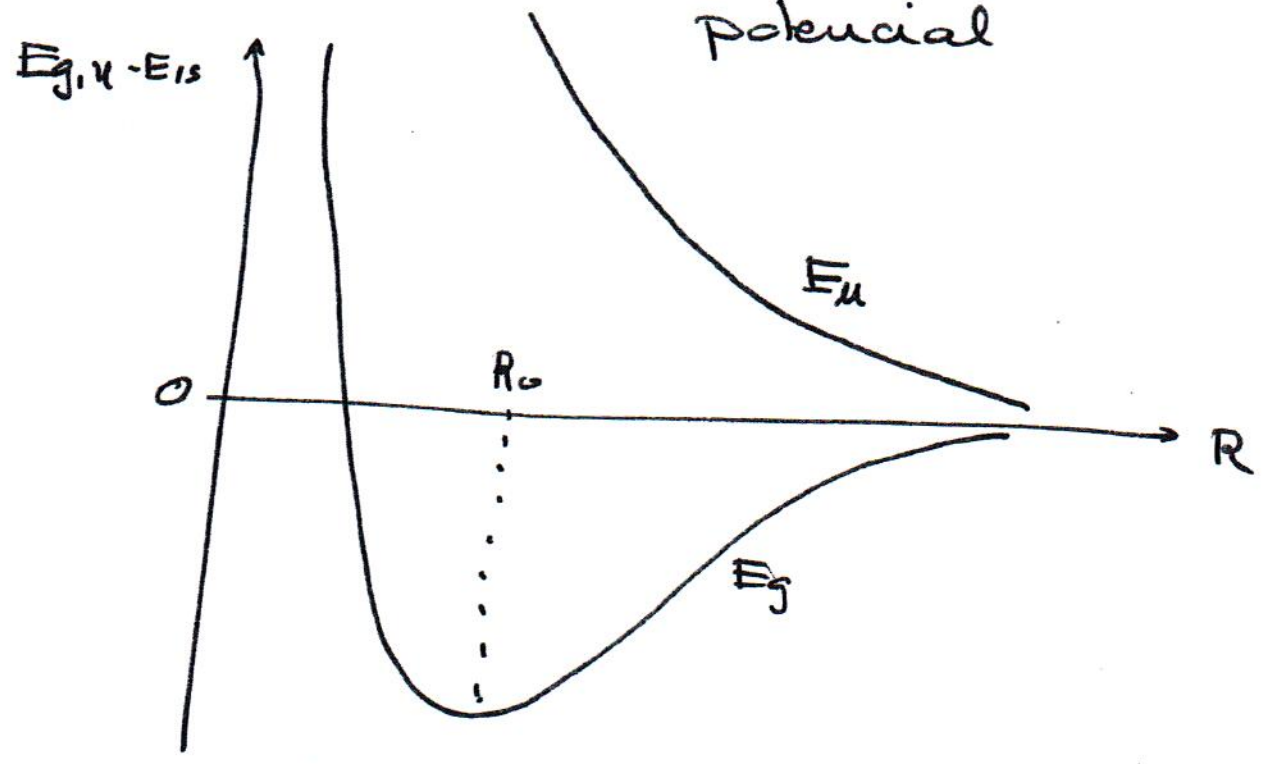
$$E_{g,u}(R) = E_{1s} + \frac{1}{R} \frac{(1+R)e^{-2R} \pm (1 - \frac{2}{3}R^2)e^{-R}}{1 \pm (1+R + \frac{1}{3}R^2)e^{-R}}$$

(expressa em unidades atômicas)

$$+ \rightarrow g$$

$$- \rightarrow u$$

$E_{g,u} - E_{1s} =$ expressao do potencial



"gerade"

$$E_g(R_0) - E_{1s} = -1.77 \text{ eV}$$

$$R_0 \sim 132 \text{ \AA}$$

* potencial atrativo $\rightarrow \phi_g$ forma um orbital ligante

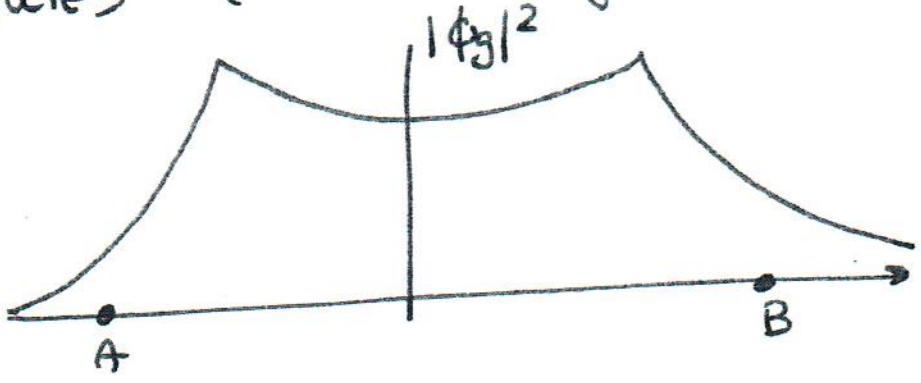
"ungerade"

$\phi_u(A) \rightarrow$ estado dissociado

ϕ_u forma um orbital anti-ligante

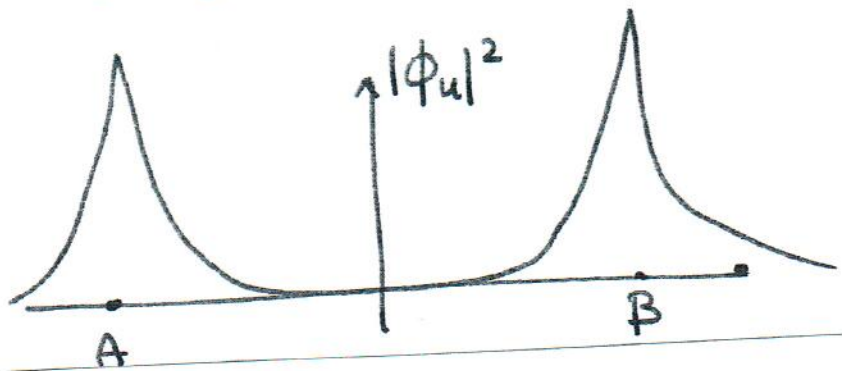
$$\boxed{\phi_u^* \uparrow s}$$

Densidades carga para orbitais ligantes e anti-ligantes



* Cargas concentradas entre núcleos → ligação dos núcleos

⇒ orbital ligante



* Cargas concentradas nos núcleos

* ausência cargas entre núcleos → dissociação devido

a repulsão núcleo-núcleo

→ dissociação