

O spin do elétron e o espectro do hidrogênio (Estrutura Fina)

- Do mesmo modo que na Mecânica Clássica, ^{onde} o momento angular está associado às principais características do movimento dos planetas sob a ação do campo gravitacional do Sol, o momento angular desempenha papel análogo na análise dos sistemas atômicos, onde elétrons se movem sob a ação do campo coulombiano dos núcleos.
- Repetendo a analogia, assim como um planeta possui momentum angular orbital (em relação ao Sol) e momentum angular próprio (em relação ao seu C.M.), o elétron em um átomo, além do momentum angular orbital ($\vec{L}$), em relação ao núcleo, apresenta também um momentum angular intrínseco ($\vec{S}$), denominado spin.
- Diferentemente do momentum orbital, que depende das interações do elétron, o spin é uma característica invariante de uma partícula.
- Uma vez que partículas eletricamente carregadas em movimento dão origem a campos eletromagnéticos, o momentum angular (orbital e spin) dos sistemas atômicos é inseparável de suas propriedades magnéticas.

- Apesar do sucesso na determinação do espectro do hidrogênio, a solução da equação de Schrödinger considerando apenas a interação coulombiana elétron-próton não explica a chamada estrutura fina do espectro.
- Tanto o desdobramento das linhas do espectro na ausência de um campo magnético (estrutura fina), quanto o desdobramento observado das linhas sob a ação de um campo magnético (efeito Zeeman) decorrem da existência do spin.
- ^{segundo} Uhlenbeck e Goudsmit, enquanto o momento dipolar magnético orbital do elétron é dado por

$$\vec{\mu}_L = - \left(\frac{e}{2m} \right) \vec{L} = - \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) \vec{l} \quad \mu_B = \gamma_e \hbar$$

$\gamma_e = \text{razão giromagnética} \rightarrow \mu_B = \text{magneton de Bohr}$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_e \sim 10^{11} \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ \mu_B \sim 10^{-23} \text{ J/T} \end{array} \right.$$

o momento dipolar de spin é dado por

$$\vec{\mu}_S = - \left(\frac{e}{m} \right) \vec{S} = - 2 \gamma_e \vec{S} = - \mu_B \vec{\sigma}$$

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \rightarrow \text{matriz de Pauli}$$

- Os três números quânticos (n, l, m_l) determinam o espectro de energia e os autovalores associados ao momento angular.

$$\left\{ \begin{array}{ll} H \psi_{nlm} = E_n \psi_{nlm} & E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \text{ (principal)} \\ L^2 \psi_l^{m_l} = \hbar^2 l(l+1) \psi_l^{m_l} & l = 0, 1, 2, \dots (n-1) \text{ (secundário)} \\ L_z \psi_l^{m_l} = \hbar m_l \psi_l^{m_l} & m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l \text{ (magnético)} \end{array} \right.$$

- De acordo com a equação de Schrödinger, para cada valor de n e l correspondem $(2l+1)$ autoestados distintos de mesma energia. Como para um dado n , os valores de l podem variar de 0 a $n-1$, o nº total de autoestados de mesma energia (para um dado n) é dado por

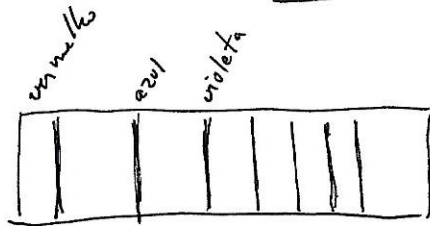
$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \sum_{l=0}^{n-1} l + n = n(n-1) + n = n^2$$

$$S_n = \frac{a_1 + a_n}{2} n$$

(with $a_1 = 0$ and $a_n = n-1$)

- Se se considerarmos o spin do elétron, existem mais dois possíveis estados para cada conjunto de nºs quânticos n, l, m_l

Espectro do hidrogênio (s/ spin)



$$E_n = -\left(\frac{e^2}{2a_B}\right) \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, \dots) \quad 13,6 \text{ eV}$$

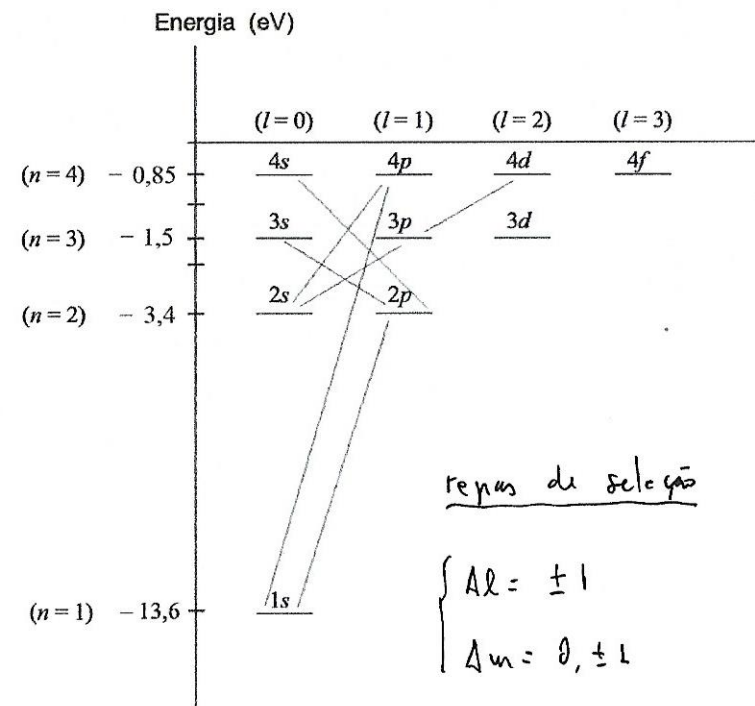
$$\nu_{he} = \frac{|E_n - E_l|}{h} \sim \left| \frac{1}{n^2} - \frac{1}{l^2} \right|$$

frequências emitidas ou absorvidas

estados estacionários

notação espectroscópica	n	l	m	$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$	$E_n(-13.6 \text{ eV})/n^2$
1s	1	0	0	e^{-r/a_B}	1 (1 estado) (1^2)
2s	2	0	0	$\left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a_B}\right) e^{-r/2a_B}$	1/4 (4 estados) (2^2)
2p	2	1	0	$r e^{-r/2a_B} \cos \theta$	
	2	1	± 1	$r e^{-r/2a_B} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$	
3s	3	0	0	$\left[1 - \frac{2}{3} \frac{r}{a_B} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a_B}\right)^2\right] e^{-r/3a_B}$	1/9 (9 estados) (3^2)
3p	3	1	0	$\left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_B}\right) r e^{-r/3a_B} \cos \theta$	
	3	1	± 1	$\left(1 - \frac{1}{6} \frac{r}{a_B}\right) r e^{-r/3a_B} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$	
3d	3	2	0	$r^2 e^{-r/3a_B} (3 \cos^2 \theta - 1)$	
	3	2	± 1	$r^2 e^{-r/3a_B} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$	
	3	2	± 2	$r^2 e^{-r/3a_B} \sin^2 \theta e^{\pm i2\varphi}$	

Transições e regras de seleção



permitidas	$4p \rightarrow 2s$ $4p \rightarrow 1s$ $3p \rightarrow 2s$	$4s \rightarrow 2p$ $4d \rightarrow 3p$	proibidas	$4d \rightarrow 2s$ $3d \rightarrow 1s$ $4p \rightarrow 3p$	$4s \rightarrow 1s$ $3s \rightarrow 1s$
------------	---	--	-----------	---	--

- Para se identificar completamente um ^{particular} estado do átomo de hidrogênio, deve-se indicar também o nº quântico m_s (associado à projeção do spin em uma direção, usualmente z), o qual é igual a $1/2$ ou $-1/2$.
- Assim, um ^{particular} estado de energia do elétron no átomo de hidrogênio é caracterizado por quatro nºs quânticos.

$$(n, l, m_l, m_s)$$

Notação espectroscópica

- De acordo com a notação espectroscópica, os ^{particular} estados de momento angular orbital são ordenados e denotados como

l	0	1	2	3	4	5	6
	s	p	d	f	g	h	i

- nomenclatura originária da descrição empírica:
sharp (s), principal (p), difusa (d),
fundamental (f)

- estado associado ao par $n=1, l=0$ é representado por 1s

$$n=3, l=2 \Rightarrow 3d$$

- Ao se considerar o momento angular total ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$), acrescenta-se um subíndice $j = l \pm 1/2$, tal que

$$\begin{cases} n=3, l=1, j=3/2 \Rightarrow 3p_{3/2} \\ n=3, l=1, j=1/2 \Rightarrow 3p_{1/2} \end{cases}$$

Estrutura fina do espectro

• correção relativística

$$E = \sqrt{(pc)^2 + (mc^2)^2} = mc^2 \left[1 + \left(\frac{p}{mc} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\approx mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \left(\frac{p}{mc} \right)^4 mc^2$$

$$\begin{cases} p = \frac{h}{a_B} \\ a_B = \frac{h^2}{me^2} \end{cases} \Rightarrow p = \frac{me^2}{h} \Rightarrow \left(\frac{p}{mc} \right)^4 = \left(\frac{e^2}{hc} \right)^4 = \alpha^4 \quad \left(\alpha = \frac{1}{137} \right)$$

α (constante de estrutura fina)

(energia cinética) $T = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \alpha^4 (mc^2)$

$T_{rel.} = \frac{1}{8} \alpha^4 (mc^2)$

correção relativística

• comparação entre as correções spin-órbita e relativística

$$V_{es} = \frac{M_B^2}{a_B^3} = \frac{e^2}{a_B} \frac{h^2}{4m^2c^2} \frac{1}{a_B^2} = \frac{e^2}{(2a_B)} \frac{h^2}{2m^2c^2} \frac{m^2e^4}{h^4} = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{hc} \right)^2 \left(\frac{e^2}{2a_B} \right)$$

$$V_{es} \sim \frac{1}{2} \alpha^2 R_y$$

$$R_y = \frac{1}{2} \alpha^2 (mc^2)$$

$$\Rightarrow V_{es} \sim \frac{1}{4} \alpha^4 (mc^2)$$

R_y (energia de Rydberg)

$$R_y = \frac{e^2}{(2h^2/me^2)} = \frac{e^4}{2} \frac{m}{h^2} \left(\frac{c^2}{c^2} \right)$$

$$R_y = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{hc} \right)^2 mc^2 = \frac{1}{2} \alpha^2 mc^2$$

$$f(x) = (1+x)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow f(0) = 1$$

$$f'(x) = \frac{1}{2} (1+x)^{-\frac{1}{2}} \Rightarrow f'(0) = \frac{1}{2}$$

$$f''(x) = -\frac{1}{4} (1+x)^{-\frac{3}{2}} \Rightarrow f''(0) = -\frac{1}{4}$$

$$f(x) = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2$$

$$a_B = \frac{h^2}{me^2}$$