



# Estrutura Atômica

Carlos Alexandre Wuensche  
Processos Radiativos II

# Sugestões para leitura

- Radiative processes in Astrophysics (G. Ribicki e A. Lightman), cap. 9
- Astrophysics of gaseous nebulae and active galactic nuclei (D. Osterbrock), cap. 2

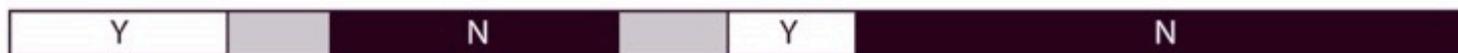
# A interação da radiação com a matéria

- Cada faixa do espectro eletromagnético corresponde a um tipo de radiação que excita um tipo de processo físico.

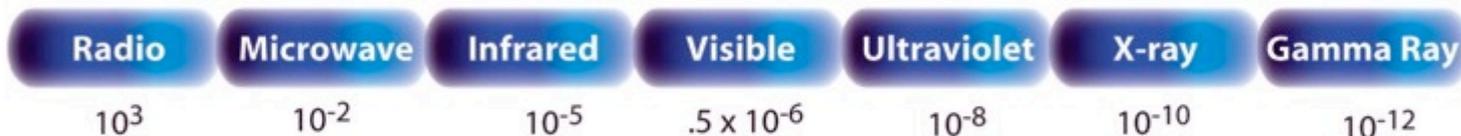
# A interação da radiação com a matéria

## THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM

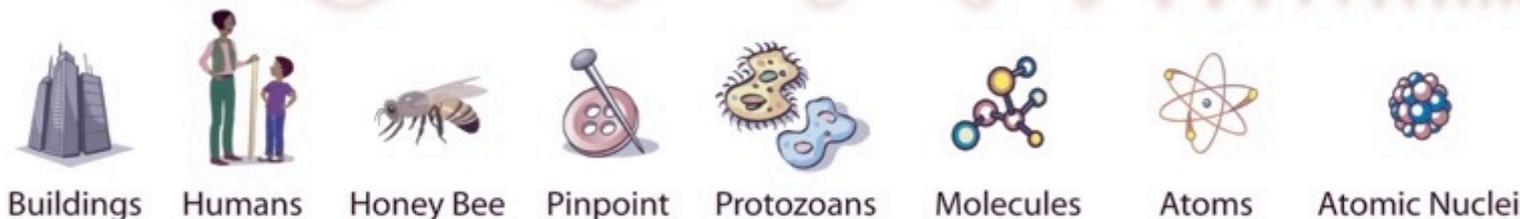
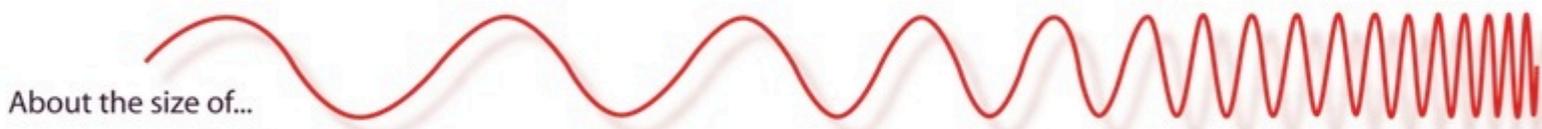
Penetrates Earth Atmosphere?



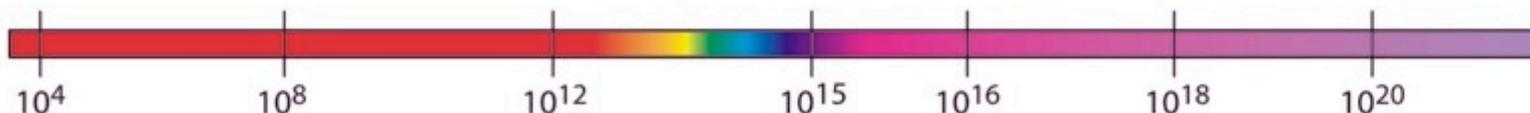
Wavelength (meters)



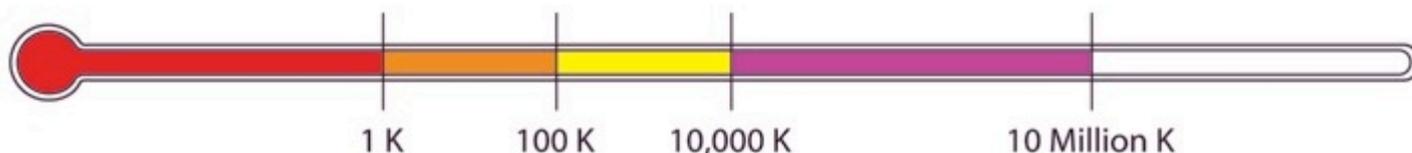
About the size of...



Frequency (Hz)



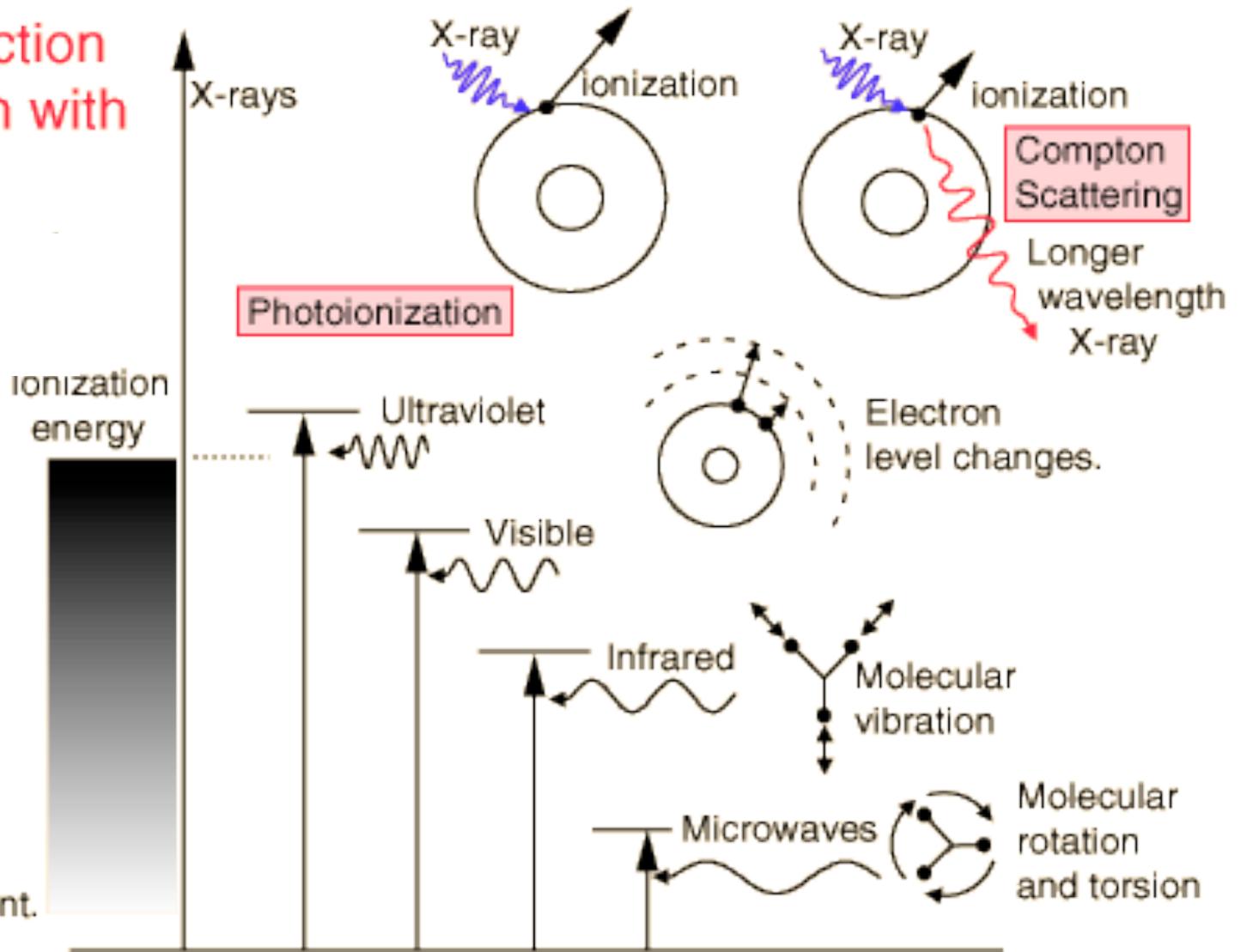
Temperature of bodies emitting the wavelength (K)



# The interaction of radiation with matter.

Large number of available energy states, strongly absorbed.

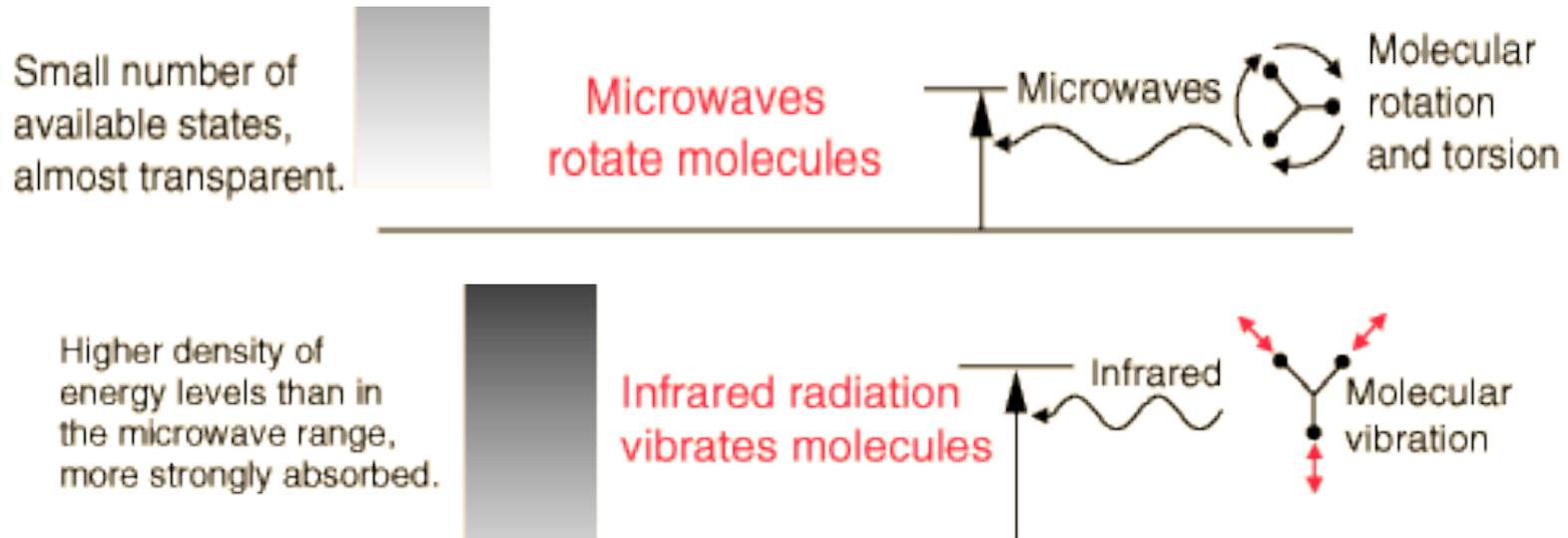
Small number of available states, almost transparent.





Type Of Radiation	Radiated By Objects At This Temperature	Typical Sources
Gamma-rays	more than $10^8$ <u>Kelvin</u> (K)	accretion disks around black holes
X-rays	$10^6$ - $10^8$ K	gas in clusters of <u>galaxies</u> ; <u>supernova</u> remnants; stellar <u>corona</u>
Ultraviolet	$10^4$ - $10^6$ K	supernova remnants; very hot <u>stars</u>
Visible	$10^3$ - $10^4$ K	planets, stars, some <u>satellites</u>
Infrared	$10$ - $10^3$ K	cool clouds of <u>dust</u> and gas; planets
Microwave	$1$ - $10$ K	cool clouds of gas, including those around newly formed stars; the <u>cosmic microwave background</u>
Radio	less than 1 K	radio emission produced by electrons moving in <u>magnetic fields</u>

# Microondas e IV



## IV

- Frequências:  $0.003 - 4 \times 10^{14}$  Hz
- Comprimentos de onda: 1mm 750 nm
- Energias quânticas:  $0.0012 - 1.65$  eV

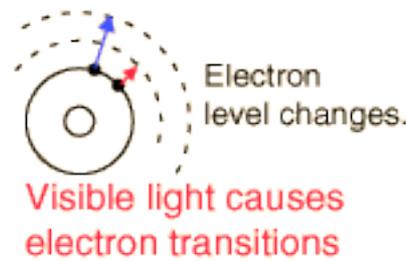
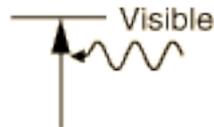
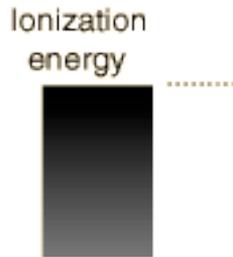
## Microondas

- Frequências: 1.6-30 GHz
- Comprimentos de onda: 187 - 10 mm
- Energias quânticas:  $0.66 \times 10^{-5} - 0.12 \times 10^{-3}$  eV



# Visível e UV

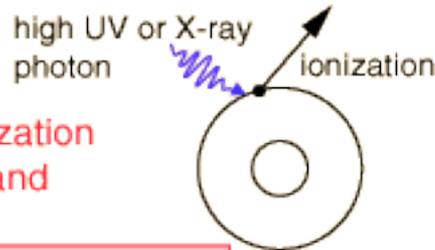
Large number of available energy states, strongly absorbed.



## Visível

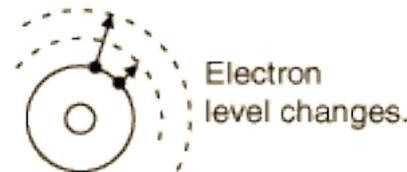
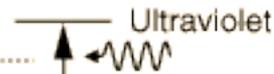
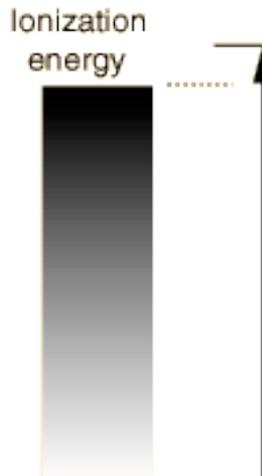
- Frequências:  $4 - 7,5 \times 10^{14}$  GHz
- Comprimentos de onda: 750 - 400 nm
- Energias quânticas: 1,65 - 3,1 eV

UV photons above the ionization energy can disrupt atoms and molecules.



Photoionization

Large number of available energy states, strongly absorbed.



UV photons below the ionization energy are strongly absorbed in producing electron transitions.

## UV

- Frequências:  $7,5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$  GHz
- Comprimentos de onda: 400 - 10 nm
- Energias quânticas: 3,1 - 124 eV

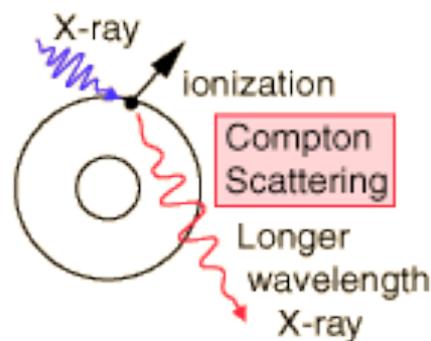
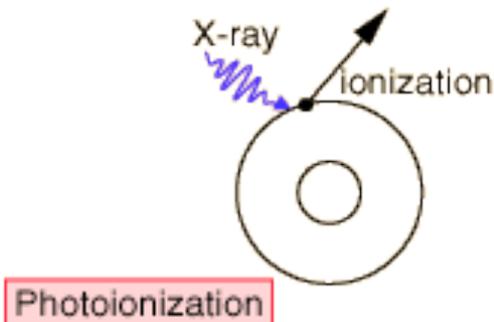
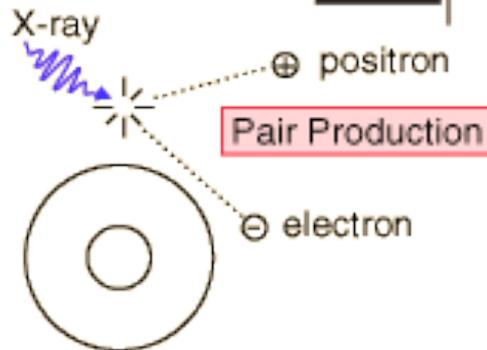
# Raios-X e Gama

## X-ray interactions

X-ray photon energies are far above the ionization energies of atoms.

X-rays ↑

Ionization energy

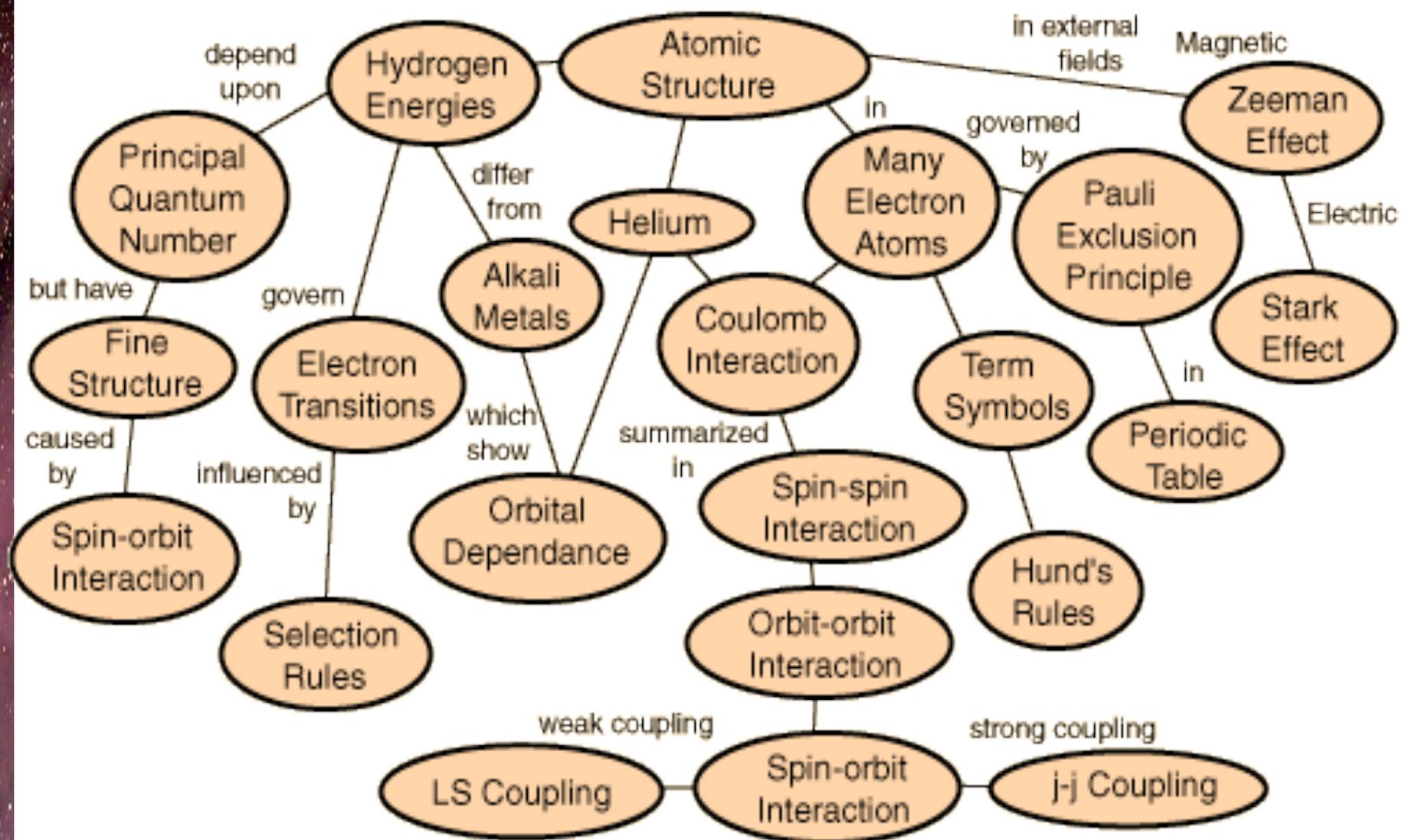


## Raios-X

- Frequências:  $3 \times 10^{16} - \sim 10^{20}$  Hz
- Comprimentos de onda: 10 nm - 1 pm
- Energias quânticas: 124 eV -  $\sim 1$  MeV

## Raios gama

- Frequências:  $\sim > 10^{20}$  Hz
- Comprimentos de onda:  $\sim < 1$  pm
- Energias quânticas:  $\sim > 1$  MeV

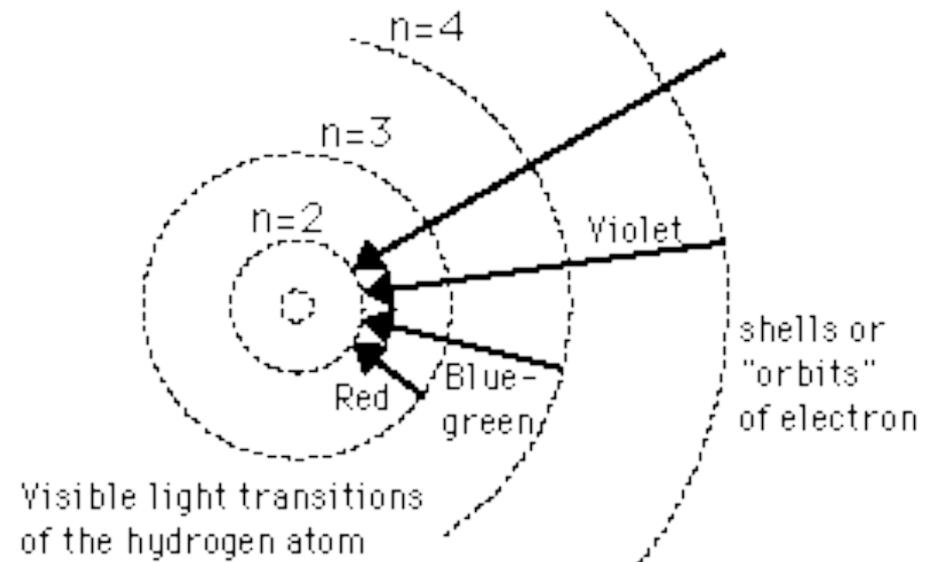
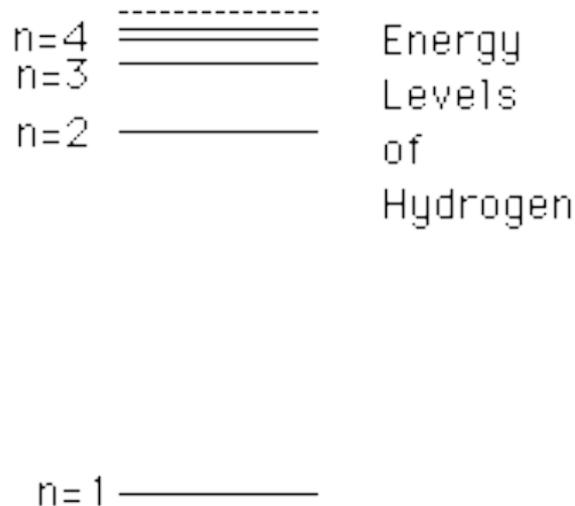


# Átomos e moléculas

- A relação entre níveis e subníveis de energia no átomo e as possibilidades de transições são a base da espectroscopia.
- Idéia básica das transições atômicas: séries de Balmer, Lyman, Paschen, Brackett e Pfund, baseadas no modelo de Bohr
- Idéia fundamental do modelo: transições atômicas são discretas e dadas por uma relação do tipo:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{A^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

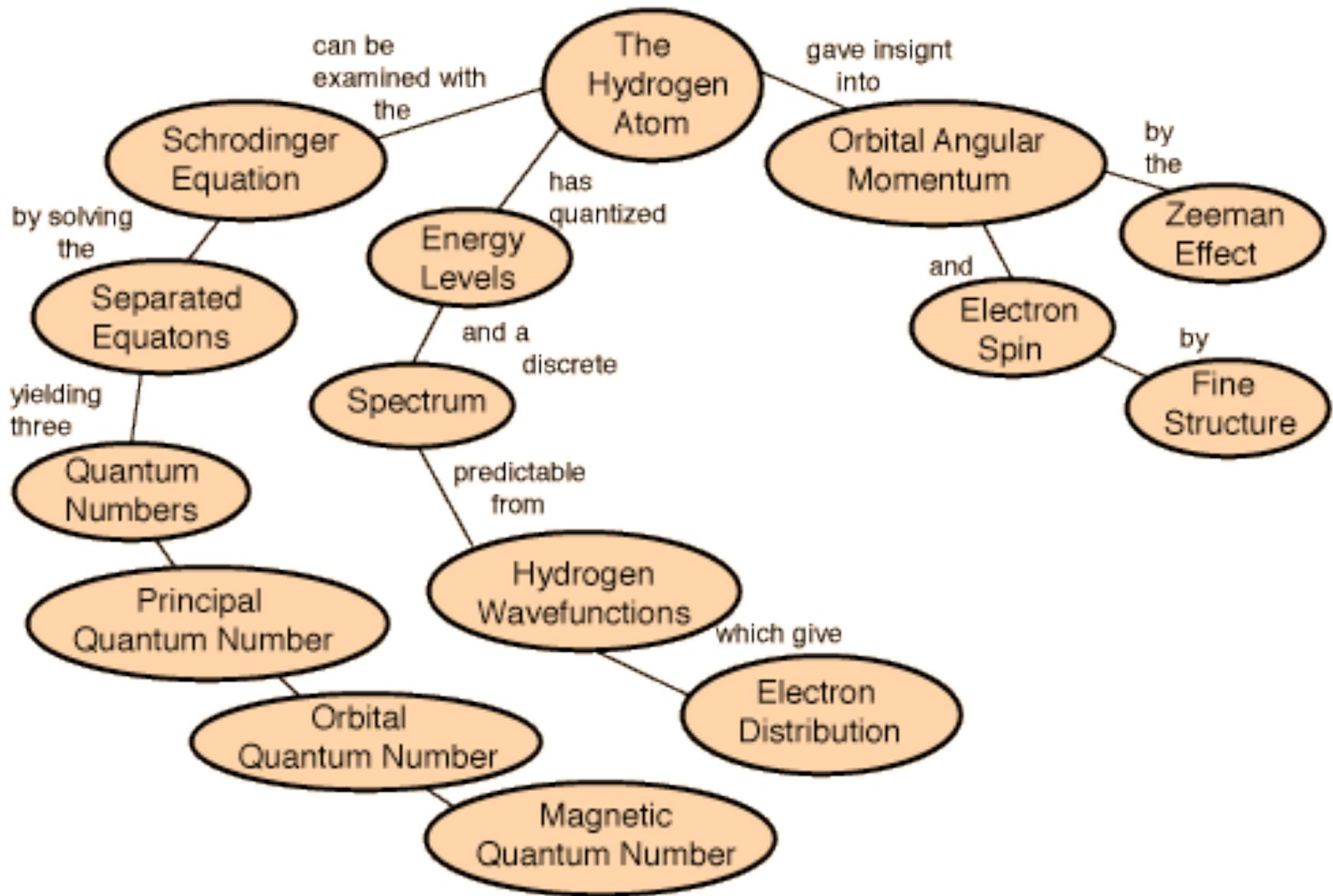
# O modelo de Bohr: níveis de energia quantizados



$$E = - \frac{Z^2 m e^4}{8 n^2 h^2 \epsilon_0^2} = - \frac{13.6 Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

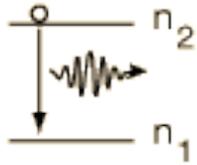
$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{Z \pi m e^2} = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

$$a_0 = 0.529 \text{ \AA} = \text{Bohr radius}$$



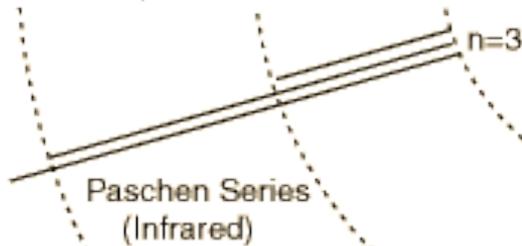
# O átomo de Hidrogênio

From Bohr model:



$$\Delta E = h\nu = 13.6 \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \text{ eV}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$



Lyman Series (Ultraviolet)

Balmer Series (Visible)

n=1

n=2

n=4

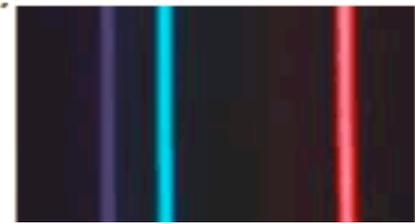
n=5

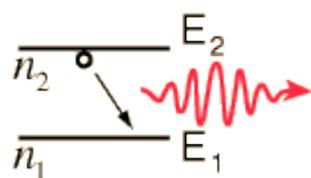
656.3 nm  
red

434.1 nm  
violet

410.2 nm  
violet

486.1 nm  
bluegreen





A downward transition involves emission of a photon of energy:

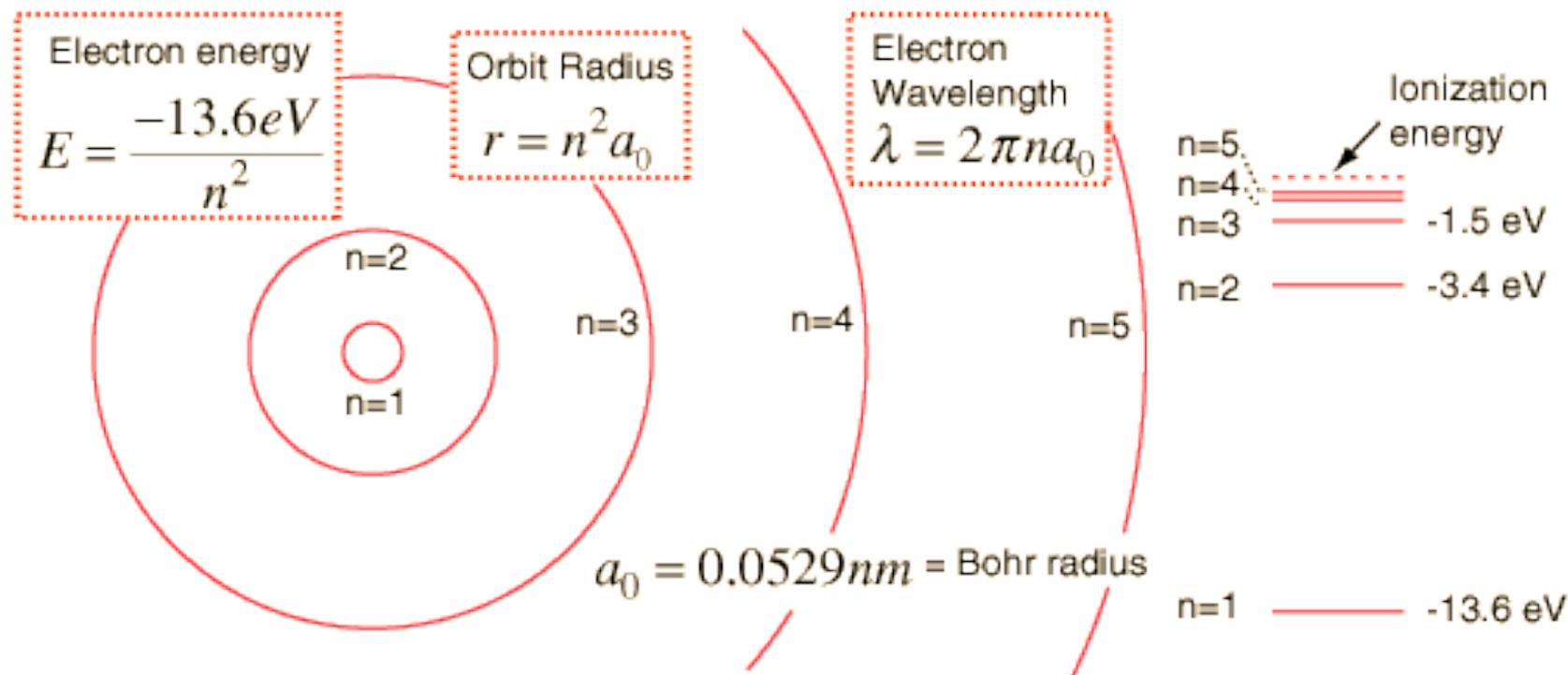
$$E_{\text{photon}} = h\nu = E_2 - E_1$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \text{ where } R_H = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \text{ is called the Rydberg constant.}$$

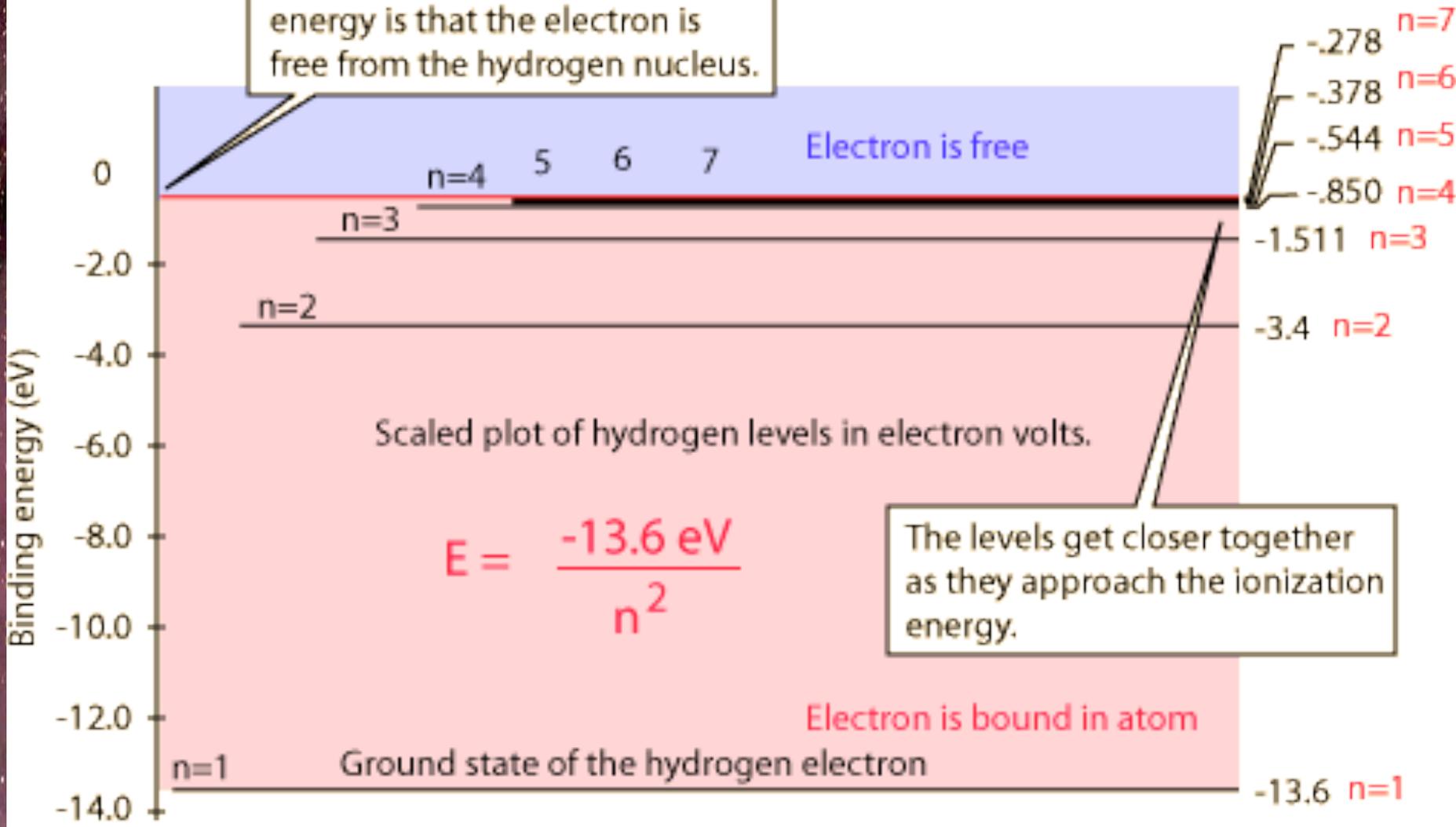
$$R_H = 1.0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

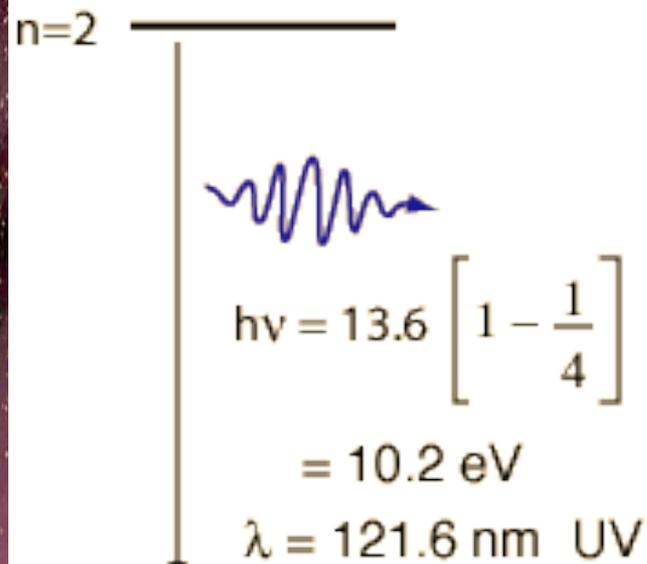
Given the expression for the energies of the hydrogen electron states:

$$h\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = -13.6 \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \text{ eV}$$



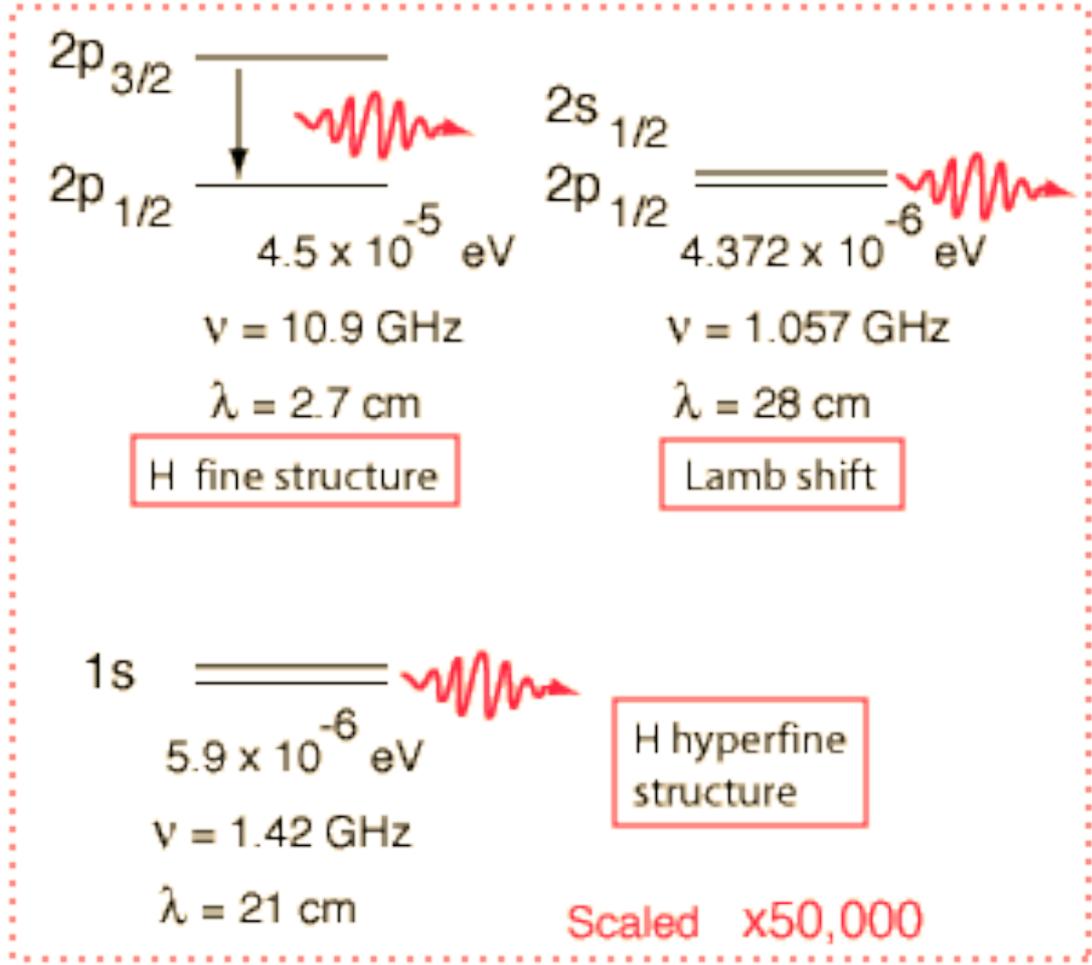
The significance of the zero in energy is that the electron is free from the hydrogen nucleus.





$$E = \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

Hydrogen Shrodinger (confirms Bohr model)



# A eq. de Schrödinger

Expressão geral 
$$H\Psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \right)\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

Com solução geral dada por: 
$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi_0(\vec{r})e^{-i(E/\hbar)t}$$

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

Substituindo a solução na expressão geral:

$$H\Psi_0(\vec{r}) = E\Psi_0(r)$$

Energia correspondente a um estado quântico específico, e dada pelo número quântico principal

# A eq. de Schrödinger - vários e<sup>-</sup>

Se levarmos em conta a interação entre os elétrons no potencial da equação:

$$V(\vec{r}) = \frac{Ze^2}{r} + \frac{e^2}{r}$$

Explicitando os vários termos, e desconsiderando efeitos relativísticos, nucleares e spin, temos:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + Ze^2 \sum_j \frac{1}{r_j} + e^2 \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi = E\Psi$$

Termo  
cinético

Termo  
potencial

Termo de auto-  
interação

# Alguns detalhes...

- Considerando estados de um único  $e^-$ , para um átomo com  $N$   $e^-$ , podemos usar a aproximação de um  $e^-$  se movendo sob o potencial do núcleo + potencial médio dos outros  $N-1$   $e^-$ .
- Se o potencial é tratado com simetria esférica, vale a aproximação de campo central, que permite:
  - Classificação de estados atômicos
  - Tratamento de correlações como perturbações
  - Consideração de  $e^-$  percebendo potenciais diferentes, como se fosse uma carga nuclear "blindada"

Próximo ao núcleo ( $r \rightarrow 0$ )

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \text{constante}$$

Distante do núcleo ( $r \rightarrow \infty$ )

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z - (N - 1)}{r}$$

# Aspectos interessantes do mov. sob um potencial central

- Se  $V(r)$  é invariante por rotação,  $[H, L_i] = 0$
- Autofunções e autovalores de  $H$  também o serão de  $L^2$  e  $L_z$
- A equação de autovalor de  $H$  será uma E.D. simples, dependendo somente de  $r$ .
- Ferramenta geral para descrever um sistema de 2 partículas, sempre que a dependência for somente da posição relativa.
- Extensão quase imediata para sistemas de 3 ou mais partículas

# Soluções convenientes, devido à comutação

Como  $H$ ,  $L^2$  e  $L_z$  comutam, podemos escolher uma base no espaço de estados  $\mathbf{r}$ , composta de autofunções comuns aos 3 observáveis. Impomos que  $\Psi(r, \theta, \phi)$  seja autofunção também de  $L^2$  e  $L_z$ . Da teoria de momento angular, vem que:

Essas soluções correspondem a valores fixos de  $l$ ,  $m$  e são produtos de  $\Psi$  e da solução utilizando os harmônicos esféricos

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

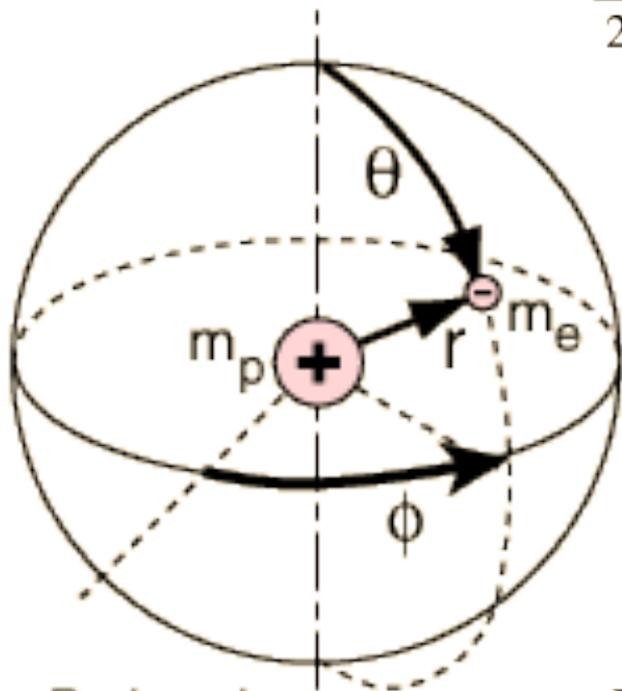
$$L^2\Psi(\mathbf{r}) = l(l+1)\hbar^2\Psi(\mathbf{r})$$

$$L_z\Psi(\mathbf{r}) = m\hbar\Psi(\mathbf{r})$$

# A eq. de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right]$$

$$-U(r)\Psi(r,\theta,\phi) = E \Psi(r,\theta,\phi)$$



Reduced mass  $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

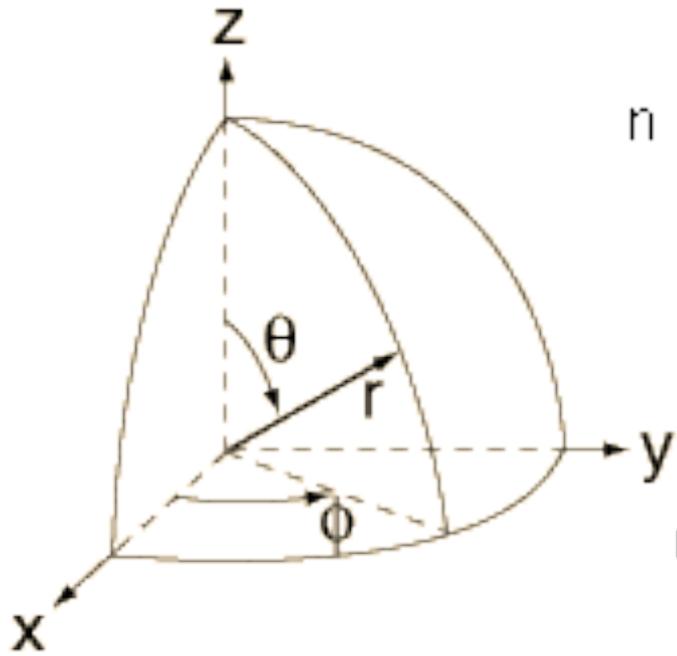
$n$  ← principal quantum number  
 $\ell$  ← orbital quantum number  
 $m_\ell$  ← magnetic quantum number

$R(r)$  → Solution exists if and only if ...  $n = 1, 2, 3 \dots$

$\Theta(\theta)$  → Solution exists if and only if ...  $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

$\Phi(\phi)$  → Solution exists if and only if ...  $m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, +\ell$

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$



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

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

$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \text{ or } 2l+1 \text{ values}$$

The three spherical coordinates are associated with the three spatial quantum numbers.

$$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \longrightarrow \uparrow \downarrow$$

# Solução da parte angular

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} R(r) Y(\theta, \phi)$$

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{\pm im\phi}$$

Harmônicos esféricos (ref., e.g., Cohen-Tannoudji, cap. 7)

Mas também precisamos da solução para a equação radial (outra ED de 2a. ordem)

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 R_{nl}}{dr^2} + [E - V(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}] R_{nl} = 0 \quad n=l+1, l+2, l+3\dots$$

No caso puramente Coulombiano, a solução é definida em termos dos polinômios associados de Laguerre

$$R(r)_{nl} = -\sqrt{\left\{ \frac{Z(n-l-1)!}{n^2[(l+1)!]^3} \right\}} e^{-\rho/2} \rho^{l+1} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$E_n = Z^2/2n^2, \quad \rho = 2Zr/n$$

A solução completa deve, ainda, incluir os estados de spin do  $e^-$ :  $m_s = \pm 1/2$  (descrição não relativística). As funções de onda correspondentes a esses dois estados são:

$$|1/2\rangle \equiv \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|-1/2\rangle \equiv \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

No caso puramente Coulombiano, a solução é definida em termos dos polinômios associados

$$R(r)_{nl} = -\sqrt{\frac{Z(n-l-1)!}{n^2[(l-1)!]}} r^{-1} L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

$$E_n = -Z^2/2n^2$$

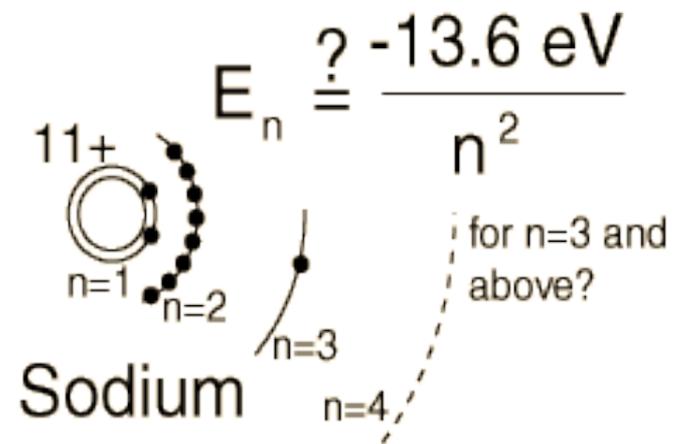
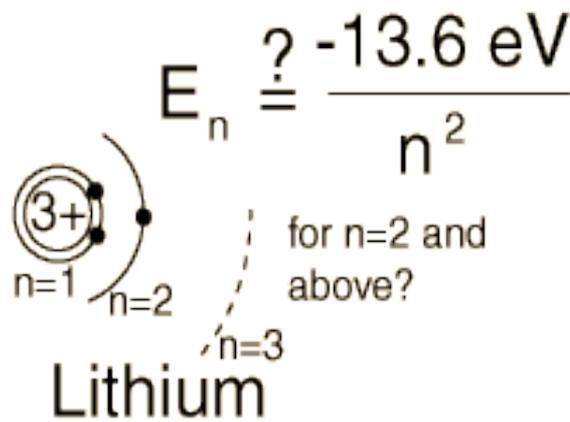
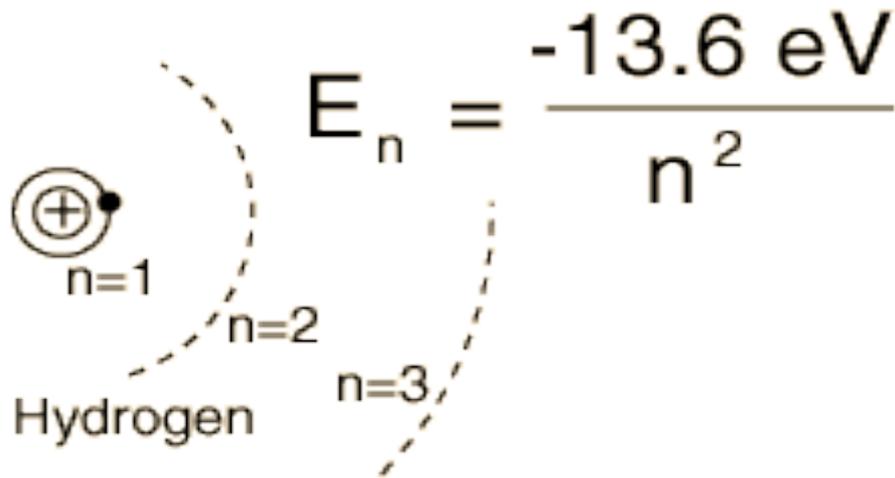
$\Psi(r, \theta, \phi)_{total} = \frac{1}{r} R(r) Y(\theta, \phi)_{ms}$

A solução completa, incluindo os estados de spin (não relativística). As funções antes a esses dois estados são:

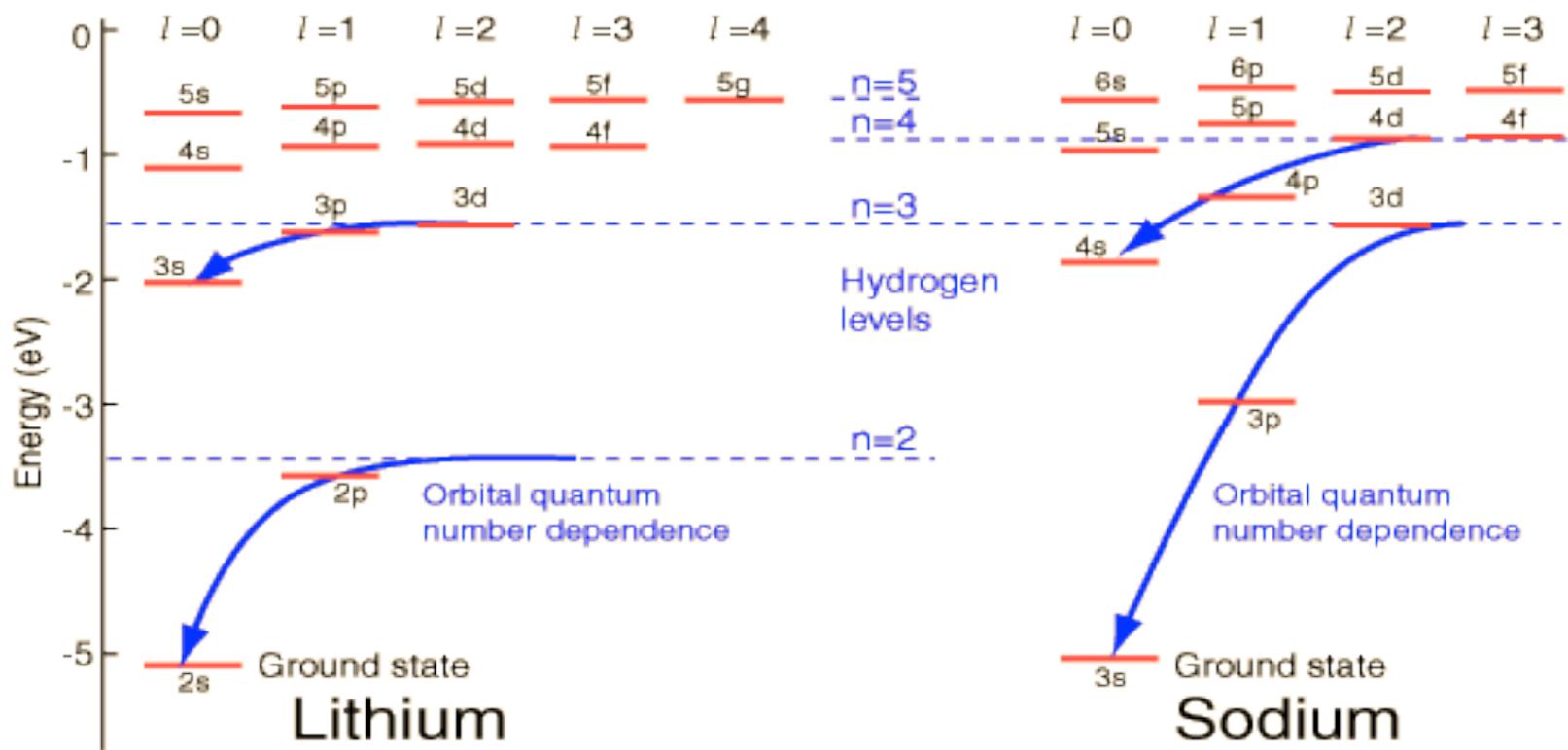
$$|1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|-1/2\rangle \equiv \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

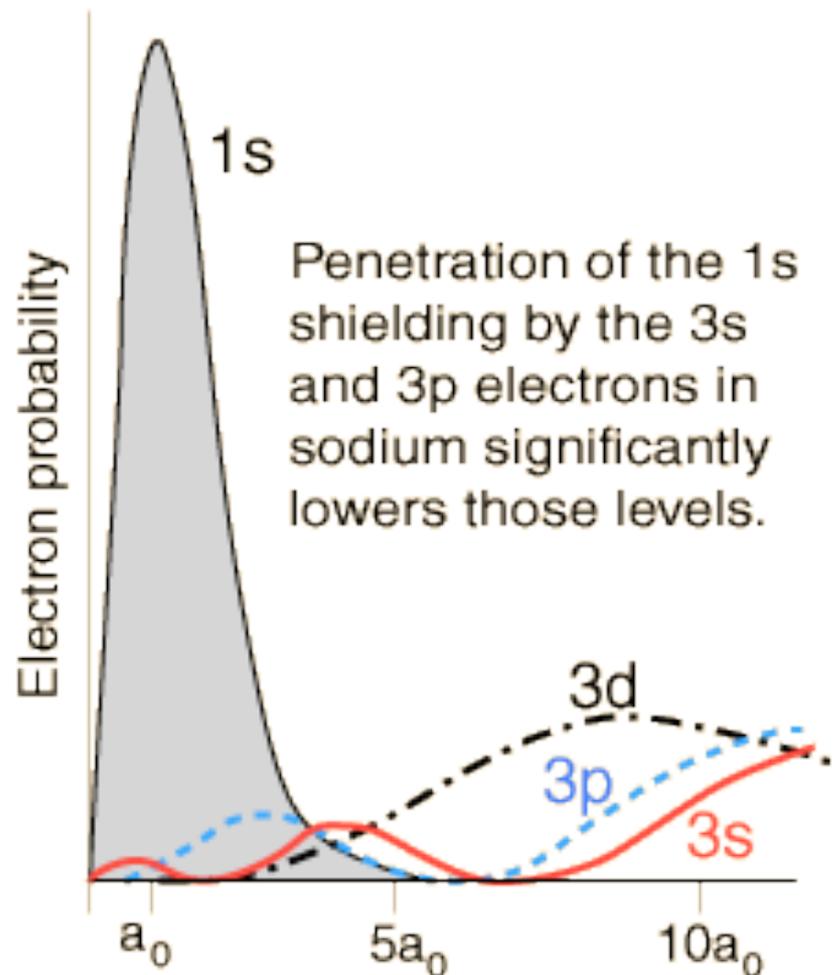
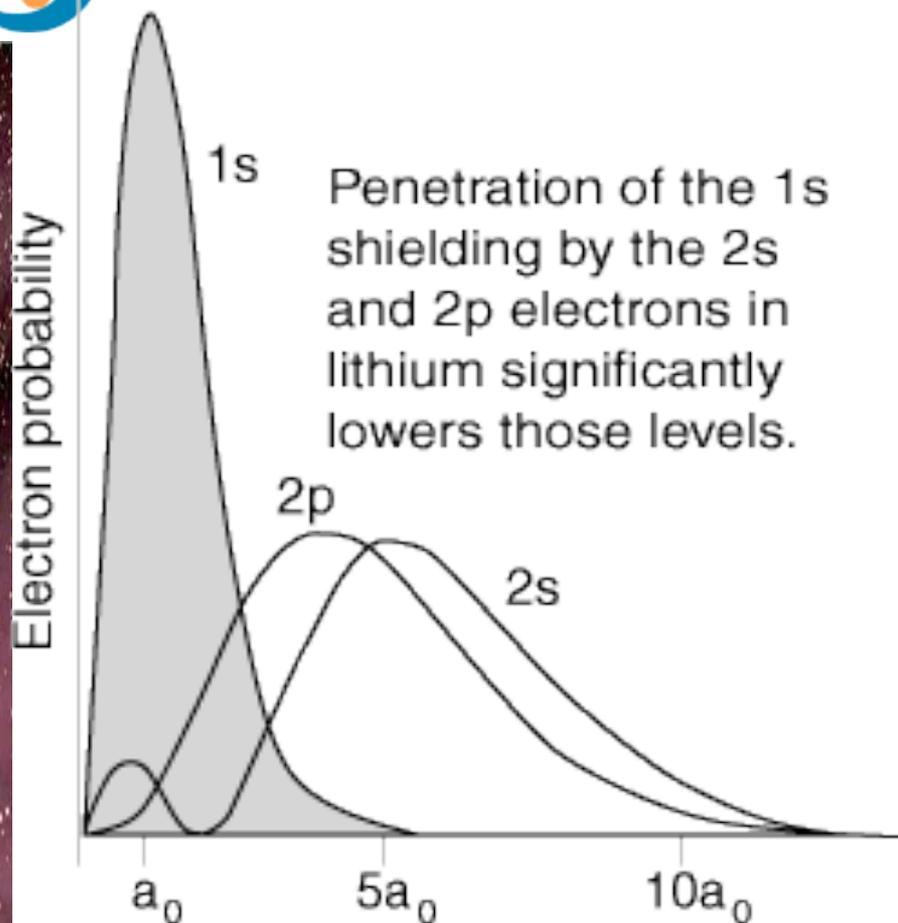
# Dependência entre energia do elétron e número quântico orbital $n$



# Dependência entre energia do elétron e número quântico orbital $n$



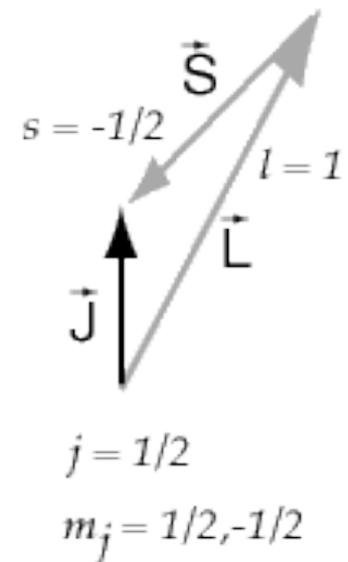
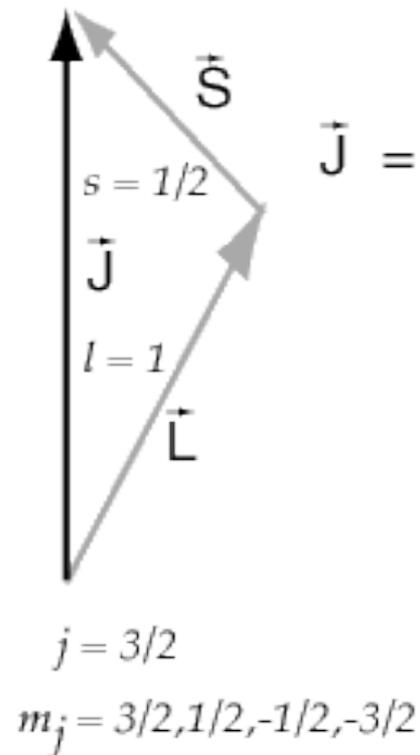
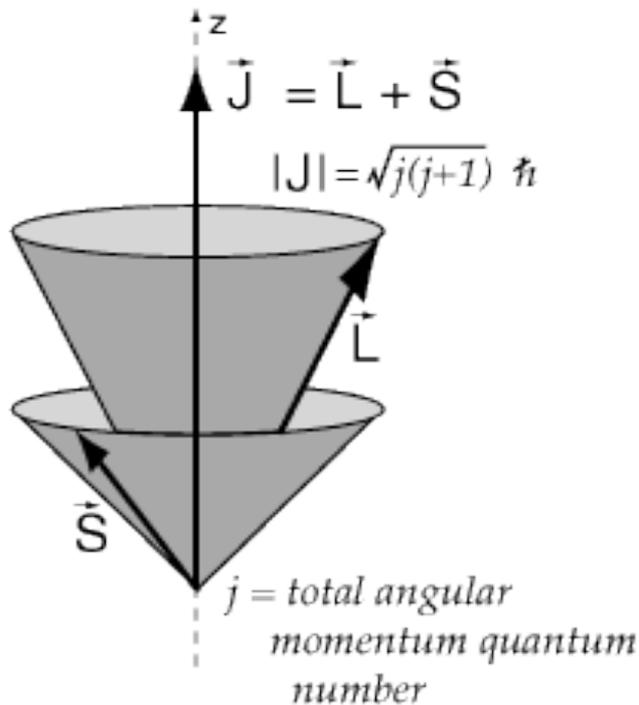
**Semelhança na estrutura orbital (somente um  $e^-$  na camada externa) sugere o uso da mesma expressão!**



A penetração do orbital 1s expõe os orbitais mais externos a uma influência maior do núcleo, tornando-os mais ligados e diminuindo seus níveis de energia associados. No caso do Li, o elétron 2s penetra mais no raio de Bohr e fica menos intenso que o 2p. A mesma coisa acontece com o Na, para o elétron do nível 3s.

# Acoplamento L-S

- Ocorre em átomos leves de vários elétrons
- momentos angulares orbitais se combinam em **L** (**L<sub>Total</sub>** é conservado)
- momentos angulares de spin se combinam em **S** (**S<sub>Total</sub>** é conservado)
- Momento angular total: **J=L+S**



# Acoplamento L-S

- Na aproximação de campo central, a informação contida na Hamiltoniana é degenerada (não inclui explicitamente  $m_l$  e  $m_s$ ).

- Podemos considerar  $H = H_0 + H_1$

Potencial de ordem 0 ( $n, l$ )

perturbação ( $m_l$  e  $m_s$ ,  
interação spin-órbita)

$$H_1 = \left[ -Ze^2 \sum_j \frac{1}{r} + e^2 \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] + H_{so} \equiv H_{es} + H_{so} + \dots$$

- **Interação eletrostática causa a subdivisão dos níveis de energia.**
- Correção de primeira ordem  $\equiv$  remoção da degenerescência! Combinação linear de autoestados que representem estados de **L e S**.

# Acoplamento L-S

- A origem da subdivisão causada pela interação eletrostática pode ser atribuída ao princípio de exclusão de Pauli e aos momentos angulares  $L$  e  $S$  (regras de Hund).
  - $S$  maior (elétrons com spin alinhado) tende a um nível de energia mais baixo: P. Pauli afasta  $e^-$  mais uns dos outros, diminuindo  $E_{es}$ .
  - Os estados de uma dada configuração com  $L$  maior (maior alinhamento dos  $e^-$  que definem o spin orbital) tende a um nível de energia mais baixo:  $e^-$  alinhados tendem a estar mais afastados, na média, do que quando estão orbitando em direções opostas.

# Acoplamento Spin-órbita

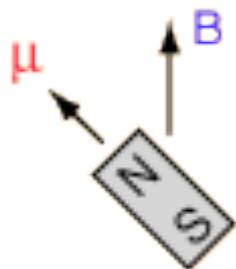
- Causa da 3a. Regra de Hund:
- Para átomos com menos da metade de um dado nível preenchido, o nível com o menor valor de  $J$  (momento angular total:  $L+S$ ) tende a um nível de energia mais baixo.
- Quando o nível está mais da metade cheio, vale o oposto (maior valor de  $L$  tende a um nível de energia mais baixo).
- Razão: o produto escalar  $S \cdot L$  é negativo se o spin e o momento angular orbital apontam em sentidos opostos.

# Regras de Hund

- O esquema de acoplamento LS exige algumas correções para um nível de um dado número quântico principal, conhecidas como "Regras de Hund":
  - Quanto maior  $S$  (spin total do  $e^-$ ), mais baixa a energia. As divisões ocorrem por causa da força de troca entre  $e^-$  e núcleo
  - Quanto maior  $L$  (momento orbital total do  $e^-$ ), menor a energia da divisão por troca. Isso é consequência do fato que, para momentos orbitais grandes, os  $e^-$  e o núcleo ficam afastados de forma mais eficiente, aumentando assim a força de troca.
  - Quanto maior  $J$ , maior a energia associada à quebra spin-órbita. Isso é verdadeiro para camadas eletrônicas que estão menos que "meio cheias" (menos que a metade). Para camadas mais cheias que a metade, o oposto é verdadeiro .

# Acoplamento Spin-órbita

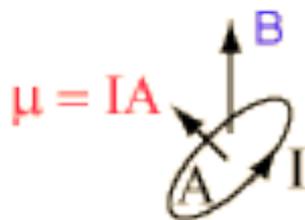
- O acoplamento surge devido à interação entre o spin do elétron e o campo magnético produzido pelo movimento orbital do elétron em torno do núcleo.



The interaction energy if of the form

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

like a magnet in an applied magnetic field.



$$f(r) \vec{S} \cdot \vec{L}$$

Spin angular momentum

Orbital angular momentum

$$E = \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

From electron spin

From orbital motion

# Acoplamento Spin-órbita

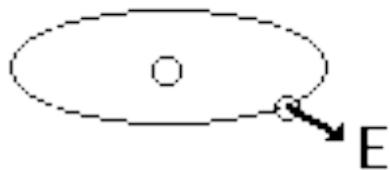
- Campo magnético do elétron devido ao movimento orbital

$$B = \frac{\mu_0 Z e v}{4\pi r^2}$$

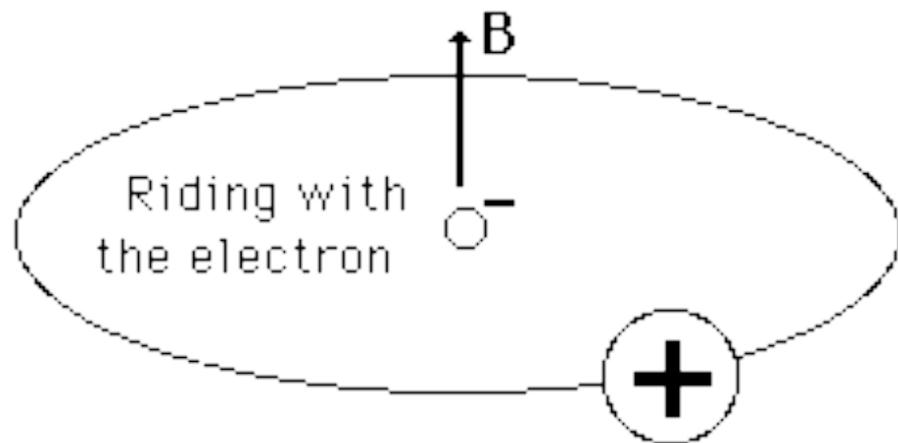
- Considerando uma órbita circular, expressamos esse movimento em termos do momento angular orbital

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 Z e \vec{L}}{4m_e \pi r^3}$$

# Acoplamento Spin-órbita



In the lab frame, the electron sees an electric field from the nucleus, but if you ride with the electron, you see a magnetic field caused by the relative motion of the nucleus.

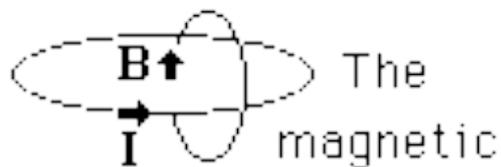


The effective current from the motion of a nucleus in a circular orbit is

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{Zev}{2\pi r}$$

The effective magnetic field at the electron is then

$$B = \frac{\mu_0 Zev}{4\pi r^2}$$



The magnetic field at the center of a circular current loop is

$$B = \frac{\mu_0 I}{2r}$$

# Acoplamento J-J

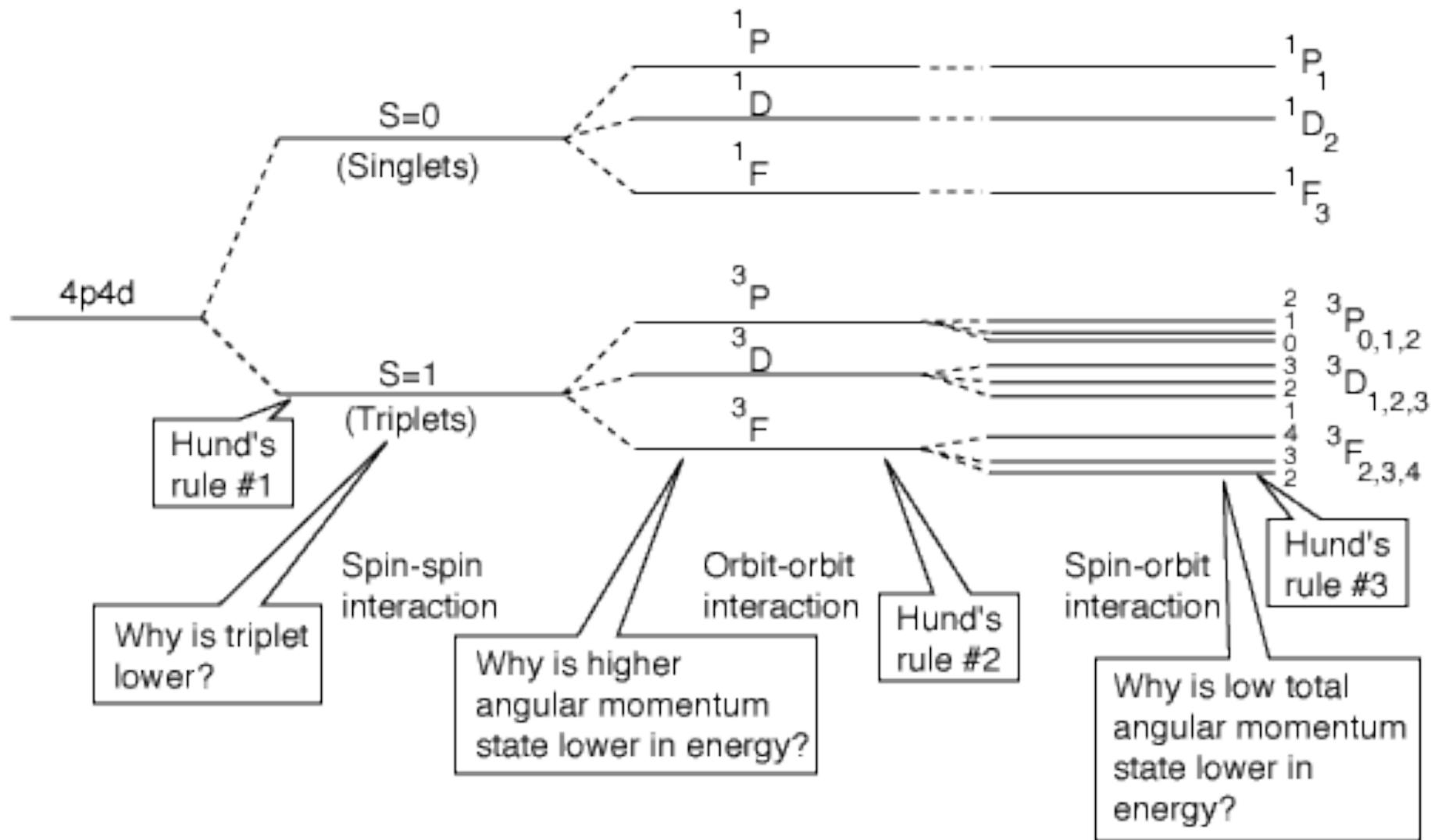
- Em elétrons mais pesados, com maior carga nuclear, o acoplamento spin-órbita é tão importante quanto as interações entre spins individuais ou momentos angulares orbitais individuais.
- Nesses casos, spins e momentos angulares orbitais se acoplam para formar um momento angular total para cada elétron.

$$J_1 = L_1 + S_1$$

$$J_2 = L_2 + S_2$$

.....

$$J = \sum J_i$$



**Table 9.1**  
*Neutral atoms*

Atom	K		L		M		N		O	Ground level	Atom	K		L		M		N		O	Ground level	
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d			5s	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d		7s
H	1	1								$^2S_{1/2}$	Ag	47									$^2S_{1/2}$	
He	2	2								$^1S_0$	Cd	48										$^1S_0$
Li	3	2	1							$^2S_{1/2}$	In	49			2	1						$^2P_{1/2}^0$
Be	4	2	2							$^1S_0$	Sn	50			2	2						$^3P_0$
B	5	2	2	1						$^2P_{1/2}^0$	Sb	51			2	3						$^4S_{1/2}^0$
C	6	2	2	2						$^3P_0$	Tl	52			2	4						$^3P_2$
N	7	2	2	3						$^4S_{1/2}^0$	I	53			2	5						$^2P_{1/2}^0$
O	8	2	2	4						$^3P_1$	Xe	54			2	6						$^1S_0$
F	9	2	2	5						$^2P_{1/2}^0$	Cs	55			2	6			1			$^2S_{1/2}$
Ne	10	2	2	6						$^1S_0$	Ba	56			8				2			$^1S_0$
Na	11	2	2	6	1					$^2S_{1/2}$	La	57					1		2			$^2D_{1/2}$
Mg	12			2						$^1S_0$	Ce	58			1	2	6	1	2			$^1G_4^0$
Al	13			2	1					$^2P_{1/2}^0$	Pr	59			3				2			$^4I_{1/2}^0$
Si	14		10	2	2					$^3P_0$	Nd	60			4				2			$^6I_4$
P	15			2	3					$^4S_{1/2}^0$	Pm	61			5				2			$^6H_{21/2}^0$
S	16	Ne core		2	4					$^3P_2$	Sm	62			6				2			$^7F_0$
Cl	17			2	5					$^2P_{1/2}^0$	Eu	63			7				2			$^8S_{3/2}^0$
Ar	18			2	6					$^1S_0$	Gd	64			7	8	1		2			$^8D_2$
K	19	2	2	6	2	6	1			$^2S_{1/2}$	Tb	65			9				2			$^8H_{7/2}^0$
Ca	20						2			$^1S_0$	Dy	66			10				2			$^6I_2$



# Configuração das camadas externas de núcleos neutros

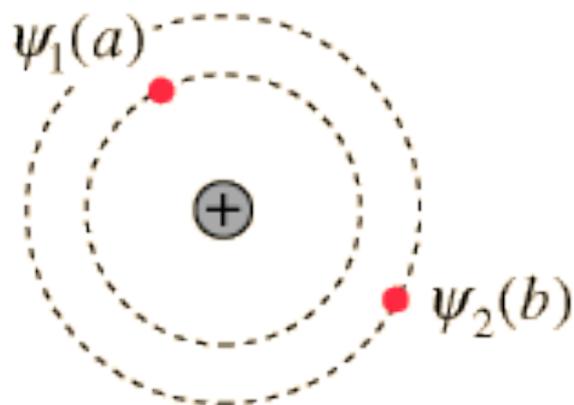
Sc 21		1	2	${}^2D_{11}$	Ho 67	11	2	${}^4I_{71}$
Ti 22		2	2	${}^3F_2$	Er 68	12	2	${}^3H_6$
V 23	18	3	2	${}^4F_{11}$	Tm 69	13	2	${}^2F_{31}$
Cr 24		5	1	${}^7S_3$	Yb 70	14	2	${}^1S_0$
Mn 25	A core	5	2	${}^6S_{21}$	Lu 71	14	1	${}^2D_{11}$
Fe 26		6	2	${}^5D_4$	Hf 72	14	2	${}^3F_2$
Co 27		7	2	${}^4F_{41}$	Ta 73		3	${}^4F_{11}$
Ni 28		8	2	${}^3F_4$	W 74		4	${}^5D_0$
Cu 29	2 2 6 2 6 10	1		${}^2S_1$	Re 75	46+22	5	${}^6S_{21}$
Zn 30		2		${}^1S_0$	Os 76		6	${}^5D_4$
Ga 31		2	1	${}^2P_{11}^0$	Ir 77		7	${}^4F_{11}$
Ge 32	28	2	2	${}^3P_0$	Pt 78		9	${}^3D_3$
As 33		2	3	${}^4S_{11}^0$	Au 79	14 2 6 10	1	${}^2S_1$
Se 34		2	4	${}^3P_2$	Hg 80		2	${}^1S_0$
Br 35		2	5	${}^2P_{11}^0$	Tl 81		2	${}^2P_{11}^0$
Kr 36		2	6	${}^1S_0$	Pb 82	46+32	2	${}^3P_0$
Rb 37	2 2 6 2 6 10 2 6	1		${}^2S_1$	Bi 83		2	${}^4S_{11}^0$
Sr 38		2		${}^1S_0$	Po 84		2	${}^3P_2$
Y 39			1	${}^2D_{11}$	At 85		2	${}^2P_{11}^0$
Zr 40		2	2	${}^3F_2$	Rn 86		2	${}^1S_0$
Nb 41	36	4	1	${}^5D_1$	Fr 87	14 2 6 10	2	${}^2S_1$
Mo 42		5	1	${}^7S_3$	Ra 88		2	${}^1S_0$
Tc 43	Kr core	5	2	${}^6S_{21}$	Ac 89	46+32	1	${}^2D_{11}$
Ru 44		7	1	${}^5F_5$	Th 90		2	${}^3F_2$
Rh 45		8	1	${}^4F_{41}$	Pa 91		2	${}^4K_{61}$
Pd 46		10		${}^1S_0$	U 92		3	${}^6L_{91}$

# Princípio da Exclusão de Pauli

Dois elétrons não podem ter os mesmos números quânticos (caso geral para partículas de spin semi-inteiro: FÉRMIONS)

Suponhamos 2 e<sup>-</sup> em dois estados a e b. A função de onda para eles é:

**Incompatíveis!!! e<sup>-</sup> são indistinguíveis**



For fermions the negative sign must be used, so that the wavefunction goes to identically zero if the states a and b are identical.

Probability amplitude that electron 1 is in state "a".

Probability amplitude that electron 2 is in state "b".

$$\psi = \psi_1(a)\psi_2(b)$$

Probability amplitude that electron 1 is in state "a" AND electron 2 is in state "b".

# Princípio da Exclusão de Pauli

- A função de onda para um subnível ocupado por **DOIS** elétrons tem que obedecer o princípio de Pauli, ou seja, a incompatibilidade anterior é resolvida por uma combinação linear entre as funções de onda de ambos os elétrons, uma vez que é impossível distingui-los.

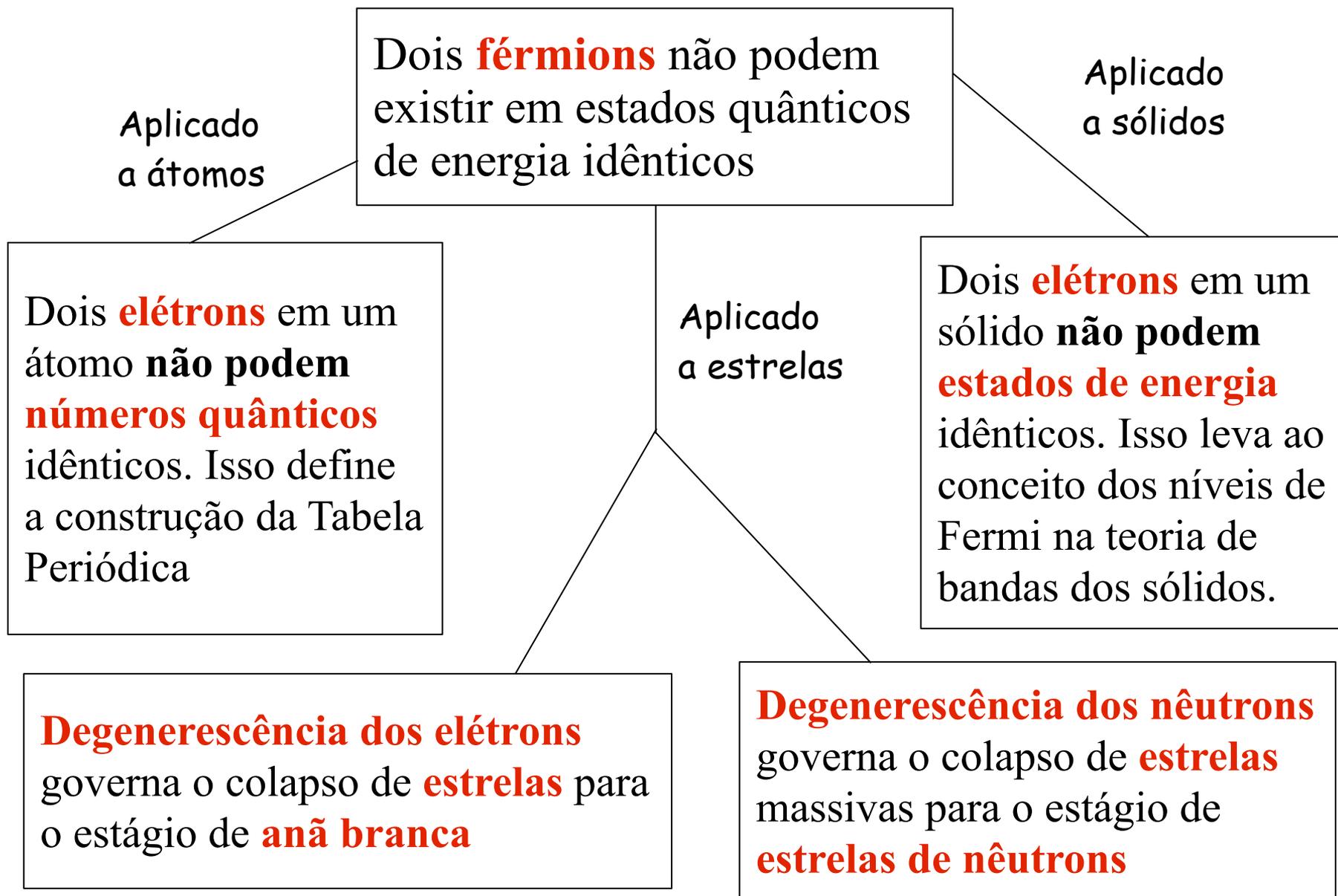
$$\psi = \psi_1(a)\psi_2(b) \pm \psi_1(b)\psi_2(a)$$

Required for bosons.

Required for fermions.

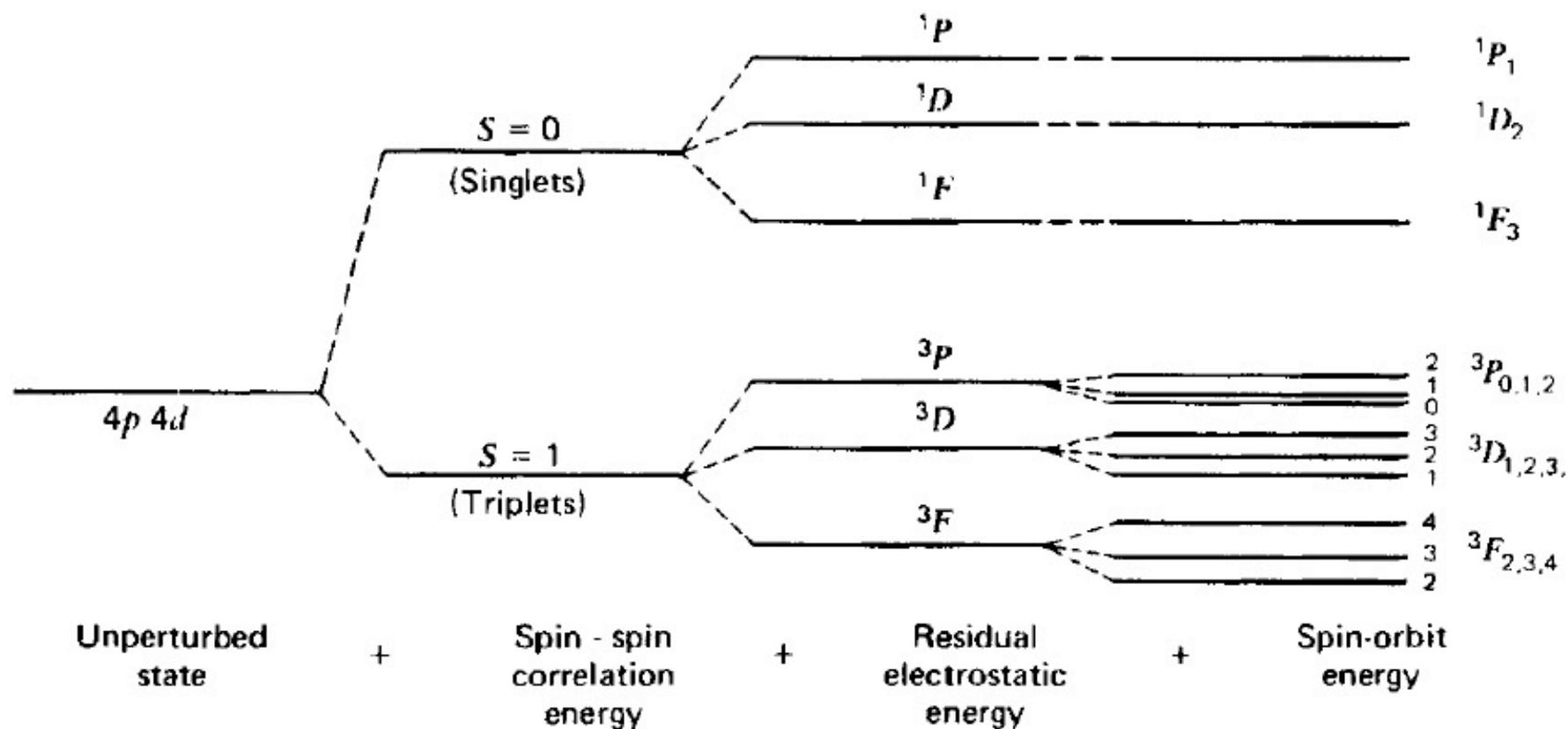
Probability amplitude that both states "a" and "b" are occupied by electrons 1 and 2 in either order.

# Algumas aplicações do P. Pauli



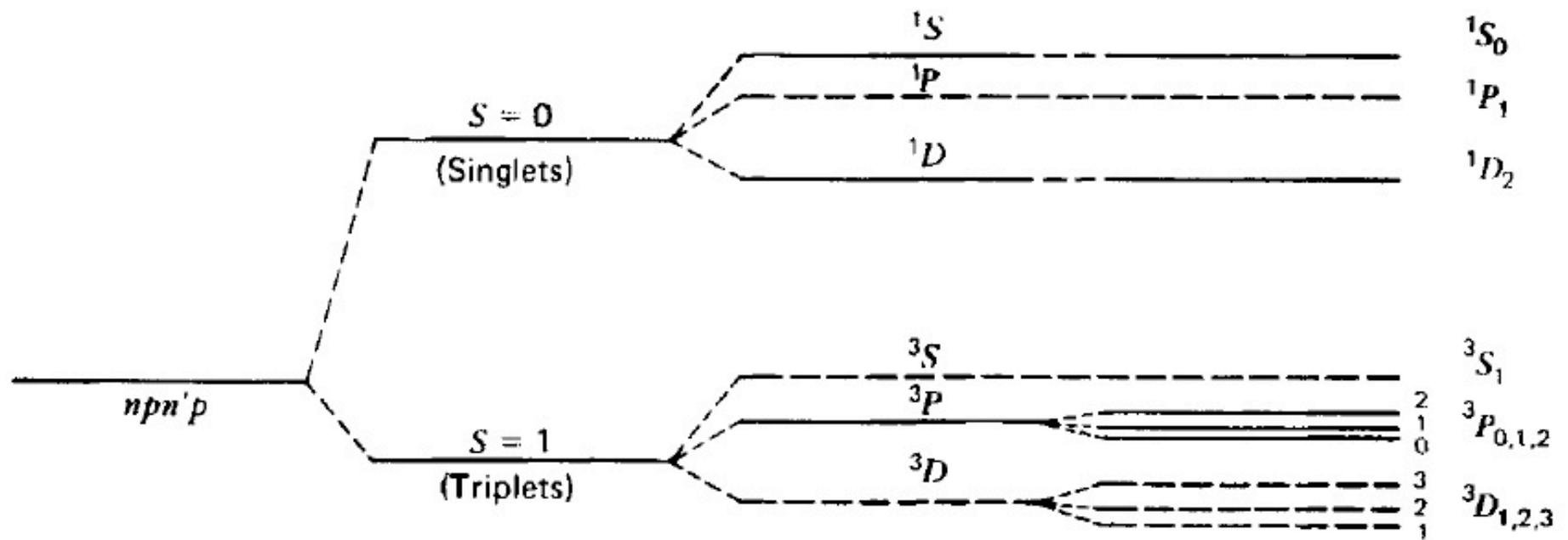
# Quebra de níveis e perturbações

- Como calcular os termos espectroscópicos de uma dada configuração para estados de uma única partícula?
- Listamos os valores possíveis de  $m_l$  e  $m_s$  para elétrons acima dos níveis de energia fechados e vemos como construir  $L$  e  $S$  para eles, obedecendo a indistinguibilidade e o princípio de Pauli.
- Separar elétrons equivalentes (mesmos  $n$  e  $l$ ) de não equivalentes ( $n$  e  $l$  diferentes, mas mesmos  $m_l$  e  $m_s$ ).



(a)

**Figure 9.2a** Schematic diagram illustrating the terms of energy levels generated by a  $4p4d$  configuration in  $L$ - $S$  coupling.

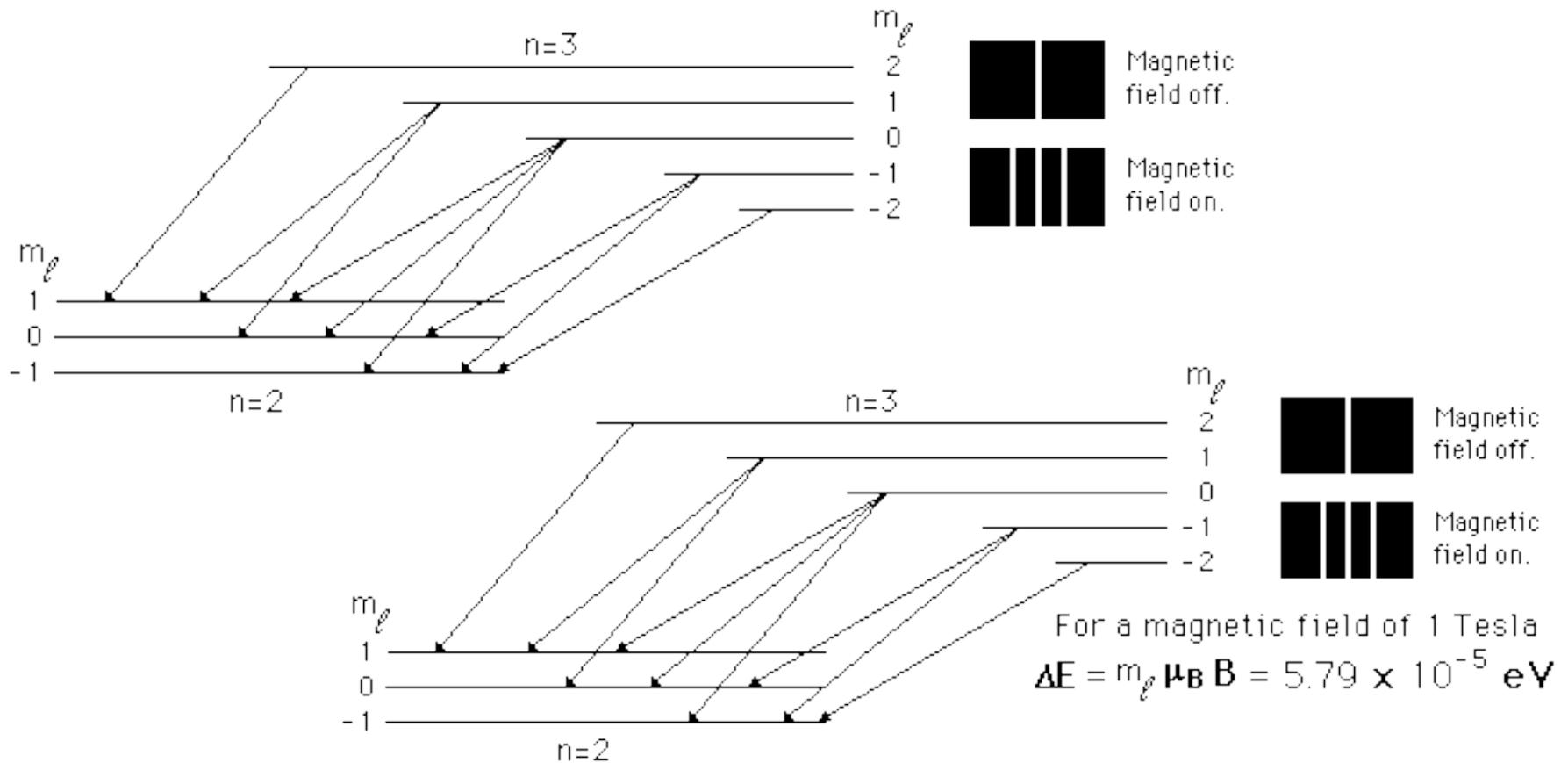


(b)

**Figure 9.2b** Same as a, but for two  $p$  electrons. Dashed levels are absent from the multiplet if the electrons are equivalent ( $n = n'$ ). (Taken from Leighton, R., 1959, *Principles of Modern Physics*, McGraw-Hill, New York.)

# Efeito Zeeman

- Quebra dos subníveis devido ao acoplamento de um campo magnético externo com o momento angular orbital do  $e^-$ . Na ausência de  $\mathbf{B}$ , os níveis de energia dependem somente do números quântico principal (emissão em um único  $\lambda$ )



# Efeito Zeeman

$$U(\theta) = -\mu \cdot B$$

$$\mu_{\text{orbital}} = \frac{-e}{2m_e} L$$

$$U = \frac{e}{2m} L_z B = m_\ell \frac{e\hbar}{2m} B$$

O deslocamento dos níveis de energia é conhecido como efeito Zeeman

$$\Delta E = m_\ell \frac{e\hbar}{2m} B = m_\ell \mu_B B \quad \mu_B = \text{Bohr magneton}$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2740154 \times 10^{-24} \text{ J / T} = 5.788382 \times 10^{-5} \text{ eV / T}$$

$$\Delta E = \frac{e}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = g_L \mu_B m_j B \quad \text{Magnetic interaction energy} \quad \mu_{\text{spin}} = -g \frac{e}{2m} \vec{S}$$

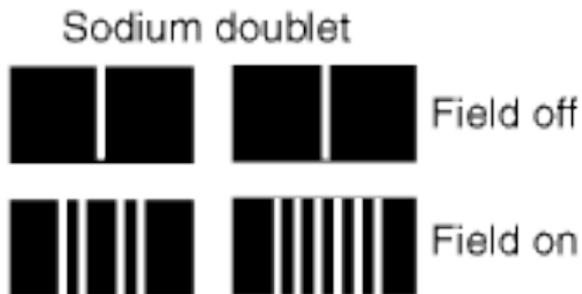
# Efeito Zeeman "anômalo"

Efeito normal:



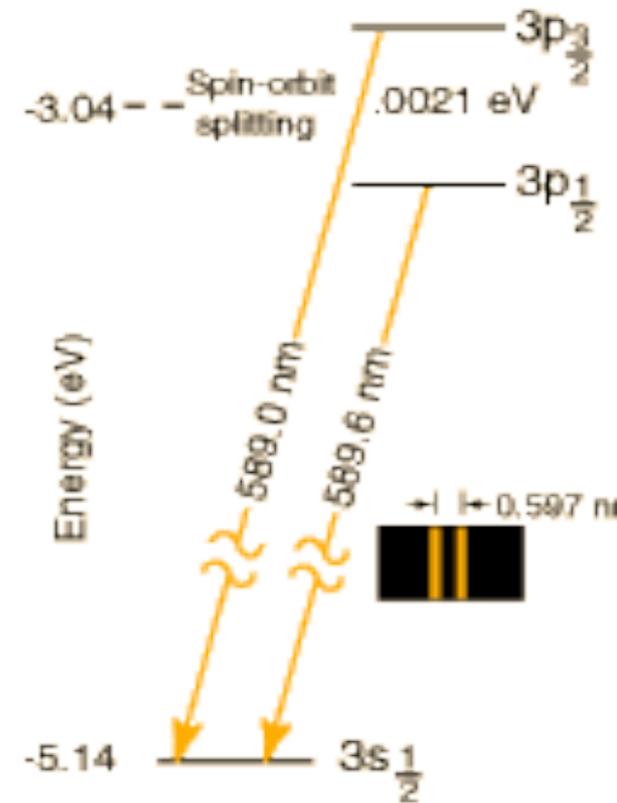
$$\Delta E = m_\ell \frac{e\hbar}{2m} B = m_\ell \mu_B B \quad \mu_B = \text{Bohr magneton}$$

Efeito anômalo: o efeito do spin do elétron aumenta a divisão dos níveis de energia e corrige o valor do momento angular total do átomo, criando um quadro coerente para os demais multipletos.



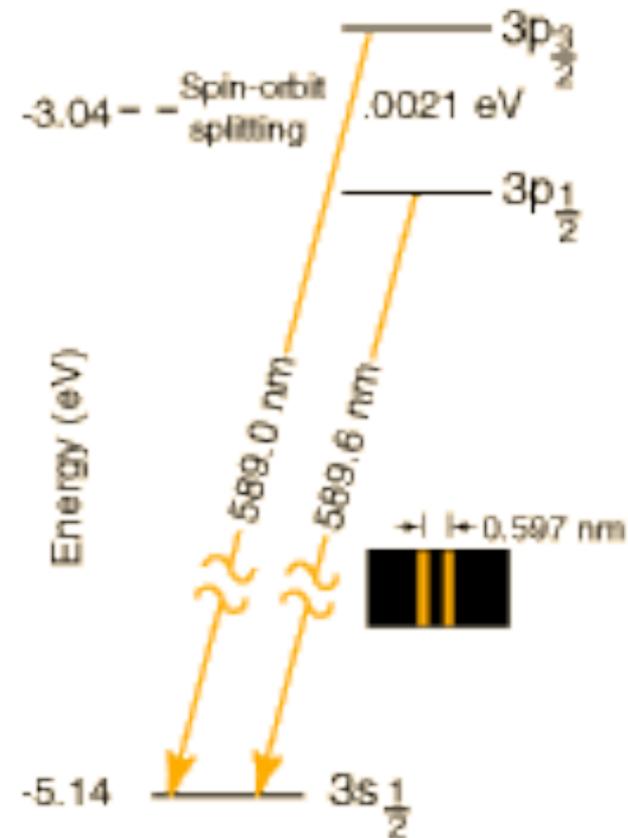
# Átomos complexos (sistemas de muitos elétrons)

- Partimos de um conjunto de estados para uma única partícula, especificado pelos 4 números quânticos:  $n, l, m, m_s$
- No caso de  $n$  partículas, temos:  $u_a(1)u_b(2)...u_k(n)$
- As funções  $u$  são os orbitais com parte espacial  $\Psi_{nlm}$  multiplicados pelo valor do spin do  $e^-$ .
- Pelo princípio da exclusão de Pauli, dois  $e^-$  não podem ocupar os mesmos orbitais.
- Para  $e^-$  (férmions), as funções de onda são anti-simétricas



# Átomos complexos (sistemas de muitos elétrons)

- Mais possibilidades de combinação de órbitas
  - ⇒ Número de transições muito maior
  - ⇒ maior número de linhas espectrais
- Níveis eletrônicos completos fazem com que o elétron do subnível seguinte seja o responsável pelo espectro do elemento.
- As linhas D do Na, presentes no espectro de Fraunhofer do Sol, são muito semelhantes ao espectro da série de Lyman.
- O dubleto (divisão) na linha do Na deve-se ao acoplamento do momento magnético do spin do  $e^-$  com o momento magnético do  $e^-$  em torno do núcleo. Spins alinhados geram uma energia maior, daí o dubleto.

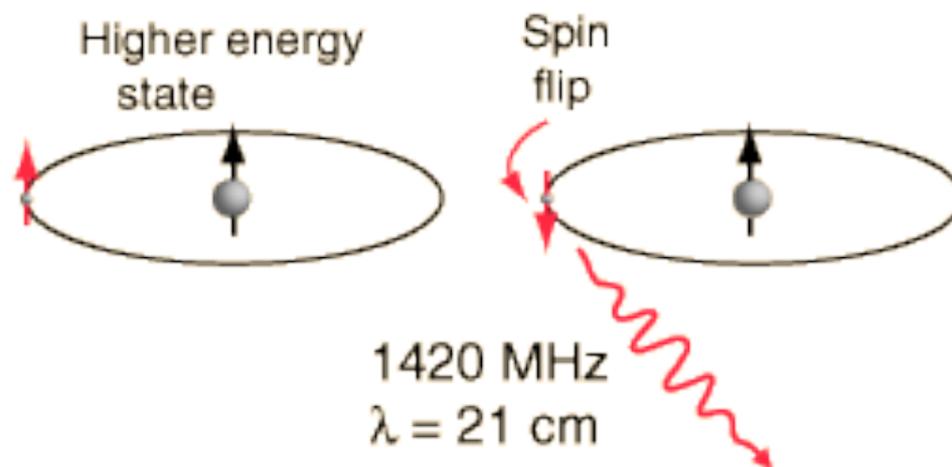


# Átomos complexos

- Essa divisão acontece para todos os átomos para os estados excitados, mas não afeta o estado fundamental.
- Acoplamentos:
  - Momento angular orbital do  $e^-$  + spin  $e^-$  ( $L+S$ )
  - Spin do núcleo + spin  $e^-$  ( $S_N+S$ )
- Duas formas de identificação do spin do  $e^-$ 
  - Quebra das linhas devido ao acoplamento  $L+S$  (óptico), razoavelmente intenso
  - Inversão da direção do spin (rádio), muito fraco

# Átomos complexos

- No caso do H, existe ainda o acoplamento entre o spin do núcleo e o spin do  $e^-$ , o que causa a divisão da linha de emissão do H no estado fundamental (estrutura hiperfina, vista anteriormente).
- A diferença de energia causada pelos dois estados de spin do  $e^-$  é tal que, quando a inversão da orientação do spin do  $e^-$  ocorre, há a emissão de um fóton de  $\lambda = 21,1$  cm



# Átomos ionizados

- Espectros de átomos neutros e ionizados tem assinaturas completamente diferentes.
- Possibilidade de confusão dos espectros (HI e HeII) devido a semelhança no movimento eletrônico.
- $E_{\text{órbita}}$  depende de  $n$  e de  $Q^2$ .
- Cada série espectral do H tem uma correspondência no He, com a diferença  $\lambda_{\text{He}} = \lambda_{\text{H}}/4$ .
- O espectro de um átomo ionizado é qualitativamente similar ao de um átomo neutro com o mesmo número de elétrons, mas com as linhas deslocadas para o UV.

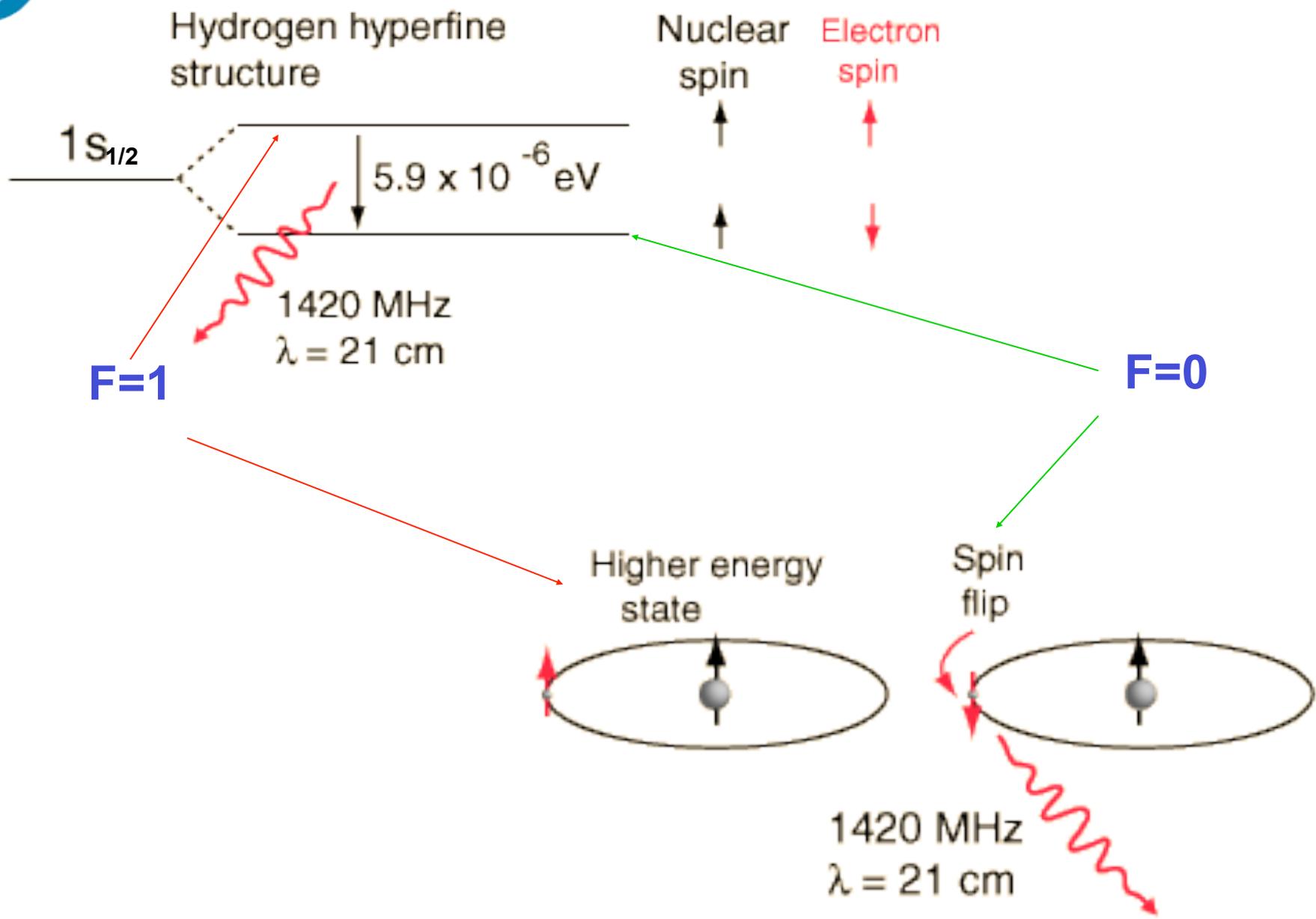
# Estrutura hiperfina do átomo de H

## Distribuição térmica dos níveis de energia

# A estrutura hiperfina do espectro atômico

- Causada pela interação magnética entre o momento angular do núcleo e o momento angular eletrônico do átomo.
- Expresso pela interação  $F = I + J$ 
  - $I$  é o momento angular do núcleo e  $J$  é o momento angular total do átomo

- **Efeito de isótopos:** diferentes espécies atômicas geram diferentes espectros (núcleo de carga  $Z$  + massa dos nêutrons). Só ocorre entre isótopos
- **Inversão do estado de spin do  $e^-$ :** quebra do subnível  $s$  em outros dois níveis, causado pela inversão do estado de spin do  $e^-$ . Ocorre em um único átomo e pode ser percebido por transições atômicas específicas, tais que a orientação de  $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$  muda, relativamente a  $\mathbf{I}$ .
- **Caso especial: Hidrogênio atômico neutro.** A diferença de energia entre os estados  $F=0$  e  $F=1$  corresponde a uma frequência de 1420 MHz ( $\lambda=21,1$  cm). Essas transições são extremamente raras para um dado átomo, mas conseguem ser vistas devido à enorme abundância do Hidrogênio neutro no meio interestelar.



# Modificações na Hamiltoniana

- $H = H_0 + H_1$

- $H_1 = H_{SO} + H_{Rel} + H_D + H_{hf}$

$$H_{SO} = \left( \frac{e}{m_e c} \right)^2 \frac{1}{R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

$$H_{Rel} = \left( \frac{P^4}{8m_e^3 c^2} \right)$$

$$H_D = m_e c^2 \frac{e^8}{h^4 c^4}$$

Spin-órbita

Relativístico

Darwin (correção de campo)

Hiperfino

Termos de ordem  
 $\alpha^2 H_0 \sim (1/137)^2 H_0$

# Modificações na Hamiltoniana

- Termo hiperfino:  $H_{hf}$  ( $\sim 1/2000 H_{SO}$  ou  $H_D$ )
  - $R$ : vetor posição do  $e^-$
  - $I$ : momento angular do núcleo
  - $S$ : spin do  $e^-$
  - $L$ : momento angular orbital do  $e^-$
  - $\delta$ : resulta da contribuição do campo interno do próton para  $H_{hf}$  (termo de contato)

$$H_{hf} = -2 \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_b \mu_n g_p}{\hbar^2} \left\{ \frac{\vec{I} \cdot \vec{L}}{R^3} + 3 \frac{(\vec{I} \cdot \vec{R})(\vec{S} \cdot \vec{R})}{R^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{R^3} + \frac{8\pi}{3} \vec{I} \cdot \vec{S} \delta(\vec{R}) \right\}$$

# Distribuição térmica dos níveis

- Equilíbrio térmico: caso especial em que a população de um determinado nível de energia é determinada somente por  $T$
- Em geral, determinação muito mais complicada...
- No caso de E.T.,  $n \propto g \cdot \exp(-E/kT)$ 
  - $g \rightarrow$  degenerescência do nível
  - $E \rightarrow$  energia do nível
  - $k \rightarrow$  constante de Boltzmann
- Nível "zero": estado fundamental
- Nível "i" corresponde à energia  $E_i$

- Supondo que  $N_i$  é a população do  $i$ -ésimo nível e  $N$  é a população total do átomo estudado, temos a chamada lei de Boltzmann:

$$N_i = \frac{N}{U} g_i e^{-\beta E_i}$$

- $U$  é a constante de proporcionalidade, ou função de partição, obtida pela condição que a população total é dada pela soma de átomos em todos os subníveis  $i$ :

$$U = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$$

- Daí, obtemos:

$$N = \sum_i N_i$$

- A expressão para a eq. de Boltzmann diverge para temperaturas finitas, porque  $g=2J+1$  tende a infinito, enquanto  $\exp(-\beta E_i)$  tende a uma constante à medida que  $E$  se aproxima do contínuo.
- Fisicamente se explica a divergência porque não existe um gás de átomos com componentes a uma distância infinita entre si.
- O átomo atinge o potencial de ionização efetivo para  $n$  (no. quântico principal) grande, mas finito, tal que  $n=n_{\max}$

$$n_{\max}^2 a_0 Z^{-1} = N^{-1/3}$$

$$n_{\max} \approx \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{1/2} N^{-1/6}$$

# Equação de Saha

- Caso especial da equação de Boltzmann, que envolve a determinação da distribuição de uma espécie atômica entre os vários estágios de ionização.
- Para o caso especial entre o estado fundamental e o primeiro estágio de ionização, temos uma generalização da lei de Boltzmann:

$$dN_0^+(v) = \frac{g}{g_0} \exp\left[-\frac{\chi_I + 1/2m_e v^2}{kT}\right]$$

- $dN(v)$  é o número (diferencial) de íons no estado fundamental com e- livres no intervalo de velocidade entre  $v$  e  $v+dv$ .  $\chi_I$  é o potencial de ionização
- $g = g_0^+ \cdot g_e$ , sendo que  $g_e = 2dx dp / (h/2\pi)^3$  e  $dx = 1/N_e$

A distribuição de velocidades do e- é isotrópica e é dada por:

$$dp_1 dp_2 dp_3 = 4\pi m_e^3 v^2 dv$$

- Assim, a generalização da lei de Boltzmann passa a depender da vel. do e-, e ficamos com:

$$\frac{dN_0^+(v)}{N_0} = \frac{8\pi m_e^3}{h^3} \frac{g_0^+}{N_e g_0} \exp\left[-\frac{\chi_I + 1/2 m_e v^2}{kT}\right] v^2 dv$$

- Para encontrar o valor total de  $N_0^+$ , integramos sobre  $v$ , para encontrar:

$$\frac{N_0^+ N_e}{N_0} = \frac{8\pi m_e^3}{h^3} \frac{g_0^+}{g_0} \left(\frac{2\kappa T}{m_e}\right)^{3/2} e^{-\chi_I/\kappa T} \int_0^\infty e^{-x^2} x^2 dx$$

- Em que  $x \equiv (m_e/2kT)^{1/2} v$

- Resolvendo a integral, obtemos:

$$\frac{N_0^+ N_e}{N_0} = \left( \frac{2\pi m_e \kappa T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2g_0^+}{g_0} e^{-\chi_I / \kappa T}$$

- E, sabendo que:  $\frac{N_0}{N} = \frac{g_0}{U(T)}$  e  $\frac{N_0^+}{N^+} = \frac{g_0^+}{U^+(T)}$

- Obtemos a equação de Saha

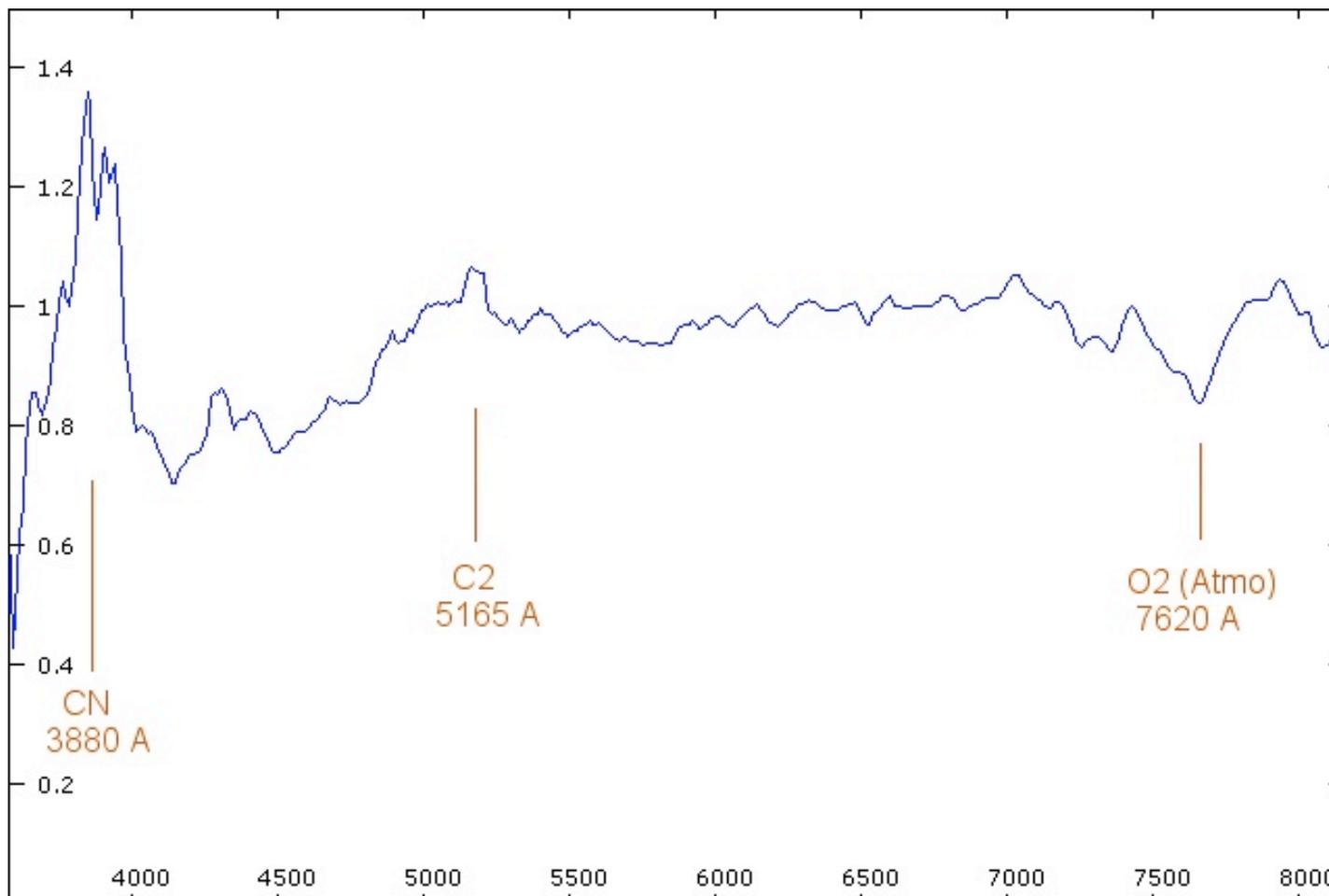
$$\frac{N^+ N_e}{N} = \left( \frac{2\pi m_e \kappa T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2U^+(T)}{U(T)} e^{-\chi_I / \kappa T}$$

- Que pode ser facilmente generalizada para quaisquer dois estágios sucessivos de ionização.

# Moléculas

- Espectros muito mais complexos que os atômicos
- Possibilidades de vibração e rotação criam mais estruturas na distribuição espectral
- Energia total depende do movimento eletrônico, da distância entre os núcleos (vibração) e da velocidade da molécula como um todo (rotação).
- Ao invés de linhas, pensamos em bandas, cada uma contendo um conjunto de linhas finas que convergem para o centro da banda.
  - Separação entre as bandas individuais: vibração
  - Separação entre as linhas de cada banda: rotação
- Separação do espectro de moléculas envolvendo diferentes isótopos é muito mais simples do que usando o espectro atômico!

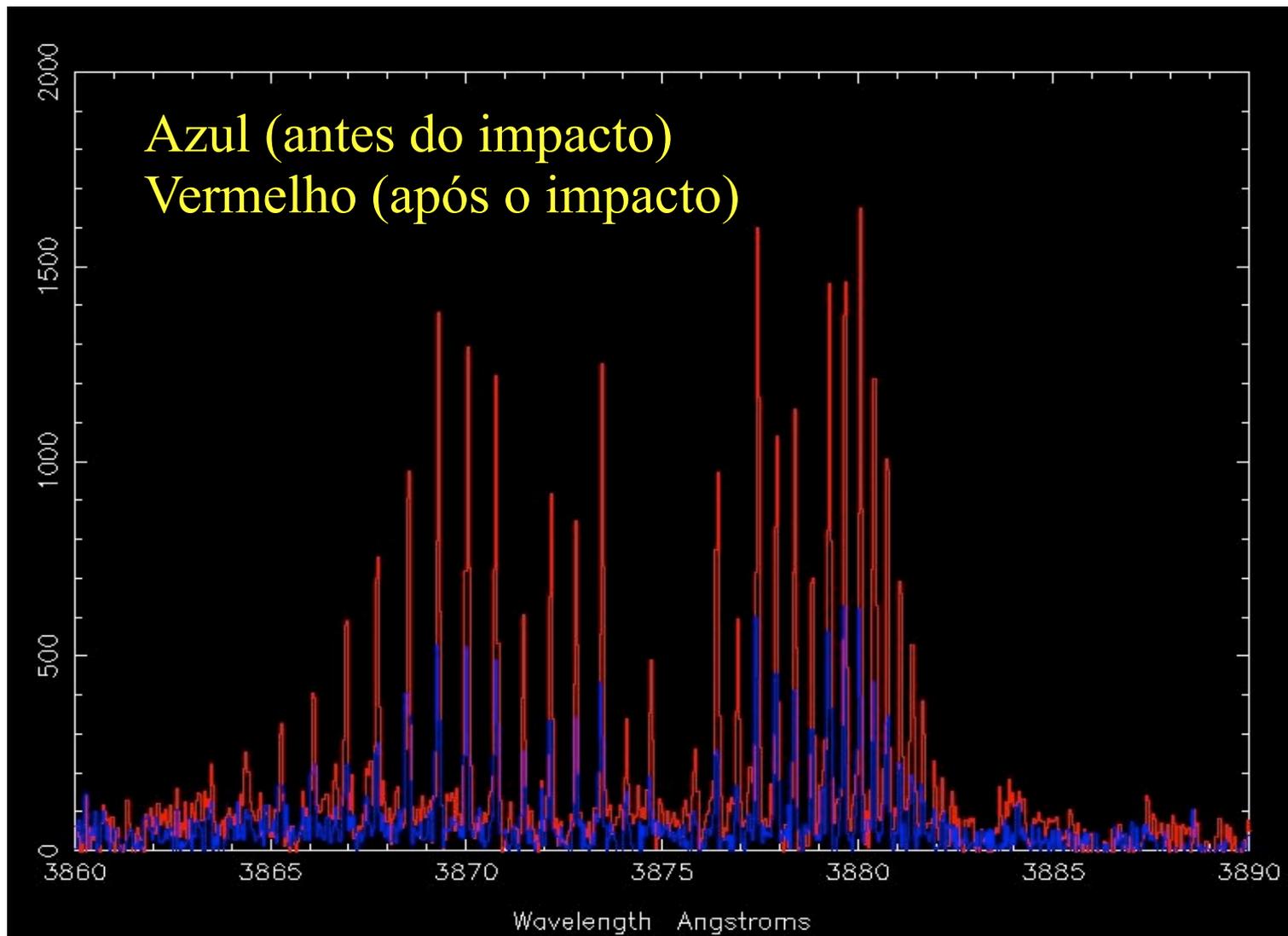
# Exemplo: a molécula de CN



Cometa C/1999 S4 (Linear )

<http://www.astrosurf.org/buil/us/linear>

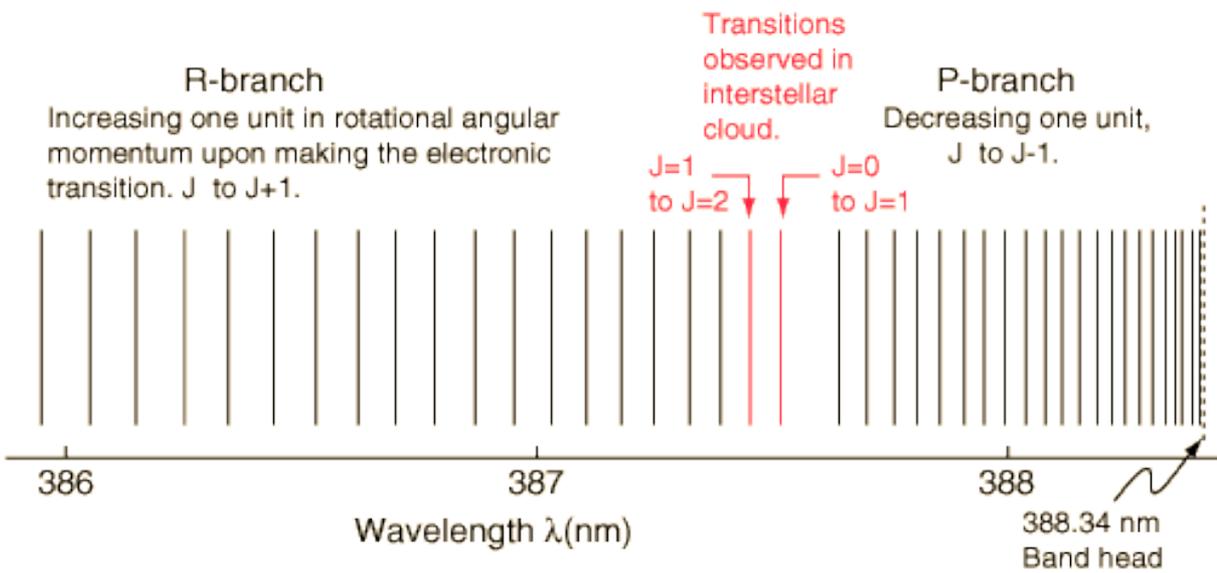
# Exemplo: a molécula de CN



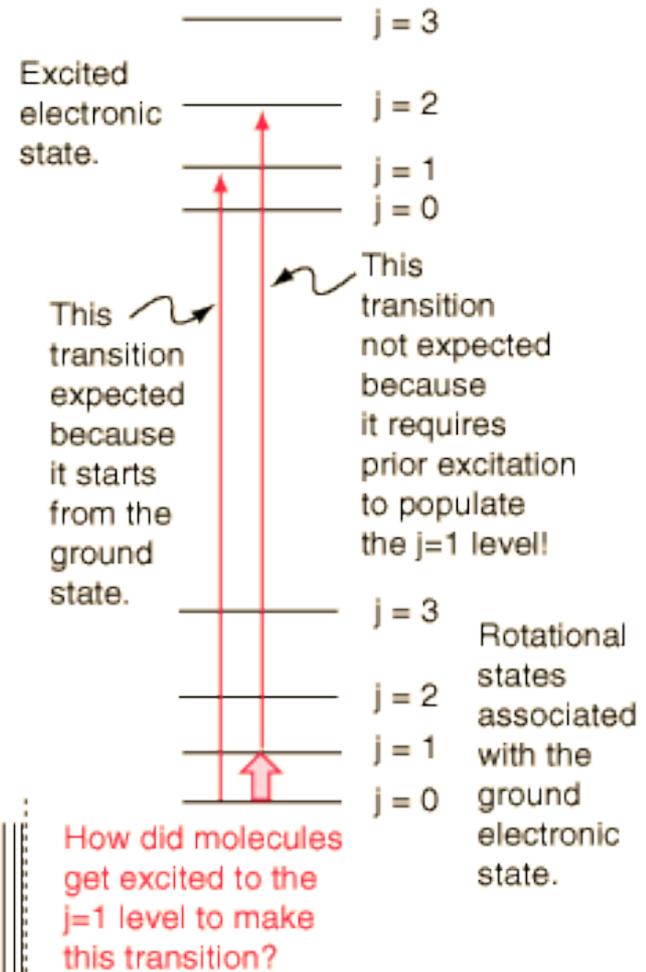
Deep Impact. <http://www.aao.gov.au/local/www/jab/deepimpact/>

# A molécula de CN

Cyanogen Molecular Spectrum



CN absorption transitions in interstellar cloud.



The transitions in CN in the near ultraviolet involve electronic, vibrational, and rotational transitions together. Uhler, H. S. and Patterson, R. A., *Astrophys. J.* 42, 434 (1915).