

**Spin e Princípio de exclusão de Pauli**

## Spin e Princípio de exclusão de Pauli

---

### **METAS:**

- Introduzir o spin.
- Introduzir o formalismo utilizado na descrição de spin  $1/2$ .
- Introduzir o Princípio de exclusão.
- Introduzir os princípios da descrição de átomos de muitos elétrons.

### **OBJETIVOS:**

Ao fim da aula os alunos deverão ser capazes de:

- resolver problemas que envolvem o spin do elétron;
- utilizar o Princípio de exclusão;
- introduzir o conceito de configuração eletrônica para átomos de muitos elétrons;

### **PRÉ-REQUISITOS:**

- formalismo da mecânica quântica.
- Momento angular.
- Átomos de um elétron.

## 10.1 Introdução

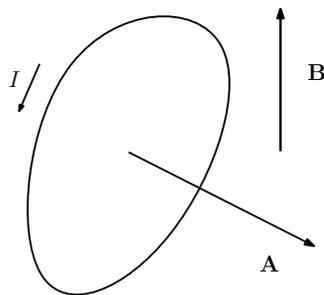
A existência do spin do elétron – um momento angular “intrínseco” que não se exprime em termos das coordenada da partícula e dos componentes do momento linear – hoje é um fato bem conhecido. O spin foi proposto e, depois, introduzido na mecânica quântica para explicar os resultados da experiência de Stern e Gerlach. Porém, a descoberta do spin tornou possível a formulação de um dos princípios mais importantes da física: o Princípio de exclusão. Este princípio explica, no contexto da mecânica quântica, as configurações eletrônicas dos átomos de muitos elétrons e, deste modo, as propriedades químicas dos elementos e a tabela periódica.

Uma série de experiências realizada por Otto Stern e Walter Gerlach em 1922 mostrou certas características inesperadas do momento magnético de alguns átomos. Mas o que é o momento magnético na mecânica quântica?

## 10.2 Momento magnético e spin

### 10.2.1 Momento magnético

Consideremos uma espira plana que carrega uma corrente elétrica  $I$ .



Um campo magnético  $\mathbf{B}$  exerce sobre a espira um torque  $\boldsymbol{\tau}$  dado por

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}, \quad (10.1)$$

onde o momento magnético da espira  $\boldsymbol{\mu}$  é

$$\boldsymbol{\mu} = I\mathbf{A}, \quad (10.2)$$

Figura 10.1: Momento magnético de uma espira carregando uma corrente.

sendo  $\mathbf{A}$  um vetor normal ao plano da espira e cujo módulo é igual à área limitada pela espira.

## Spin e Princípio de exclusão de Pauli

---

Uma partícula carregada clássica de massa  $m$  e carga  $q$ , movendo-se com velocidade  $v$  ao longo de uma órbita circular de raio  $r$ , é equivalente a uma corrente

$$I = q \frac{v}{2\pi r},$$

portanto, o módulo do momento magnético associado à partícula é igual a

$$\mu = IA = q \frac{v}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = \frac{q}{2} vr$$

e o momento magnético é

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2m} \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{q}{2m} \mathbf{L}, \quad (10.3)$$

onde  $\mathbf{L}$  é o momento angular da partícula. Assumimos que o operador do momento magnético do átomo do hidrogênio é dado por

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{L}}. \quad (10.4)$$

Sendo proporcional ao momento angular, o momento magnético é quantizado.

Os valores possíveis do módulo  $\mu$  do momento magnético são

$$\mu = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (10.5)$$

onde  $l$  é o número quântico do momento angular e

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (10.6)$$

e chamado *magneton de Bohr*. Os componentes do momento magnético também são quantizados. Para um dado valor  $l$  do número quântico do momento angular os valores possíveis de  $\mu_z$ , por exemplo<sup>45</sup>, são

$$\mu_z = \mu_B m_l, \quad m = -l, -l+1, \dots, l. \quad (10.7)$$

Substituindo os valores das constantes, obtemos para o magneton de Bohr

$$\mu_B = 5,788 \times 10^{-5} \text{ eV/T} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2. \quad (10.8)$$

---

<sup>45</sup>Os valores possíveis de  $S_x$  e  $S_y$  são os mesmos, claro. No entanto, os observáveis  $S_z$  e  $S_x$ , por exemplo, não são compatíveis.

O átomo se comporta como um dipolo magnético. Na presença de um campo magnético  $\mathbf{B}$ , a energia potencial associada à interação do campo com um dipolo magnético clássico é igual a

$$V_B = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \quad (10.9)$$

Se o campo não é uniforme, a força exercida sobre o dipolo,

$$\mathbf{F} = -\nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B})$$

não é igual a zero.

Voltando ao átomo do hidrogênio: na presença de um campo magnético  $\mathbf{B}$  é necessário incluir no hamiltoniano o termo adicional

$$\hat{H}_B = \frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{B}}, \quad (10.10)$$

onde os  $\hat{B}_x$ ,  $\hat{B}_y$ ,  $\hat{B}_z$  são os operadores de multiplicação por  $B_x$ ,  $B_y$ ,  $B_z$ , respectivamente. A ordem dos operadores na equação (10.10) não tem importância. Com efeito,

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{B}} = \hat{\mathbf{B}} \cdot \hat{\mathbf{L}},$$

porque o campo magnético satisfaz a equação  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ .

### 10.2.2 A experiência da Stern-Gerlach

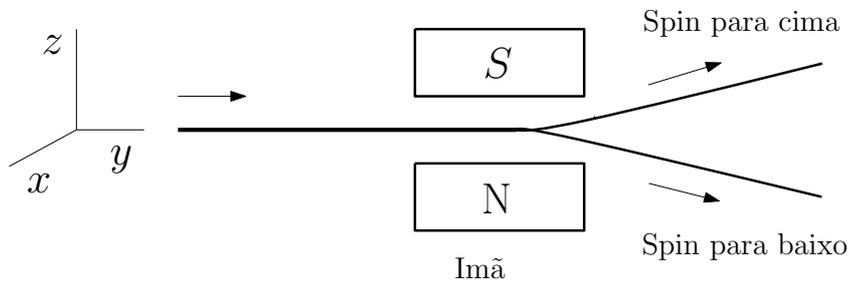


Figura 10.2: A experiência de Stern-Gerlach.

## Spin e Princípio de exclusão de Pauli

Em experiências, realizadas por Otto Stern e Walter Gerlach em 1922, foram feitas medidas do momento magnético de átomos de prata. Um desenho da experiência é mostrado na Figura 10.2.

As experiências de Stern-Gerlach foram realizadas em 1922, isto é, antes do desenvolvimento da mecânica quântica. Mas a quantização do momento angular era conhecida na teoria de Sommerfeld-Wilson.

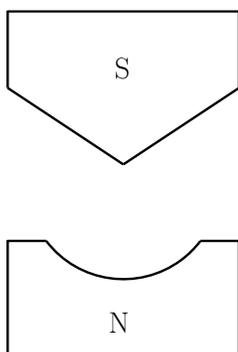


Figura 10.3: Seção transversal dos polos do ímã na experiência de Stern-Gerlach.

Um feixe de átomos de prata atravessam a região entre os polos de um ímã. Devido à forma dos polos, mostrada na Figura 10.3, o campo magnético na região não é constante e  $\frac{\partial B_z}{\partial z} > 0$ . Os átomos com valor positivo do componente  $\mu_z$  do momento magnético são deflexionados para cima e os átomos com  $\mu_z$  negativo são deflexionados para baixo. Os átomos com  $\mu_z = 0$  não sofrerão deflexão. Qualquer que seja o valor do número quântico  $l$ , na saída do aparelho terá um número ímpar de feixes de átomos, porque o número dos possíveis valores do número quântico magnético é igual a  $2l + 1$ , um número ímpar. Porém, foi observado um número par de feixes na saída do aparelho.

### 10.2.3 Spin

Não foi só a experiência de Stern-Gerlach. Contribuíram para o surgimento da hipótese do spin análises do efeito Zeeman (desdobramento de linhas espectrais em um campo magnético) e as ideias teóricas de Wolfgang Pauli sobre o princípio de exclusão. A necessidade de um novo número quântico levou, em 1925, à hipótese do *spin* de George Eugene Uhlenbeck e Samuel Abraham Goudsmit. Logo depois, o spin foi incorporado no formalismo da mecânica quântica.

O spin do elétron é um momento angular que existe independentemente do estado de movimento no qual a partícula se encontra. O *número quântico*

do spin  $s$  para o elétron é igual a  $1/2$ . O módulo do spin é igual a

$$S = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \hbar\sqrt{\frac{3}{4}},$$

porém, nos referimos ao número quântico  $s$  dizendo que o elétron tem “spin  $1/2$ ”.

O spin do elétron é quantizado e os valores possíveis do componente  $S_z$  são  $\pm 1/2$ .

Existem objetos com spin diferente de  $1/2$ , inclusive, objetos com “spin inteiro”, isto é, com número quântico do spin inteiro. Porém, o caso mais interessante é o “spin  $1/2$ ”. Os elétrons, mas, também os prótons, os nêutrons e os quarks têm spin  $1/2$ .

Com a descoberta do spin, o momento angular, definido pelas equações (8.32) deixou de ser a única forma de momento angular conhecida. Vamos no referir a ele como *momento angular orbital*.

## 10.3 Spin $1/2$ na mecânica quântica

### 10.3.1 Spinors

Para definir operadores do spin, precisamos de um “espaço do spin”. Consideremos o conjunto das matrizes-coluna da forma

$$\chi = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}, \quad (10.11)$$

onde  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são números complexos. O conjunto, cujos elemento vamos chamar de *spinors*, é, de um modo natural, um espaço vetorial sobre os complexos.

Uma matriz  $2 \times 2$  com entradas complexas

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (10.12)$$

é, de um modo natural, um operador  $\hat{A}$  no espaço de spinors, definido por

$$\hat{A}\chi = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} a_{11}\alpha_1 + a_{12}\alpha_2 \\ a_{21}\alpha_1 + a_{22}\alpha_2 \end{pmatrix}. \quad (10.13)$$

### Produto interno

Definiremos um produto interno no espaço de spinors. Seja  $\chi$  o spinor (10.11) e

$$\eta = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{pmatrix}.$$

O produto interno  $\langle \chi | \eta \rangle$  é dado por

$$\langle \chi | \eta \rangle = \begin{pmatrix} \alpha_1^* & \alpha_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \end{pmatrix} = \alpha_1^* \beta_1 + \alpha_2^* \beta_2. \quad (10.14)$$

O operador hermitiano conjugado de um operador  $\hat{A}$  no espaço dos spinors é um operador  $\hat{A}^\dagger$  tal que

$$\langle \hat{A}^\dagger \chi | \eta \rangle = \langle \chi | \hat{A} \eta \rangle \quad (10.15)$$

para todo par de spinors  $\chi, \eta$ . Um operador se diz hermitiano, se  $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ .

### 10.3.2 Operadores do spin

Definimos os três operadores,  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ , por

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z \quad (10.16)$$

onde  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  são as matrizes de Pauli,

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (10.17)$$

Os operadores  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  são hermitianos e, além disso, satisfazem as mesmas relações de comutação que os operadores do momento angular orbital  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ :

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y. \quad (10.18)$$

Os quadrados dos operadores do spin são proporcionais ao operador identidade,

$$\hat{S}_x^2 = \hat{S}_y^2 = \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}, \quad (10.19)$$

portanto, comutam com todo operador. Fazendo a soma dos quadrados dos operadores do spin, obtemos

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \equiv \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2. \quad (10.20)$$

### Autovalores

Decorre das relações (10.19) que o quadrado de qualquer autovalor de um operador do spin é igual a  $\hbar^2/4$ . Na verdade, cada um dos operadores  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_z$  possui dois autovalores,  $\hbar/2$  e  $-\hbar/2$ . Os spinors

$$\chi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (10.21)$$

são autovetores de  $\hat{S}_z$  associados aos autovalores  $\hbar/2$  e  $-\hbar/2$ , respectivamente. Os vetores  $\chi_{1/2}$ ,  $\chi_{-1/2}$  formam uma base no espaço de spinors. Todo spinor é representado por uma combinação linear dos spinors  $\chi_{1/2}$ ,  $\chi_{-1/2}$ .

### 10.3.3 Estados de spin

Os estados de spin são representados por spinors normalizados. Um spinor  $\chi$  é normalizado se

$$\langle \chi | \chi \rangle = 1. \quad (10.22)$$

Dois spinors normalizados,  $\chi_1$  e  $\chi_2$ , que diferem em um fator de fase apenas, isto é,  $\chi_2 = e^{i\phi}\chi_1$ , onde  $\phi$  é um número real, representam o mesmo estado de spin.

Existe uma infinidade de estados de spin, porém os estados determinados de  $S_z$  são frequentemente usados. Os autovalores de  $S_z$  têm a forma  $\hbar m_s$ , onde o número quântico  $m_s$  pode tomar os valores *semi-inteiros*  $\pm 1/2$ . O estado

## Spin e Princípio de exclusão de Pauli

de spin representado pelo spinor  $\chi_{1/2}$  é o estado determinado de  $S_z$  com valor  $\hbar/2$  de  $S_z$  (“spin para cima”). O estado representado pelo spinor  $\chi_{-1/2}$  é o estado com “spin para baixo” com valor determinado de  $S_z$  igual a  $-\hbar/2$ . A Figura 10.4 mostra esses estados, caracterizados por valores  $1/2$  e  $-1/2$  do número quântico  $m_s$ , respectivamente.

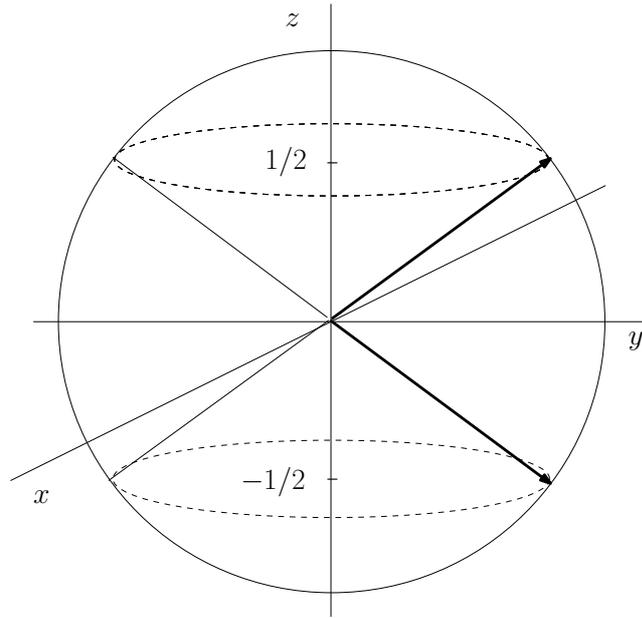


Figura 10.4: Estados de spin.

### 10.3.4 Estados de um elétron

Os estados de uma partícula com spin  $1/2$  (um elétron, por exemplo) são representadas por funções no espaço com valores no espaço de spinors. O produto interno de duas funções,

$$\psi(x, y, z) = \begin{pmatrix} f(x, y, z) \\ g(x, y, z) \end{pmatrix}, \quad \tilde{\psi}(x, y, z) = \begin{pmatrix} \tilde{f}(x, y, z) \\ \tilde{g}(x, y, z) \end{pmatrix}, \quad (10.23)$$

é dado por

$$\langle \psi | \tilde{\psi} \rangle = \iiint ([f(x, y, z)]^* \tilde{f}(x, y, z) + [g(x, y, z)]^* \tilde{g}(x, y, z)) dx dy dz. \quad (10.24)$$

Uma função se diz *normalizada*, se

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1.$$

Os estados do elétron são representados por funções normalizadas.

Estados determinados de  $S_z$  do elétron no átomo do hidrogênio são representadas por funções  $\psi_{nlm_l m_s}$ , sendo

$$\psi_{nlm_l, 1/2}(r, \theta, \phi) = \chi_{1/2} \psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi), \quad (10.25)$$

$$\psi_{nlm_l, -1/2}(r, \theta, \phi) = \chi_{-1/2} \psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi), \quad (10.26)$$

onde  $\psi_{nlm_l}$  são as funções que especificam estados do elétron “sem spin”, definidas na aula anterior. O número quântico  $m_s$  está no conjunto de números quânticos que especificam o estado.

### 10.3.5 Razão giromagnética

Para o momento angular orbital, a *razão giromagnética*, isto é, o módulo do coeficiente de proporcionalidade entre o momento angular e o momento magnético, é igual a  $e/(2m_e)$ , segundo a eq. (10.4). Para o spin a razão giromagnética é quase duas vezes maior: o operador do momento magnético  $\hat{\mu}_s$  associado ao spin é dado por

$$\hat{\mu}_s = -(2,00232) \frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{S}}. \quad (10.27)$$

Na mecânica quântica não-relativística, não há uma explicação teórica para este valor da razão giromagnética, mas a teoria relativística, baseada na equação de Dirac, consegue explicá-lo.

### 10.3.6 Momento angular total

Considerando um elétron, definimos o vetor-operador do *momento angular total*  $\hat{\mathbf{J}}$  por

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}. \quad (10.28)$$

**Exemplo 10.1.** Aplicando o operador

$$\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (10.29)$$

à função  $\psi_{nlm_l m_s}$ , obtemos

$$\begin{aligned} \hat{J}_z \psi_{nlm_l m_s} &= (\hat{L}_z + \hat{S}_z) \chi_{m_s} \psi_{nlm_l} = \chi_{m_s} \hat{L}_z \psi_{nlm_l} + (\hat{S}_z \chi_{m_s}) \psi_{nlm_l} \\ &= \chi_{m_s} (\hbar m_l) \psi_{nlm_l} + \frac{\hbar}{2} \chi_{m_s} \psi_{nlm_l} = \hbar(m_l + m_s) \psi_{nlm_l m_s}. \end{aligned}$$

Sendo  $m_l$  inteiro e  $m_s$  semi-inteiro, a soma  $m_l + m_s$  é um numero semi-inteiro.

Em unidades de  $\hbar$ , os valores possíveis do componente  $J_z$  do momento angular total do elétron são semi-inteiros.

Os operadores do momento angular orbital comutam com os operadores do spin,

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}] = 0. \quad (10.30)$$

Utilizando as equações (10.30), (8.33) e (10.18), podemos mostrar que os operadores  $\hat{J}_x$ ,  $\hat{J}_y$ ,  $\hat{J}_z$  satisfazem as mesmas relações de comutação que os componentes do momento angular orbital e os do spin,

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y. \quad (10.31)$$

Em decorrência disso, os autovalores do operador  $\hat{\mathbf{J}}^2$  são da forma  $\hbar^2 j(j+1)$  onde  $j$  é o número quântico do momento orbital total. Os operadores  $\hat{\mathbf{L}}^2$  e  $\hat{\mathbf{S}}^2$  comutam com  $\hat{\mathbf{J}}^2$ . Para um dado valor de  $l$  (lembramos que o número quântico do spin  $s = 1/2$  para o elétron) os valores possíveis de  $j$  são todos os números sei-inteiros que satisfazem as desigualdades

$$|l - 1/2| \leq s \leq |l + 1/2|. \quad (10.32)$$

Os operadores  $\hat{L}_z$  e  $\hat{S}_z$  não comutam com  $\hat{\mathbf{J}}^2$  e as funções  $\psi_{nlm_l m_s}$  não são, geralmente, autofunções de  $\hat{\mathbf{J}}^2$ .

**Exemplo 10.2.** Seja  $l = 0$ . As desigualdades (10.32) se reduzem a

$$1/2 \leq j \leq 1/2.$$

Logo,  $j = 1/2$ . As função  $\psi_{n00m_s}$  é uma autofunção do operador  $\hat{\mathbf{J}}^2$  (associada ao autovalor  $3\hbar^2/4$ ) e, também, do operador  $\hat{J}_z$  (associada ao autovalor  $m_s$ ).

**Exemplo 10.3.** Seja  $l = 1$ , logo  $j = 1/2, 3/2$ . Verifica-se que

$$\hat{J}_z \psi_{n,1,1,1/2} = \frac{3}{2} \hbar \psi_{n,1,1,1/2}, \quad \hat{\mathbf{J}}^2 \psi_{n,1,1,1/2} = \hbar^2 \frac{3}{2} \left( \frac{3}{2} + 1 \right) \psi_{n,1,1,1/2},$$

logo,  $\psi_{n,1,1,1/2}$  é uma autofunção como de  $\hat{\mathbf{J}}^2$ , tanto de  $\hat{J}_z$ . Porém, a função  $\psi_{n,1,-1,1/2}$ , por exemplo, não é uma autofunção de  $\hat{\mathbf{J}}^2$ .

O operador  $\hat{\mathbf{J}}^2$  comuta com  $\hat{\mathbf{L}}^2$  e  $\hat{\mathbf{S}}^2$ , mas não comuta com  $\hat{\mathbf{L}}$  e  $\hat{\mathbf{S}}$ .

## 10.4 Átomos de muitos elétrons e princípio de exclusão

### 10.4.1 Átomos de muitos elétrons

O número de elétrons em um átomo neutro é igual a carga do núcleo em unidades de  $e$ . Suponhamos que o núcleo do átomo está em repouso na origem. Na mecânica clássica, a energia do sistema é dada por

$$E = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=2}^Z \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (10.33)$$

onde  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{p}_i$  são o vetor-posição e o momento linear do  $i$ -ésimo elétron, respectivamente. Logo, o hamiltoniano do sistema na mecânica quântica terá a forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=2}^Z \sum_{j=1}^{i-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (10.34)$$

onde

$$\nabla_i = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z_i}, \quad i = 1, 2, \dots, Z.$$

## Spin e Princípio de exclusão de Pauli

---

Como não é possível resolver a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (10.35)$$

até para um átomo com dois elétrons, vários métodos foram desenvolvidas para obter soluções aproximadas. A aproximação mais simples é baseada em uma grande simplificação do hamiltoniano. O último termo na eq. (10.34), que representa a interação entre os elétrons, é omitido. O movimento de cada elétron se torna independente dos outros porque o aproximado é uma soma

$$\hat{H}_{\text{aprox}} = \sum_{i=1}^Z \hat{H}_i,$$

onde, para cada  $i = 1, 2, \dots, Z$ ,

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (10.36)$$

é o hamiltoniano para um átomo de um elétron. A equação

$$\hat{H}_{\text{aprox}}\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (10.37)$$

admite separação de variáveis e o problema se reduz ao sistema de problemas de autovalor independentes

$$\hat{H}_i\psi_i = E\psi_i, \quad i = 1, 2, \dots, Z. \quad (10.38)$$

Os autovalores de  $\hat{H}_i$  são dadas pela eq. (9.30) e as autofunções são

$$\psi_{nlm_l m_s} = \chi_{m_s} \psi_{nlm_l} \quad (10.39)$$

onde  $\psi_{nlm_l}$  é dada na eq. (9.31). Logo, os autovalores de  $\hat{H}_{\text{aprox}}$  têm a forma

$$E = \sum_{i=1}^Z E_{n_i} \quad (10.40)$$

e as autofunções separáveis são produtos de funções da forma

$$\psi_{nlm_l m_s} = \chi_{m_s} \psi_{nlm_l},$$

onde  $\psi_{nlm_l}$  são dadas na eq. (9.31).

**Exemplo 10.4.** Consideremos um átomo com dois elétrons. Os autovalores do hamiltoniano são

$$E_{n_1 n_2} = E_{n_1} + E_{n_2}, \quad (10.41)$$

onde  $n_1, n_2$  são os dois valores do número quântico principal na especificação da autofunção

$$\begin{aligned} \psi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}; n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}}(r_1, \theta_1, \phi_1; r_2, \theta_2, \phi_2) \\ = \psi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}(r_1, \theta_1, \phi_1) \psi_{n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}}(r_2, \theta_2, \phi_2). \end{aligned} \quad (10.42)$$

Porém, notamos que a função

$$\begin{aligned} \psi_{n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}; n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}(r_1, \theta_1, \phi_1; r_2, \theta_2, \phi_2) \\ = \psi_{n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}}(r_1, \theta_1, \phi_1) \psi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}(r_2, \theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (10.43)$$

também é uma autofunção do hamiltoniano, associada ao mesmo autovalor  $E_{n_1 n_2}$ .

## 10.4.2 Princípio de exclusão de Pauli

### Partículas idênticas

As funções  $\psi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}; n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}}$  e  $\psi_{n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}; n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}$  representam estados diferentes do átomo? Aceitando uma resposta positiva, estamos admitindo a possibilidade de “enumerar” os elétrons no átomo. Com efeito, a energia do primeiro elétron seria igual a  $E_{n_1}$  e a energia do segundo seria igual a  $E_2$  no estado representado pela função  $\psi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}; n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}}$ , eq. (10.42). No estado representado pela função  $\psi_{n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}; n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}$  os elétrons teriam as energias trocadas. Os operadores  $\hat{H}_1$  e  $\hat{H}_2$ , dados pela eq. (10.36) para  $i = 1, 2$ , representam os observáveis “energia do primeiro elétron” e “energia do segundo elétron”. Sempre que esses observáveis assumem valores distintos, podemos distinguir entre o “primeiro elétron” e o “segundo elétron”. Porém, não existem maneiras de enumerar os elétrons.

## Spin e Princípio de exclusão de Pauli

---

Todos os elétrons são idênticos. Duas moedas de mesmo valor são “iguais”, mas é sempre possível fazer uma marca que permitirá distinguir a “primeira moeda” da “segunda”. Esta possibilidade não existe para os elétrons.

Uma função que representa um estado do átomo do hélio tem que sofrer uma mudança irrelevante na operação de troca dos estados dos dois elétrons. A única “mudança irrelevante” para uma função normalizada seria ganhar um “fator de fase”, isto é, receber um multiplicador da forma  $e^{i\varphi}$  onde  $\varphi$  é uma constante real. Existem apenas duas opções para a função que representa o estado no qual *um* dos elétrons é caracterizado por valores  $n_1, l_1, m_{l1}, m_{s1}$  dos números quânticos e *outro* – pelo conjunto de valores  $n_2, l_2, m_{l2}, m_{s2}$ . Essas opções são:

- a função simetrizada, isto é, uma combinação linear com coeficientes iguais das funções  $\psi_{n_1 l_1 m_{l1} m_{s1}; n_2 l_2 m_{l2} m_{s2}}$  e  $\psi_{n_2 l_2 m_{l2} m_{s2}; n_1 l_1 m_{l1} m_{s1}}$ ;
- a função antisimetrizada

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1 l_1 m_{l1} m_{s1}; n_2 l_2 m_{l2} m_{s2}} - \psi_{n_2 l_2 m_{l2} m_{s2}; n_1 l_1 m_{l1} m_{s1}}]. \quad (10.44)$$

A argumentação para o caso de duas partículas pode ser generalizada para sistemas de qualquer número de partículas idênticas. A função que representa um estado físico do sistema é simétrica ou antisimétrica em relação a troca dos estados de um par de partículas.

### Bósons e férmions

Partículas para as quais se realiza a primeira possibilidade (função simétrica em relação a trocas) são chamadas *bósons*. Partículas para os quais é válida a segunda opção (função antisimétrica) são chamadas *férmions*. Ocorre que todas as partículas com spin inteiro são bósons e todas as partículas com spin semi-inteiro são férmions. Então, quando o estados dos elétrons no átomo de hélio são caracterizados pelos valores  $n_1, l_1, m_{l1}, m_{s1}$  e  $n_2, l_2, m_{l2}, m_{s2}$ , o

estado do átomo é representado pela função antisimetrizada (10.44). Isto é válido, se  $(n_1, l_2, m_{l1}, m_{s1}) \neq (n_2, l_2, m_{l2}, m_{s2})$ . Porque, se  $(n_1, l_2, m_{l1}, m_{s1}) = (n_2, l_2, m_{l2}, m_{s2})$ , a função (10.44) é igual a zero e não representa um estado do átomo. As considerações podemos generalizar para átomos com qualquer número de elétrons. Assim, chegamos a uma das afirmativas mais importantes na física: o Princípio de exclusão.

### Princípio de exclusão de Pauli

Em um dado sistema, dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado.

Este é o princípio foi formulado por Wolfgang Pauli em 1925.

### 10.4.3 Configurações eletrônicas dos átomos

Qual é o estado fundamental de um dado átomo? Se os elétrons fossem bósons, todos os elétrons ocuparão estados com  $n = 1$ . Porém, os elétrons são férmions.

Os estados de um elétron, caracterizados por um dado valor do número quântico principal  $n$ , pertencem a uma *camada*. Todos os estados de uma dada camada têm distribuições radiais de probabilidade semelhantes (para as primeiras três camadas as distribuições são mostradas nas Figuras 9.4–9.6). As camadas são designadas por letras maiúsculas, conforme a tabela a seguir.

n	1	2	3	4
Camada	K	L	M	N

No estado fundamental do átomo do hidrogênio, o estado do único elétron do átomo é caracterizado por  $n = 1, l = 0$ . O elétron está na camada K e a *configuração eletrônica* do átomo do hidrogênio é designada por  $1s$ .

Com o hélio termina o preenchimento da camada K. Com efeito, na camada K o valor número quântico principal  $n$  é igual a um, logo,  $l = 0, m_l = 0$  e existem dois estados que podem ser rotulados pelos valores  $\pm 1/2$  do número quântico  $m_s$ . A configuração eletrônica do hélio é  $(1s)^2$ .

## Spin e Princípio de exclusão de Pauli

---

A camada L, cujo preenchimento se inicia com o lítio, contém duas subcamadas caracterizadas por  $l = 0$  e  $l = 1$ . Na qual das subcamadas está um dos elétrons do lítio? Desprezando a interação entre os elétrons não podemos responder essa pergunta. Porém, métodos mais avançados permitem mostrar que a energia na subcamada  $2s$  é um pouco menor do que a energia na subcamada  $2p$ . A configuração eletrônica do lítio é  $1s^2 2s$ .

O preenchimento da segunda camada continua com o preenchimento da subcamada  $2s$  e, depois da subcamada  $2p$ . A tabela a seguir mostra as configurações eletrônicas dos elementos com  $Z \leq 10$ .

Elemento	Símbolo	$Z$	Configuração eletrônica
Hidrogênio	H	1	$1s$
Hélio	He	2	$1s^2$
Lítio	Li	3	$1s^2 2s$
Berílio	Be	4	$1s^2 2s^2$
Boro	B	5	$1s^2 2s^2 2p$
Carbono	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Nitrogênio	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Oxigênio	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Flúor	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Neônio	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$

## 10.5 Atividades

**ATIV. 10.1.** Mostre que na experiência de Stern-Gerlach os átomos com projeção do momento angular sobre o eixo  $z$  positiva são, realmente, deflexionados para cima.

## 10.6 Conclusões

- Spin é um momento angular intrínseco do elétron.

- O número quântico do spin do elétron  $s$  é igual a  $1/2$ .
- O valor da razão giromagnética para o spin é (quase) duas vezes maior do que para o momento orbital.
- Valores compatíveis dos quatro números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$  especificam um estado do átomo do hidrogênio.
- As partículas com spin inteiro são bósons.
- As partículas com spin semi-inteiro são férmions.
- Para os férmions e, em particular, para os elétrons, é válido o Princípio de exclusão.
- Os números quânticos que especificam o estado de um único elétron são usados na classificação dos estados de átomos de muitos elétrons.

### 10.7 Resumo

Um momento magnético é associado ao momento angular orbital de uma partícula carregada. O momento magnético é quantizado. Explicamos a experiência de Stern-Gerlach. Introduzimos o spin e o momento magnético associado ao spin. Introduzimos o conceito de partículas idênticas na mecânica quântica. Explicamos a diferença entre bósons e férmions. Introduzimos o Princípio de exclusão. Explicamos a descrição das configurações eletrônicas de átomos de muitos elétrons.

### 10.8 Glossário

- bóson
- camada
- férmion

## Spin e Princípio de exclusão de Pauli

---

- magneton de Bohr
- matrizes de Pauli
- momento angular total
- princípio de exclusão
- razão giromagnética
- spin
- spin 1/2
- spinor
- subcamada

### 10.9 Atividades

**ATIV. 10.2.** Mostre que na experiência de Stern-Gerlach os átomos com componente do momento angular ao longo do eixo  $z$  positivo são, realmente, deflexionados para cima.

**ATIV. 10.3.** Mostre que os operadores do spin  $\hat{S}_x$ ,  $\hat{S}_y$ ,  $\hat{S}_z$  são hermitianos.

**ATIV. 10.4.** Mostre que os operadores do spin satisfazem as relações de comutação (10.18).

**ATIV. 10.5.** Ache autovetores do operador  $\hat{S}_y$ , associados aos autovalores  $\hbar/2$  e  $-\hbar/2$ .

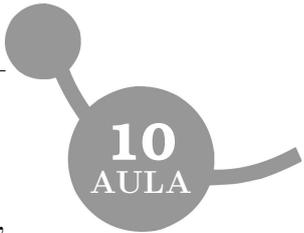
### 10.10 Referências

1. EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*. Rio de Janeiro: Campus, 1979.

## Introdução a Mecânica Quântica

---

2. GRIFFITHS, D. J. *Mecânica Quântica*. São Paulo: Pearson, 2011.
3. GASIOROWICZ, S. *Quantum physics*. Third edition. New York: Wiley, 2003.
4. GREINER, W. *Quantum Mechanics: An Introduction*. Berlin: Springer-Verlag, 2000.



**10**  
AULA

## Apêndice A

# Integral Gaussiana

A antiderivada da função

$$f(x) = e^{-x^2}$$

não se exprime em termos de funções elementares. No entanto, a integral definida de  $e^{-x^2}$  em toda a reta real (a integral Gaussiana) pode ser facilmente calculada<sup>1</sup>,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \pi^{1/2}. \quad (\text{A.1})$$

A eq. (A.1) pode ser usada para avaliar várias integrais. Em particular, seja  $I(\alpha)$  a função definida por

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx. \quad (\text{A.2})$$

para  $\Re\alpha > 0$ . Fazendo na integral (A.2) a mudança da variável  $x = \alpha^{-1/2}y$ , encontramos

$$I(\alpha) = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}. \quad (\text{A.3})$$

Derivando ambos os membros da eq. (A.2), temos

$$\frac{d^n}{d\alpha^n} I(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^n}{dx^n} e^{-\alpha x^2} dx = (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx. \quad (\text{A.4})$$

---

<sup>1</sup>Ver, por exemplo, [http://pt.wikipedia.org/wiki/Integral\\_Gaussiana](http://pt.wikipedia.org/wiki/Integral_Gaussiana), [http://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian\\_integral](http://en.wikipedia.org/wiki/Gaussian_integral).

---

Por outro lado, derivando a eq. (A.3), temos

$$\frac{d^n}{d\alpha^n} I(\alpha) = (-1)^n \frac{(2n-1)!}{2^{2n-1} \cdot (n-1)!} \frac{\pi^{1/2}}{\alpha^{n+1/2}}. \quad (\text{A.5})$$

Logo,

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2n-1)!}{2^{2n-1} \cdot (n-1)!} \frac{\pi^{1/2}}{\alpha^{n+1/2}}. \quad (\text{A.6})$$

## Apêndice B

# Constantes

### Constantes

- Velocidade da luz  $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$
- Permissividade do vácuo  $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2$
- Massa do elétron  $m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
- Módulo da carga do elétron  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
- Massa do próton  $m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- Constante de Planck  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- Constante de Stefan-Boltzmann  $\sigma = 5,670 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
- Valor da constante na lei de Wien (constante de dispersão de Wien):  
 $2,898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$

### Fator de conversão de unidades

$$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$$