

O spin do elétron

- Do mesmo modo que na Mecânica Clássica, 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.
- Repetindo a analogia, assim como um planeta possui momento angular orbital (em relação ao Sol) e momento angular próprio (em relação ao seu C.M.), o elétron em um átomo, além do momento angular orbital ($\vec{L}$), em relação ao núcleo, apresenta também ~~momentum~~ momento angular intrínseco ($\vec{S}$), denominado spin.
- Diferentemente do momento 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 momento angular (orbital e spin) dos sistemas atômicos é inseparável de suas propriedades magnéticas.

- Apesar do sucesso na determinação do espectro do hidrogénio, 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

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

γ_e - razão giromagnética μ_B - 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

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

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

O espectro do hidrogênio

- Devido a simetria (radial) do potencial coulombiano, a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio é adequadamente expressa em coordenadas esféricas,

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right]}_H \psi(r, \theta, \varphi) = E \psi(r, \theta, \varphi)$$

onde a parte angular está relacionada ao momento angular orbital ($\vec{L}$)

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{L^2(\theta, \varphi)}{\hbar^2 r^2}$$

- Como $[H, L^2] = [H, L_z] = [L^2, L_z] = 0$, os estados estacionários são autoestados simultâneos de H , L^2 e L_z .

- Em coordenadas esféricas a equação de Schrödinger em três equações independentes, cada qual função de apenas uma variável, tal que as soluções estacionárias são dadas por

$$\psi_{n, \ell, m}(r, \theta, \varphi) = R_{n, \ell}(r) \underbrace{P_{\ell}^{m, \ell}(\theta) e^{i m \varphi}}_{Y_{\ell}^{m, \ell}(\theta, \varphi)}$$

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

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

- 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

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

$$S_n = \frac{1^0 + \dots + (n-1)^{n-1}}{2} n$$

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

- Para se identificar completamente um ^{auto}estado particular 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 ^{auto}estado do elétron no átomo de hidrogênio é caracterizado por quatro nºs quânticos.

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

Notação espectral cóptica

- De acordo com a notação espectral cóptica, os ^{auto}estados de momentum angular orbital são ordenados e denotados como

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

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

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

- nomenclatura originária da descrição em física:
sharp (s), principal (p), difusa (d), fundamental (f)
- estado associado ao par $n=1, l=0$ é representado por 1s
- $n=3, l=2 \Rightarrow 3d$

Estrutura fina do espectro

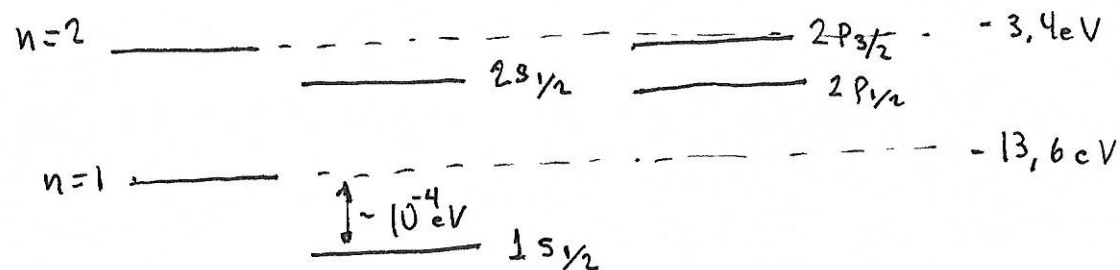
- A modificação do espectro de energia do átomo de hidrogênio (estrutura fina) decorre da interação entre os momentos dipolares orbital ($\vec{\mu}_L$) e de spin ($\vec{\mu}_S$).

$$\begin{cases} \vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L} \\ \vec{\mu}_S = -2\mu_B \vec{S} \end{cases} \Rightarrow V_{es} = \frac{\vec{\mu}_S \cdot \vec{\mu}_L}{r^3} = 2\mu_B^2 \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3}$$

- A correção devido à chamada interação spin-órbita pode ser estimada como

$$V_{es} \sim \frac{\mu_B^2 \hbar^2}{a_B^3} = \frac{\mu_B^2}{a_B^3} \approx \frac{10^{-40}}{10^{-24}} = 10^{-16} \text{ erg} = 10^{-23} \text{ J} \sim 10^{-4} \text{ eV} \quad \text{p/ o estado fundamental } (E_1 \sim -10 \text{ eV}), \quad \boxed{\left| \frac{V_{es}}{E_1} \right| \ll 1 (10^{-5})}$$

- Efeitos relativísticos (da mesma ordem de grandeza) também contribuem p/ o espectro de energia do elétron.
- A correção relativística deve ser calculada a partir da equação de Dirac (eq. relativística que descreve o comportamento do elétron). No entanto, por métodos perturbativos pode-se estimar a correção a partir de eq. de Schrödinger (fórmula de Sommerfeld).



• correção relativística

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

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

$$\begin{cases} p \approx \frac{\hbar}{a_B} \\ a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \end{cases} \Rightarrow p = \frac{me^2}{\hbar} \Rightarrow \frac{p}{mc} = \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^4 = \alpha^4$$

α (constante de estrutura fina)

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

• comparação entre as correções spin-órbita e relativística

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

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

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

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

R_y (energia de Rydberg)

$$R_y = \frac{e^2}{(2\hbar^2/me^2)} = \frac{e^4 m}{2 \hbar^2} \left(\frac{1}{c^2} \right)$$

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

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

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

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

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

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

Regras de Seleção

- Uma vez que as dimensões atômicas são muito menores que o comprimento de onda da luz, em primeira aproximação, a interação de um sistema atômico com um campo eletromagnético é determinada pelo momento dipolar elétrico, o qual é proporcional à coordenada de posição ($\vec{r}$) do dipolo.
- Assim, a probabilidade de transição entre estados estacionários com nos quânticos (n', l', m') e (n, l, m) que ocorrem na emissão ou na absorção da radiação por um átomo é proporcional a

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \vec{r} \psi_{n'l'm'}^* (\vec{r}) \psi_{n'l'm} (\vec{r}) d^3\vec{r} = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \vec{r} R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) r^2 P_{l'}^{m'}(\theta) P_l^m(\theta) \sin\theta \dots \\ \dots e^{-im'\varphi} e^{im\varphi} dr d\theta d\varphi$$

- Sendo $\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z} = r \sin\theta \cos\varphi \hat{x} + r \sin\theta \sin\varphi \hat{y} + r \cos\theta \hat{z}$, as condições para que a probabilidade de transição não seja nula, chamadas regras de seleção, são dadas por

$$\langle z \rangle \sim \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{im\varphi} d\varphi \sim \delta_{m',m} \Rightarrow \Delta m = 0$$

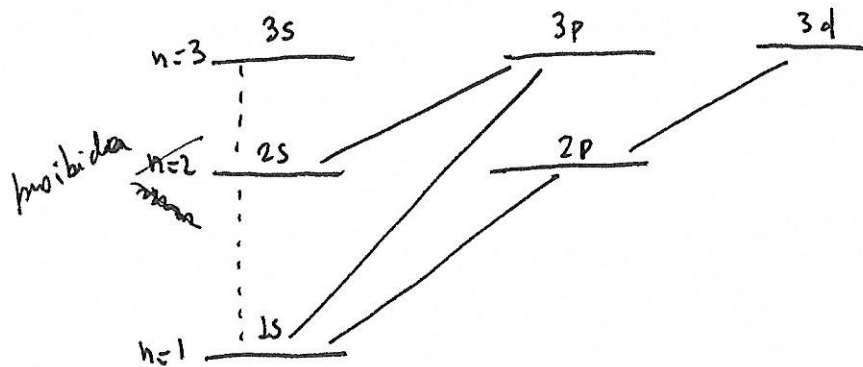
$$\left\{ \begin{array}{l} \langle y \rangle \sim \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{im\varphi} \underbrace{\sin\varphi}_{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}} d\varphi \sim \delta_{m', m \pm 1} \\ \langle x \rangle \sim \int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} e^{im\varphi} \cos\varphi d\varphi \sim \delta_{m', m \pm 1} \end{array} \right. \Rightarrow \Delta m = \pm 1$$

• De maneira análoga, para o número quântico l , $\Delta l = \pm 1$

• Assim, para o átomo de hidrogênio, só ocorrem transições que satisfazem a condição de ressonância,

$$\omega = \frac{|E_n - E_n|}{\hbar}$$

e as regras de seleção $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta m = 0, \pm 1$.



• Para átomos multieletrônicos uma regra de seleção é dada por

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (J_i = 0 \rightarrow J_f = 0, \text{ proibida})$$