

Partículas Idênticas (II) (AULA 24)

(1)

Sistema de 2 partículas de spin 1/2 idênticas
(eg, elétrons)

A função de onda do sistema é o produto da função de onda espacial, $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ vezes a função de onda de spin $\chi(m_{s1}, m_{s2})$:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, m_{s1}, m_{s2}) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(m_{s1}, m_{s2})$$

se $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ e tal que $[S^2, H] = 0$
 \Rightarrow χ é uma autofunção de S^2 e de H .

O spinor $\chi(m_{s1}, m_{s2})$ é a realização espinorial da base comum dos dois spins

$$\chi(m_{s1}, m_{s2}) = \begin{cases} S=1 & \left\{ \begin{array}{l} \chi_{++} \longleftrightarrow |++\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{+-} + \chi_{-+}) \longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) \\ \chi_{--} \longleftrightarrow |--\rangle \end{array} \right. \\ S=0 & \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{+-} - \chi_{-+}) \longleftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) \end{array} \right. \end{cases}$$

Então poder que

(2)

$$P_{12} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, m_{s_1}, m_{s_2}) = - \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1; m_{s_2}, m_{s_1})$$

Vemos que (tal como tínhamos visto anteriormente)

se $S=1 \Rightarrow$ tripletto simétrico

$$\Rightarrow \chi(m_{s_1}, m_{s_2}) = + \chi(m_{s_2}, m_{s_1})$$

$$\Rightarrow \boxed{\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = - \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}$$

\Rightarrow Se temos um tripletto de spin a função de onda
espacial deve ser antisimétrica

Entanto que se $S=0, \Rightarrow$ singleto anti-simétrico

$$\Rightarrow \boxed{\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = + \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}$$

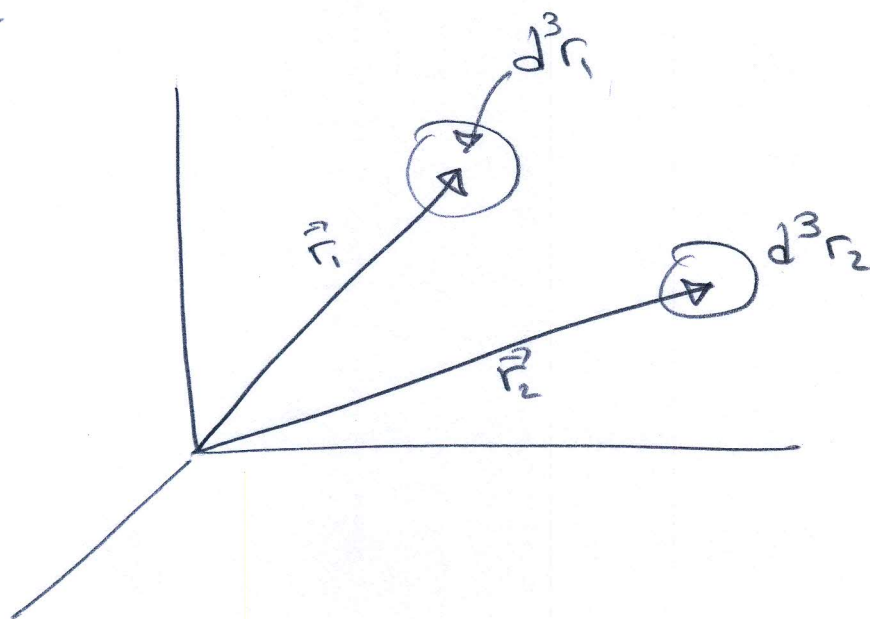
\hookrightarrow parte espacial simétrica

A função de onda espacial $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ tem
a seguinte interpretação probabilística

(3)

$$|\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2$$

é a probabilidade de achar o elétron (1) no elemento
de volume d^3r_1 e elétron (2) no elemento de
volume d^3r_2



Mas sabemos que $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ pode ser escrita como
uma combinação linear simétrica ou antisimétrica
do produto das funções de onda individuais de
cada elétron $\phi_a(\vec{r}_1)$ e $\phi_b(\vec{r}_2)$

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A \left\{ \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) \pm \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \right\}$$

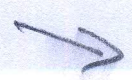
onda s sinal $(+)$ corresponde à função de onda espacial simétrica \Rightarrow combinação $S=0$ (singlete) de spin, enquanto que s $(-)$ vem acompanhado da combinação $S=1$ (triplete) de spin.

(4)

Se calcularmos a probabilidade, temos

$$\begin{aligned}
 |\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2 &= |A|^2 \left\{ |\phi_a(\vec{r}_1)|^2 |\phi_b(\vec{r}_2)|^2 + |\phi_b(\vec{r}_1)|^2 |\phi_a(\vec{r}_2)|^2 \right. \\
 &\quad \left. \pm \phi_a^*(\vec{r}_1) \phi_b^*(\vec{r}_2) \phi_b(\vec{r}_1) \phi_a(\vec{r}_2) \pm \phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) \phi_b^*(\vec{r}_1) \phi_a^*(\vec{r}_2) \right\} d^3r_1 d^3r_2 \\
 &= |A|^2 \left\{ |\phi_a(\vec{r}_1)|^2 |\phi_b(\vec{r}_2)|^2 + |\phi_b(\vec{r}_1)|^2 |\phi_a(\vec{r}_2)|^2 \right. \\
 &\quad \left. \pm 2 \operatorname{Re}[\phi_a(\vec{r}_1) \phi_b(\vec{r}_2) \phi_b^*(\vec{r}_1) \phi_a^*(\vec{r}_2)] \right\} d^3r_1 d^3r_2
 \end{aligned}$$

O último termo é chamado de Densidade de intercâmbio.
 Esse termo determina se existe uma tendência dos elétrons a se afastar ou se eles podem ficar mais próximos, com importantes consequências nos níveis de energia.



Por exemplo, se os elétrons estão no (5)
triplete de $S=1$ (simétrico) então devemos
escolher o sinal \ominus na expressão de $|\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$.

Portanto, neste estado ($S=1$) a probabilidade dos dois
elétrons estarem no mesmo ponto (i.e.: $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$)
é ZERO.

ESSE NÃO É O CASO PARA O sexteto ($S=0$) de Spin,
correspondente ao sinal \oplus em $|\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2$.

Em geral

• O estado de $S=1$, triplete simétrico
no Spin $\Rightarrow \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ anti-simétrico
 \Rightarrow elétrons tendem a ficar mais longe
um do outro (menor energia de interação)

• O estado de $S=0$, sexteto anti-simétrico
de Spin $\Rightarrow \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ simétrico \Rightarrow
elétrons tendem a estar mais próximos
(maior energia de interação).

Átomo de Hélio :

(6)

É o átomo mais simples depois do hidrogênio.
Tem $Z = 2 \rightarrow 2$ elétrons. O hamiltoniano
mais básico é dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} + \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

O último termo corresponde à interação Coulombiana entre os elétrons. Se desprezarmos esse termo a equação de Schrödinger pode ser resolvida por separação de variáveis, tal que a função de onda do sistema pode ser escrita como

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{m, l, m}(\vec{r}_1) \Psi_{m', l', m'}(\vec{r}_2)$$

Onde $\Psi_{m, l, m}(\vec{r})$ são as funções de onda do átomo de hidrogênio. (A resposta é uma aproximação, e vemos em MQ II com fazer conexões e essa aprox. na chamada teoria de perturbações).

$$E = Z^2 (E_m + E_{m'}) = 4 (E_m + E_{m'})$$

Por exemplo, se um dos elétrons está no estado 100 e o outro num estado genérico nlm , temos que a função de onda espacial do He é (7)

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \Psi_{nlm}(\vec{r}_1) \Psi_{100}(\vec{r}_2) \right\}$$

onde s $\left\{ \begin{array}{l} + \text{ corresponde ao singlete de spin } (S=0) \\ - \text{ corresponde ao tripleto de spin } (S=1) \end{array} \right.$

Estado Fundamental do He

O estado fundamental corresponde a escolher $nlm=100$ também. ENTÃO O ESTADO FUNDAMENTAL DO Hélio

deve ser um singlete de spin ($S=0$).

A função de onda para $S=1$ é zero!

A energia (nessa aproximação) é

$$E_0^{\text{He}} \approx 4(E_0^{\text{H}} + E_0^{\text{H}}) = 8 \times (-13.6 \text{ eV})$$

$$\Rightarrow \boxed{E_0^{\text{He}} \approx -109 \text{ eV}}$$

Esse valor é corrigido quando consideramos a "perturbação" dada pelas interações entre os elétrons, o último termo em H:

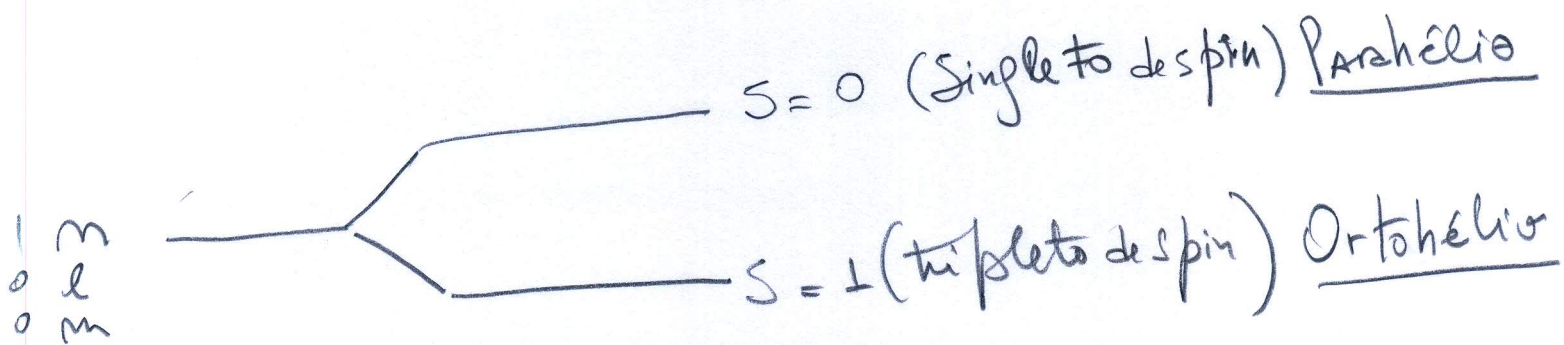
$$E_0^{He} + \Delta E_{int}^{He} \approx -79 \text{ eV}$$

O que faz sentido dado que a perturbação é repulsiva e, portanto, aumenta a energia do estado quando incluímos os seus efeitos.

Estados Excitados

Devem ter um elétron no estado $l=0$ e outro em $l=m \neq 0$.

Dado que $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ pode ser simétrica ($S=0$) ou anti-simétrica ($S=1$) teremos os dois casos.



Dado que no Parahélio os elétrons podem estar MAIS perto uns dos outros, esses estados têm UMA energia maior

A Tabela Periódica dos Elementos

9

Para átomos com $Z > 2$ o Princípio de exclusão de Pauli implica que os elétrons adicionais devem estar em valores de $m > 1$.

Se usarmos a notação $s (l=0)$, $p (l=1)$, $d (l=2)$, $f (l=3)$, ...

- O Hidrogênio é $1s$ onde 1 é $n=1$ ($1s_{1/2}$)
- O Hélio é $(1s)^2$ onde a potência (2) é por ter 2 elétrons ($1s_0$)
- O seguinte ($Z=3$) é o Lítio. A camada ("orbital") $m=1$ já está "cheia" de acordo ao PE-P.

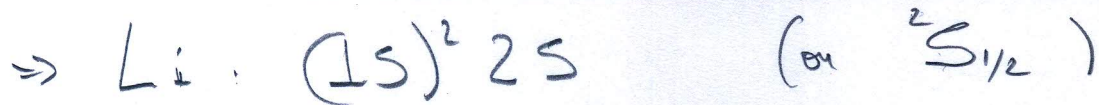


⇒ Precisamos ir a $m=2$

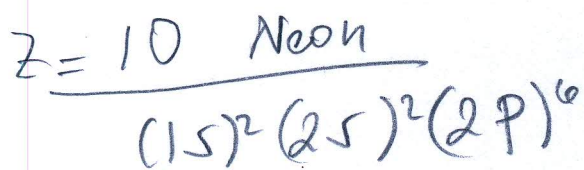
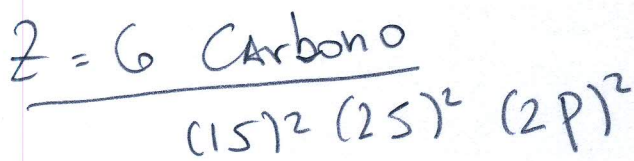
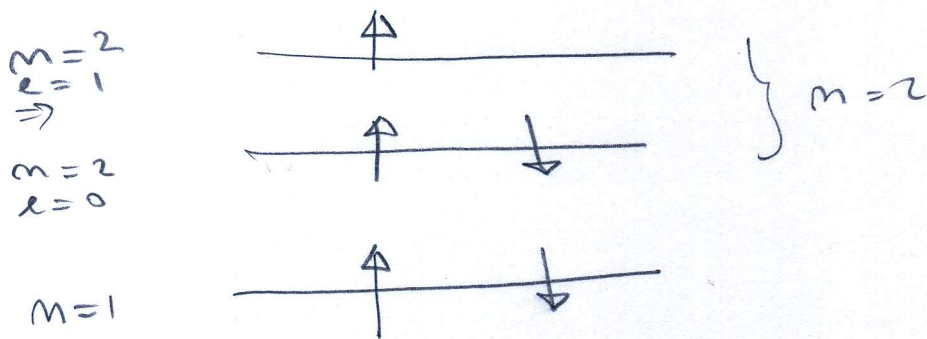
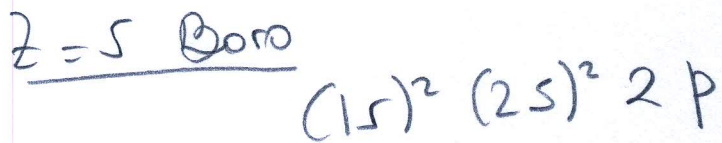
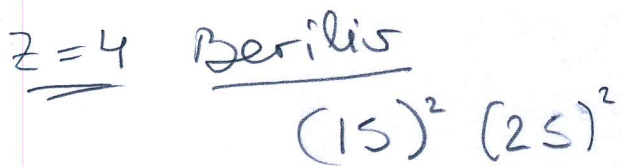
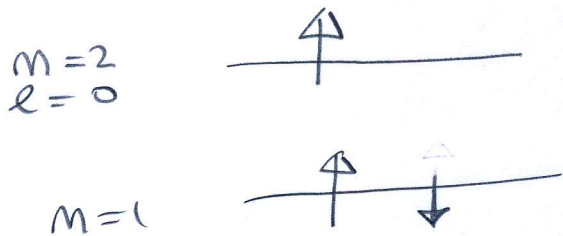
⇒ $l=0$ ou $l=1$ ⇒ temos 4 possíveis estados p/cada m_s ⇒ 8 estados

$$\begin{cases} l=0 \text{ tem } 2 \\ l=1 \text{ tem } 6 (2 \times (2l+1)) \end{cases}$$

⇒ Onde devemos por o 3º elétron do Lítio?
Resposta: estados com $l=0$ são mais ligados
Pq: $\psi \sim r^l \Rightarrow e^-$ pode ficar mais perto do núcleo ⇒ $l=0$ é preferido



ou

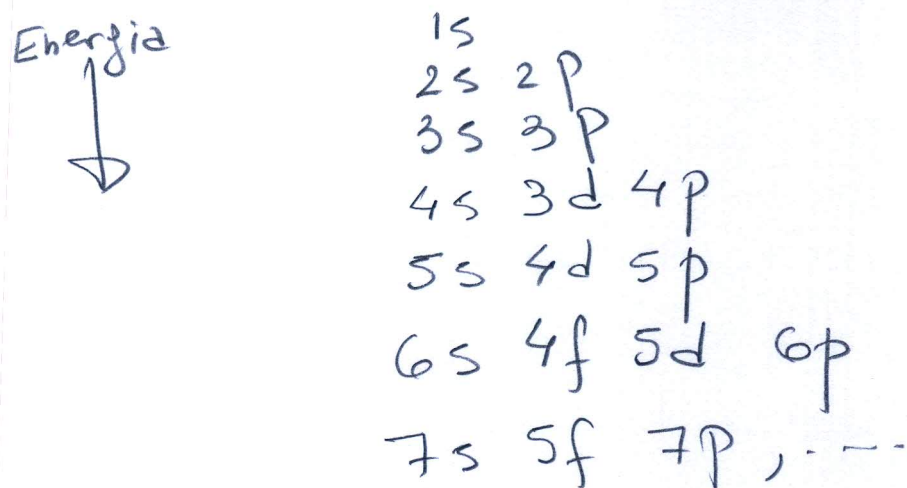


\Rightarrow orbital m=2 cheio

Gases nobres correspondem com orbitais cheios.

Correções devidas fundamentalmente a Screening, mudam um pouco a ordem para $Z > 10$. MAS o PEP é o que determina como preencher a Tabela!

A ordem é



Propriedades Químicas

Em geral são determinadas pelo número de elétrons no orbital maior (maior n).

Como vimos se o orbital está completo teremos

Gases Nobres

$$Z = 2 \text{ (He)}$$

$$Z = 2 + 8 = 10 \text{ (Ne)}$$

$$Z = 2 + 8 + 8 = 18 \text{ (Ar)}$$

$$Z = 2 + 8 + 8 + 18 = 36 \text{ (Kr)}$$

$$Z = 2 + 8 + 8 + 18 + 18 = 54 \text{ (Xe)}$$

$$Z = 2 + 8 + 8 + 18 + 18 + 32 = 86 \text{ (Rn)}$$

Valência positiva : nº de elétrons
no ~~último~~ nível

12

Valência negativa : nº de elétrons faltando
no último nível

Compostos estáveis se formam (em geral)
quando $V+ + V- = 0$

Metais : 5º tem 1 elétron no último orbital
 $\Rightarrow V = +1$

Sódio : $Z = 2 + 1 = 3$

Potássio : $Z = 2 + 8 + 8 + 1 = 19$, etc.

Condutividade em sólidos : e desloca-se e transporta
e via livremente pelo sólido.

·
·
·