

Estrutura da Matéria

Atividades da Semana 04: Aulas 07 e 08

Prof. Marcio T. do N. Varella

Sumário

1	Exercícios Resolvidos	2
2	Atividades de Avaliação	4
2.1	Gabarito das Atividades de Avaliação	6
3	Exercícios de Apoio	8
3.1	Respostas dos Exercícios de Apoio	9

1 Exercícios Resolvidos

1) No texto-base da Aula 07, foi mencionado que os estados de spin singlete e tripleto transformam-se, frente à permutação dos elétrons, segundo

$$\begin{aligned}\psi_{\text{singlete}}(2, 1) &= -\psi_{\text{singlete}}(1, 2) \\ \psi_{\text{tripleto}}(2, 1) &= \psi_{\text{tripleto}}(1, 2)\end{aligned}\quad (\text{A})$$

Denotando os estados de spin de um elétron por α (spin para cima, $m_s = 1/2$) e β (spin para baixo, $m_s = -1/2$), é possível demonstrar, utilizando a teoria quântica de soma de momentos angulares, que os estados de spin de dois elétrons são dados por

$$\psi_{\text{singlete}}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (S = 0, M_S = 0) \quad , \quad (\text{B})$$

$$\psi_{\text{tripleto}}(1, 2) = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) & (S = 1, M_s = 1) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] & (S = 1, M_s = 0) \\ \beta(1)\beta(2) & (S = 1, M_s = -1) \end{cases} \quad , \quad (\text{C})$$

onde 1 e 2 identificam os elétrons. Verifique as propriedades (A) utilizando as expressões (B) e (C).

Solução: Para os quatro estados, bastará realizar a permutação $(1, 2) \rightarrow (2, 1)$ e relacionar o estado obtido, após a permutação, ao estado original. Tomando o estado singlete:

$$\psi_{\text{singlete}}(2, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(2)\beta(1) - \alpha(1)\beta(2)] = -[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = -\psi_{\text{singlete}}(1, 2) .$$

Inspicionando as componentes do estado tripleto:

$$\begin{aligned}\psi_{\text{tripleto}}^{M_S=1}(2, 1) &= \alpha(2)\alpha(1) = \alpha(1)\alpha(2) = \psi_{\text{tripleto}}^{M_S=1}(1, 2) , \\ \psi_{\text{tripleto}}^{M_S=0}(2, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(2)\beta(1) + \alpha(1)\beta(2)] = [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] = \psi_{\text{tripleto}}^{M_S=0}(1, 2) , \\ \psi_{\text{tripleto}}^{M_S=-1}(2, 1) &= \beta(2)\beta(1) = \beta(1)\beta(2) = \psi_{\text{tripleto}}^{M_S=-1}(1, 2) .\end{aligned}$$

Cabe mencionar, finalmente, que (B) e (C) oferecem descrição dos estados de spin distinta, porém equivalente, daquela apresentada no Apêndice A. As expressões (B) e (C) são mais convenientes para ilustrar a transformação dos estados frente à permutação dos elétrons.

2) Considere o átomo de cloro ($Z = 17$). Alguma das configurações eletrônicas abaixo é compatível com o estado fundamental do átomo?

$$(i) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6 \quad (ii) 1s^2 2s^2 3s^2 2p^6 3p^5$$

Solução: As regras de Madelung estabelecem que, no estado fundamental dos átomos, as subcamadas eletrônicas devem ser preenchidas em ordem crescente de $(n + l)$, onde n e l são os números quânticos principal e de momento angular. Caso duas subcamadas tenham a mesma soma $(n + l)$, a de menor n terá menor energia, devendo ser preenchida primeiro. Para que a configuração eletrônica seja compatível com o estado fundamental, é essencial preencher as subcamadas *completamente*, sempre que possível.

Na configuração (i), a subcamada $3s$ não está completamente preenchida. Isso significa que um elétron foi promovido da subcamada $3s$ (menor energia) para a subcamada $3p$ (maior energia), caracterizando um estado excitado do átomo.

As subcamadas $2p$ ($n = 2, l = 1$) e $3s$ ($n = 3, l = 0$) têm $(n + l) = 3$. Assim, a subcamada $2p$ tem menor energia, de acordo com as regras de Madelung, por ter menor n . Na configuração (ii) há inversão no ordenamento das subcamadas $2p$ e $3s$, cabendo lembrar que, em consistência com o Princípio de Pauli, as configurações eletrônicas devem indicar as subcamadas em ordem crescente de energia.

A configuração eletrônica do estado fundamental do átomo de cloro é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

3) A subcamada $2p^2$ do átomo de carbono é ocupada por dois elétrons, cada um com momento angular orbital $l = 1$ e spin $s = \frac{1}{2}$. A soma dos momentos angulares resulta em cinco multipletos possíveis,

$${}^1S_0, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2 \text{ e } {}^1D_2,$$

mas não permite identificar qual dos estados terá menor energia. Aplicando as regras de Hund aos multipletos $({}^{2S+1})L_J$, indique qual o estado fundamental do átomo de carbono.

Solução: Os tripletos (${}^3P_0, {}^3P_1, \text{ e } {}^3P_2$) devem ser mais estáveis que os singletos (1S_0 e 1D_2), de acordo com a primeira regra de Hund (máximo spin). Como os três tripletos são estados P ($L = 1$), a segunda regra não permite decidir sobre a estabilidade relativa. Havendo apenas dois elétrons na subcamada $2p$, portanto menos da metade dos seis elétrons que poderiam ser acomodados, a aplicação da terceira regra indica que 3P_0 é o estado fundamental do carbono.

4) Para o íon H_2^+ , discuta os efeitos de interferência (a) para os orbitais moleculares $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$, e (b) para as respectivas energias.

Solução: (a) Em geral, a densidade de probabilidade de um orbital molecular, escrito como combinação linear de dois orbitais atômicos, $\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$, é dada por

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = |c_A|^2|\phi_A(\mathbf{r})|^2 + |c_B|^2|\phi_B(\mathbf{r})|^2 + 2\text{Re}[c_A^*c_B\psi_A^*(\mathbf{r})\psi_B(\mathbf{r})].$$

Na expressão acima, os termos $|c_A|^2|\phi_A(\mathbf{r})|^2$ e $|c_B|^2|\phi_B(\mathbf{r})|^2$ podem ser interpretados classicamente, em termos de densidades eletrônicas (distribuições de carga, análogas às estudadas em cursos de Eletromagnetismo). Já o termo $2\text{Re}[c_A^*c_B\psi_A^*\psi_B]$ está associado à interferência entre funções de onda eletrônicas (orbitais atômicos). Em outras palavras, uma vez que o orbital molecular resulta da superposição dos orbitais atômicos ϕ_A e ϕ_B , apenas podemos interpretar $2\text{Re}[c_A^*c_B\psi_A^*\psi_B]$ como interferência entre as amplitudes de probabilidade associadas aos orbitais ϕ_A e ϕ_B (o elétron tem igual probabilidade de ocupar os orbitais ϕ_A e ϕ_B), não havendo analogia com a Física Clássica.

Sendo os orbitais atômicos ϕ_A e ϕ_B reais, assim como os coeficientes de combinação linear c_A e c_B obtidos para os orbitais $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$, é imediato obter

$$|1\sigma_g(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{(1+S)} [\phi_A^2(\mathbf{r}) + \phi_B^2(\mathbf{r}) + 2\phi_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})]$$

$$|1\sigma_u(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{(1-S)} [\phi_A^2(\mathbf{r}) + \phi_B^2(\mathbf{r}) - 2\phi_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})]$$

Rememorando que a origem $\mathbf{r}_0 = (0, 0, 0)$ é equidistante dos núcleos, posicionados em $(0, 0, \pm \frac{R}{2})$ por convenção, não é difícil perceber, recorrendo à expressão (4) do texto-base da Aula 08, que os orbitais atômicos são iguais na origem, $\phi_A(\mathbf{r}_0) = \phi_B(\mathbf{r}_0) = \phi_0$, de forma que

$$\begin{aligned} |1\sigma_g(\mathbf{r}_0)|^2 &= \frac{4}{(1+S_0)} \phi_0^2 \\ |1\sigma_u(\mathbf{r}_0)|^2 &= \frac{2}{(1-S_0)} (\phi_0^2 - \phi_0^2) = 0 \end{aligned}$$

onde $S_0 = S(\mathbf{r}_0)$. O termo de interferência aumenta a probabilidade de encontrar o elétron em torno da origem no orbital ligante, $dP = |\sigma_g(\mathbf{r}_0)|^2 d^3\mathbf{r}$, mas anula essa probabilidade para o orbital antiligante, $dP = |\sigma_u(\mathbf{r}_0)|^2 d^3\mathbf{r} = 0$. Em geral, o termo de interferência contribui para o aumento da densidade eletrônica (associada à densidade de probabilidade) na região internuclear ($\mathbf{r} \approx \mathbf{r}_0$) no orbital ligante, mas para a diminuição da densidade no orbital antiligante. Isso caracteriza efeitos de interferência construtivos e destrutivos, respectivamente, valendo notar que a interferência construtiva resulta da superposição de amplitudes de probabilidade reais com mesma fase ($\phi_A + \phi_B$), enquanto a destrutiva resulta da superposição de amplitudes com fases opostas ($\phi_A - \phi_B$).

Caso você não se recorde, as funções de onda são, em geral, complexas, $\psi = |\psi| e^{i\phi}$, onde $|\psi|$ é o módulo enquanto $e^{i\phi}$ o fator de fase. Sendo a fase dada por $\tan(\phi) = \text{Im}(\psi)/\text{Re}(\psi)$, teremos $\text{Im}(\psi) = 0$ caso a função de onda seja real, como no caso dos orbitais atômicos. Portanto, as fases possíveis são $\phi = 0$, com $e^{i0} = 1$, ou $\phi = \pi$, com $e^{i\pi} = -1$. Em outras palavras, a fase se manifesta nos sinais das funções de onda reais.

(b) Nas expressões das energias dos orbitais ligante (+) e antiligante (-), dadas por

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S},$$

podemos associar efeitos de interferência ao termo não diagonal H_{AB} , além do produto escalar S . De acordo com as eqs. (14) e (15) do texto-base da Aula 08, o termo diagonal corresponde à soma das energias do átomo de hidrogênio isolado, da repulsão entre os núcleos puntiformes, e da integral de Coulomb (j), que pode ser interpretada classicamente como energia de interação entre a densidade eletrônica associada ao orbital atômico ($|\phi_A|^2$) e o núcleo. Já o termo não diagonal H_{AB} , dado nas eqs. (16) e (17) do texto-base da Aula 08, resulta da interferência entre as amplitudes de probabilidade associadas aos orbitais atômicos ($\phi_A^* \phi_B$). Recordando a eq. (18) do texto-base da Aula 08, podemos reescrever as energias dos orbitais moleculares na forma

$$E_{\pm} = \epsilon_{1s} + \frac{e^2}{R} - \frac{j \pm k}{(1 \pm S)},$$

onde k é a integral de interferência definida na eq. (17) do texto-base da Aula 08. A contribuição da integral de Coulomb para a energia ($-j$) estabiliza tanto o orbital ligante quanto o antiligante. Já a contribuição da integral de interferência estabiliza o orbital ligante ($-k$) e desestabiliza o orbital antiligante ($+k$).

Concluimos, portanto, que os efeitos de interferência, genuinamente quânticos, contribuem tanto para o acúmulo de densidade eletrônica na região internuclear, quanto para a estabilização do orbital ligante. Nesse sentido, é razoável afirmar que a estabilidade da molécula, ou a ligação covalente, decorre dos efeitos de interferência.

2 Atividades de Avaliação

1) [2.0 pontos] (a) Obtenha números atômicos efetivos, Z' , para os íons Li^+ , Be^{2+} e B^{3+} na configuração eletrônica $1s^2$, tal como realizado para o átomo de hélio. (b) Calcule também as energias dos estados fundamentais dos átomos. Dica: Utilize o sistema de unidades atômicas, no qual $e^2 = q_{\text{ele}}^2/(4\pi\epsilon_0) = 1$, $\hbar = 1$, $a_0 = 1$ (raio de Bohr) e $m_e = 1$ (massa do elétron). A unidade de energia é o Hartree, onde $1 \text{ Hartree} = 27.21 \text{ eV} = 4.360 \times 10^{-18} \text{ J}$.

2) [2.0 pontos] (a) A configuração eletrônica do estado fundamental do flúor, $1s^2 2s^2 2p^5$, admite os termos de multiplete $^2P_{3/2}$ e $^2P_{1/2}$. Qual desses estados tem menor energia, se-

gundo as Regras de Hund? (b) O estado excitado do átomo de berílio ($Z = 4$) $1s^2 2s^1 2p^1$ pode ter spin $S = 0$ ou $S = 1$. A energia de repulsão eletrônica deve ser maior para o estado singlete ou para o tripleto? Justifique sua resposta (apenas respostas justificadas serão consideradas).

3) [2.0 pontos] (a) Dentre as quatro configurações eletrônicas mostradas abaixo, qual corresponde ao estado fundamental do átomo de escândio ($Z = 21$)? Justifique sua resposta explicando porque as demais configurações eletrônicas (cada uma delas) estão incorretas ou porque são incompatíveis com o estado fundamental do átomo. A resposta não será considerada sem as justificativas.

- (i) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
- (ii) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$
- (iii) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^2$
- (iv) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 4s^2 3p^6 3d^1$

(b) Por que a configuração $1s^2 2p^1$ representa um estado excitado do átomo de lítio ($Z = 3$)? Responda com base nos conceitos de *blindagem* e *penetração*.

4) [2.0 pontos] (a) Para o íon H_2^+ , construa um gráfico com as densidades de probabilidade dos orbitais moleculares ligante ($1\sigma_g$) e antiligante ($1\sigma_u$). Por simplicidade, considere cortes $x = y = 0$, isto é, lance no gráfico as funções $|1\sigma_g(0, 0, z)|^2$ e $|1\sigma_u(0, 0, z)|^2$. Como usual, admita que os núcleos estão dispostos nas posições $(0, 0, \pm \frac{R}{2})$, utilizando a distância internuclear de equilíbrio, $R = 2.49 a_0$. Faça o gráfico para o intervalo $-3.00a_0 \leq z \leq 3.00a_0$, e também indique, nos eixos do gráfico, as unidades das densidades de probabilidade ($|1\sigma_g|^2$ e $|1\sigma_u|^2$) e da posição (z). Dica: As expressões dos orbitais atômicos e moleculares, bem como da integral de overlap (S), são dadas no texto-base da Aula 08.

(b) No gráfico, a densidade de probabilidade do orbital ligante deve ser maior na região $z \approx 0$, em comparação à densidade de probabilidade do orbital antiligante. Discuta esse fato fisicamente, abordando os conceitos de interferência e compartilhamento eletrônico.

5) [2.0 pontos] Considerando a expansão do orbital molecular como combinação linear de orbitais atômicos, $\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$, o valor esperado da energia do íon H_2^+ pode ser escrito na forma

$$E = \frac{(c_A^2 + c_B^2)\alpha + 2c_Ac_B\beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS},$$

onde se utilizou a notação $\alpha = H_{AA} = H_{BB}$ e $\beta = H_{AB} = H_{BA}$ para os elementos de matriz da Hamiltoniana na base dos orbitais atômicos, e S para a integral de overlap (produto escalar dos orbitais atômicos). Os coeficientes de combinação linear, c_A e c_B , são admitidos reais.

(a) De acordo com o Método Variacional, os coeficientes c_A e c_B devem ser escolhidos de forma a minimizar a energia. Mostre que as condições estacionárias $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0$ e $\frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$ resultam em um sistema homogêneo de equações lineares para c_A e c_B , que pode ser expresso na forma

$$\begin{bmatrix} (\alpha - E) & (\beta - ES) \\ (\beta - ES) & (\alpha - E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

(b) Imponha a condição de existência de soluções não triviais (equação secular) e obtenha os autovalores de energia.

2.1 Gabarito das Atividades de Avaliação

1) As eqs. (27) e (28) do texto-base da Aula 07, obtidas para o estado $1s^2$ do átomo de hélio em função da carga nuclear Z , também são válidas para os estados $1s^2$ dos íons Li^+ , Be^{2+} e B^{3+} .

(a) [1.0 ponto] Aplicando a eq. (28) do texto-base, obtemos: $Z'_{\text{Li}^+} = 2.6875$, $Z'_{\text{Be}^{2+}} = 3.6875$, $Z'_{\text{B}^{3+}} = 4.6875$. (b) [1.0 ponto] Já a eq. (27), utilizando as cargas nucleares (Z) e as cargas efetivas (Z') calculadas acima, permite obter as energias: $E_{\text{Li}^+} = -7.2226$ Hartree, $E_{\text{Be}^{2+}} = -13.598$ Hartree, $E_{\text{B}^{3+}} = -21.973$ Hartree.

2) (a) [1.0 ponto] Identificando os valores dos momentos angulares de spin (S), orbital (L) e total (J) nos termos de multipletto, $(^{2S+1}L_J)$, percebemos que ambos os estados têm spin $S = \frac{1}{2}$, de forma que a primeira regra de Hund não permite decidir qual o mais estável. Além disso, ambos têm momento angular orbital $L = 1$, fazendo com que a segunda regra também não permita decidir qual o estado com menor energia. Observando que a subcamada $2p^5$ está mais do que semi-preenchida (pode acomodar até 6 elétrons), o estado com maior momento angular total ($J = \frac{3}{2}$) é o mais estável: $^2P_{3/2}$.

(b) [1.0 ponto] O estado tripleto deve ter menor energia em decorrência da correlação de spin. Também é aceitável mencionar o buraco de Fermi no estado tripleto, ou a regra de Hund de máximo spin. Também é razoável explicar o fenômeno fisicamente, argumentando que no estado tripleto os elétrons têm menores probabilidades de estarem próximos, pois o estado orbital é anti-simétrico. Assim, a repulsão eletrônica é menos intensa no estado tripleto do que no singlete (estado orbital simétrico), estabilizando o primeiro em relação ao segundo.

3) (a) [1.0 ponto, 0.25 para cada sub-item] A subcamada $3d$ tem $(n + l) = 5$, enquanto a subcamada $4s$ tem $(n + l) = 4$. De acordo com as regras de Madelung, $4s$ tem menor energia. Assim, na configuração (i) os orbitais não estão ordenados conforme o Princípio de Pauli (em ordem crescente de energia).

O ordenamento em energia e a ocupação dos orbitais moleculares da configuração (ii) estão em acordo com as regras de Madelung e o Princípio de Pauli, correspondendo ao estado fundamental do átomo.

A configuração (iii) é um estado excitado do átomo, pois um elétron foi promovido do orbital $4s$ para o $3d$.

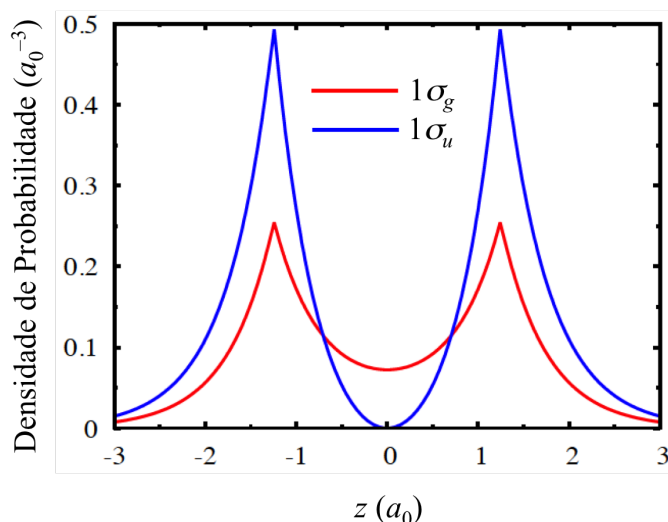
Ambas as subcamadas $3p$ e $4s$ têm $(n + l) = 4$. Porém, $3p$ tem menor energia, segundo as regras de Madelung (menor n). Assim, na configuração (iv) os orbitais não estão ordenados conforme o Princípio de Pauli (em ordem crescente de energia).

(b) [1.0 ponto] A configuração eletrônica do estado fundamental do átomo é $1s^2 2s^1$. Em geral, quanto maior o momento angular do orbital, menor sua penetração na região de caroço do átomo, fazendo com o que o elétron no orbital $2p$ tenha menor probabilidade na vizinhança do núcleo do que o elétron no orbital $2s$. Portanto, a blindagem da interação elétron-núcleo, pelos elétrons de caroço ($1s^2$), é mais eficiente para o orbital $2p$ do que para o orbital $2s$. Uma vez que a interação elétron núcleo estabiliza o átomo, por ser atrativa, a energia será maior com o elétron no orbital $2p$ do que no orbital $2s$.

4) (a) [1.0 ponto] O gráfico é mostrado na figura abaixo. As principais características, a serem aferidas, são (i) as diferenças na região internuclear (a densidade antiligante vai a zero em $z = 0$) e na vizinhança dos núcleos (máximos da densidade antiligante mais pronunciados); (ii) a forma das curvas: máximos nas posições dos núcleos (com derivadas

descontínuas), concavidade positiva em $z = 0$, e comportamento decrescente (tendendo a zero) para $z \rightarrow \pm\infty$; (iii) também devem ser indicadas as unidades de inverso do volume para as densidades e comprimento para a coordenada z ; (iv) magnitudes das curvas (altura dos máximos e mínimos) razoáveis.

(b) [1.0 ponto] Na região internuclear, a densidade de probabilidade do orbital ligante é apreciável em $z \approx 0$, existindo densidade eletrônica significativa nessa região. A densidade relativamente alta resulta de interferência construtiva entre os orbitais atômicos com fases iguais ($\phi_A + \phi_B$), e o acúmulo de densidade na região internuclear pode ser interpretado como compartilhamento do elétron. O orbital antiligante apresenta interferência destrutiva entre amplitudes de fases opostas ($\phi_A - \phi_B$) na região internuclear, tornando a densidade muito baixa em $z \approx 0$. Observa-se o acúmulo de probabilidade em torno dos núcleos, manifestando caráter diatômico, sem compartilhamento eletrônico.



5) (a) [1.5 ponto] Será conveniente definir o numerador (N) e o denominador (D) na expressão da energia,

$$E = \frac{(c_A^2 + c_B^2)\alpha + 2c_Ac_B\beta}{c_A^2 + c_B^2 + 2c_Ac_BS} = \frac{N}{D}.$$

Observando que

$$\frac{\partial N}{\partial c_A} = 2(c_A\alpha + c_B\beta) \quad \text{e} \quad \frac{\partial D}{\partial c_A} = 2(c_A + c_BS),$$

teremos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_A} = 0 &\implies \frac{1}{D^2} [(\partial N/\partial c_A)D - N(\partial D/\partial c_A)] = 0 \implies \\ &\implies \frac{\partial N}{\partial c_A} = \frac{N}{D} \frac{\partial D}{\partial c_A} = E \frac{\partial D}{\partial c_A}. \end{aligned}$$

Assim:

$$2(c_A\alpha + c_B\beta) = 2E(c_A + c_BS) \implies (\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0. \quad (\text{i})$$

De forma semelhante,

$$\frac{\partial N}{\partial c_B} = 2(c_B\alpha + c_A\beta) \quad \text{e} \quad \frac{\partial D}{\partial c_B} = 2(c_B + c_A S),$$

bem como

$$\frac{\partial E}{\partial c_B} = 0 \implies \frac{1}{D^2} [(\partial N/\partial c_B)D - N(\partial D/\partial c_B)] = 0 \implies \frac{\partial N}{\partial c_B} = E \frac{\partial D}{\partial c_B},$$

de forma que

$$2(c_B\alpha + c_A\beta) = 2E(c_B + c_A S) \implies (\alpha - E)c_B + (\beta - ES)c_A = 0. \quad (\text{ii})$$

As eqs. (i) e (ii) definem um sistema linear homogêneo, que pode ser expresso na forma

$$\begin{cases} (\alpha - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0 \\ (\beta - ES)c_A + (\alpha - E)c_B = 0 \end{cases},$$

ou em notação matricial,

$$\begin{bmatrix} (\alpha - E) & (\beta - ES) \\ (\beta - ES) & (\alpha - E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

(b) [0.5 ponto] Na expressão acima, c_A e c_B são incógnitas. A condição de existência de solução não trivial (diferente de $c_A = c_B = 0$) é que o determinante da matriz dos coeficientes seja nulo:

$$\begin{vmatrix} (\alpha - E) & (\beta - ES) \\ (\beta - ES) & (\alpha - E) \end{vmatrix} = 0 \implies (\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2 \implies (\alpha - E) = \pm(\beta - ES).$$

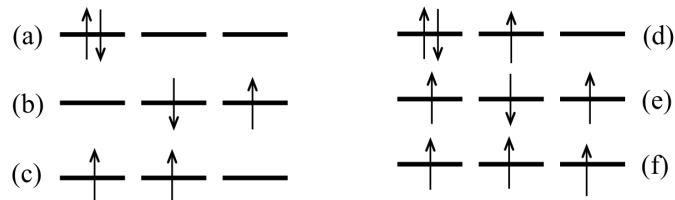
Há, portanto, duas raízes, que correspondem aos autovalores de energia,

$$E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}.$$

3 Exercícios de Apoio

1) As camadas eletrônicas dos átomos hidrogenoides são degeneradas, havendo n^2 estados com energias iguais, onde n é o número quântico principal. Demonstre esse resultado cumprindo duas etapas: (a) Obtenha $N_{l_{\max}}$, o número de orbitais contidos nas subcamadas $l = 0, 1, 2, \dots, l_{\max}$. Dica: Havendo $(2l + 1)$ projeções m para cada valor de l , o número de orbitais nas subcamadas cresce em progressão aritmética. (b) Utilize a relação entre os números quânticos principal (n) e de momento angular (l) característica dos átomos hidrogenoides, obtendo $N_{l_{\max}} = n^2$.

2) Os diagramas abaixo representam a ocupação da subcamada $2p$ por dois (esquerda) ou três (direita) elétrons. Elétrons com spins antiparalelos (singleto) são indicados por $\uparrow\downarrow$, enquanto elétrons com spins paralelos (tripletto) por $\uparrow\uparrow$. Quais diagramas são compatíveis com os estados $2p^2$ e $2p^3$ de menor energia?



3) A Hamiltoniana eletrônica do átomo de hélio pode ser decomposta em duas Hamiltonianas hidrogenoides ($H_1 + H_2$) e na repulsão eletrônica (V_{12}). (a) Utilizando teoria de perturbação de primeira ordem (discutida no curso de Física Quântica), é possível estimar a energia de repulsão eletrônica na forma

$$E_{12} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 V_{12} |\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2,$$

onde ϕ_{1s} é o orbital 1s do átomo hidrogenoide, com $Z = 2$. Calcule E_{12} e compare o resultado com a integral de Coulomb calculada com a carga efetiva $Z' = 1.6875$.

3.1 Respostas dos Exercícios de Apoio

1) (a) Utilizando a fórmula para soma de uma progressão aritmética:

$$N_{l_{\max}} = \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l + 1) = (l_{\max} + 1)^2.$$

(b) Uma vez que $0 \leq l \leq (n - 1)$ na solução do átomo hidrogenoide, basta identificar $l_{\max} = (n - 1)$ e obter $N_{l_{\max}} = n^2$.

2) a configuração $2p^2$ de menor energia é (c), em razão da maior estabilidade de estado tripleto (correlação de spin). Da mesma forma, (f) é a configuração $2p^3$ de maior spin, sendo a mais estável.

3) A energia E_{12} é a integral de Coulomb, porém calculada com a carga nuclear $Z = 2$ (ver Apêndice B no texto de apoio da Aula 07). Dessa forma,

$$E_{12} = \frac{10e^2}{8a_0} = 1.250 \text{ Hartree}.$$

Com a carga efetiva, obtivemos

$$J = \frac{5e^2}{8a_0} Z' = 1.055 \text{ Hartree}.$$