



Universidade Federal do ABC

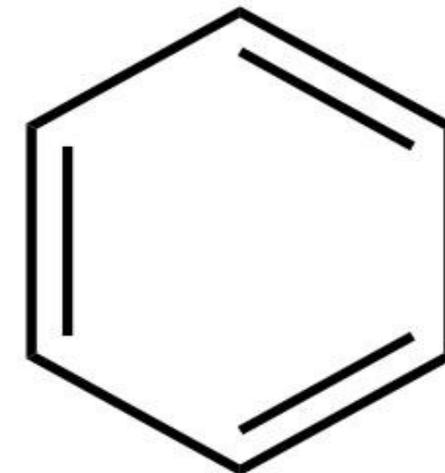
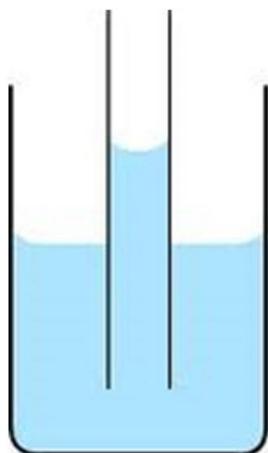
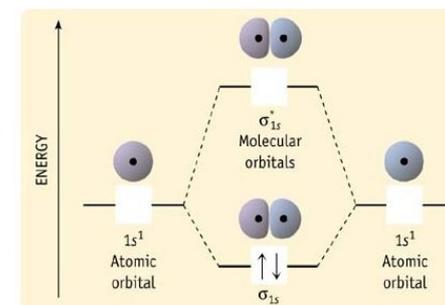
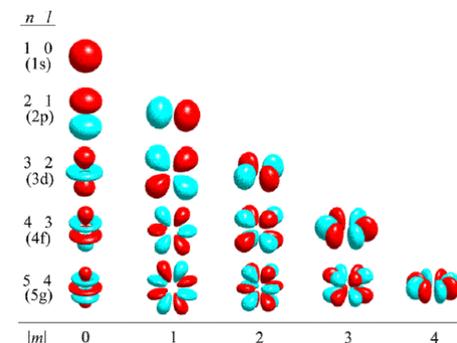
Interações Atômicas e Moleculares

3. Átomo de Hidrogênio, Sistema Periódico

Prof. Pieter Westera

pieter.westera@ufabc.edu.br

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/IAM.html>



A Equação de Schrödinger em Três Dimensões

Já que o mundo é 3D, temos que formular a física quântica em 3D também.
=> a função de onda e o potencial são funções de $\mathbf{r} = (x,y,z)$:

$$\psi = \psi(\mathbf{r}) = \psi(x,y,z), \quad V = V(\mathbf{r}) = V(x,y,z),$$

O operador energia cinética deve ser substituído pela versão 3D, isto é, $\partial^2/\partial x^2$ é substituído pelo operador laplaciano

$$\partial^2/\partial x^2 \Rightarrow \nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$$

$$\Rightarrow \text{E.d.S.: } -\hbar^2/2m \cdot (\partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2) + V(x,y,z) \cdot \psi = E \cdot \psi$$

Normalmente, em três dimensões, as soluções são caracterizadas por **três** parâmetros, ou **números quânticos**.

Frequentemente, **simetrias** resultam em **degenerescências** de níveis de energia.

A Equação de Schrödinger em Coordenadas Esféricas

Às vezes é útil usar **coordenadas esféricas**, i. e. quando o **potencial** é devido a uma **força central**, ou seja, **esfericamente simétrico**,

$$V(\mathbf{r}) = V(r) = V(\sqrt{x^2+y^2+z^2}):$$

$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\theta = \cos^{-1} z/r = \cos^{-1} z/\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\varphi = \tan^{-1} y/x$$

transformação inversa:

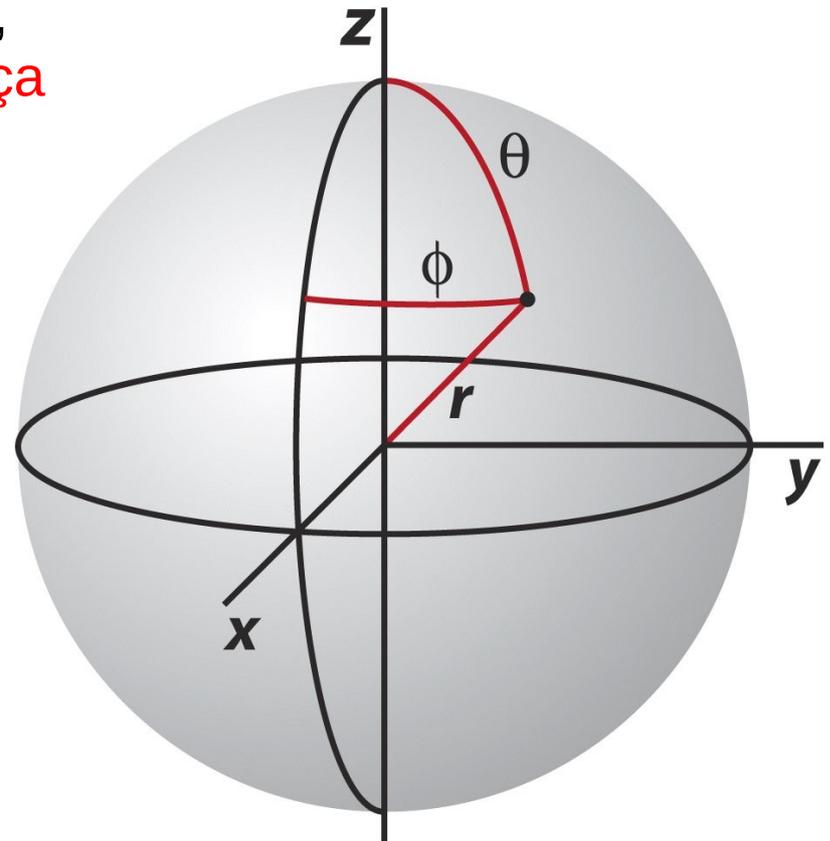
$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

O laplaciano também tem que ser escrito em coordenadas esféricas, e a Equação de Schrödinger vira:

$$-\hbar^2/2m \cdot 1/r^2 \cdot (r^2 \partial\psi/\partial r) - \hbar^2/2m [1/\sin \theta \partial/\partial\theta(\sin \theta \partial\psi/\partial\theta) + 1/\sin^2 \theta \partial^2\psi/\partial\varphi^2] + V(r,\theta,\varphi) \cdot \psi = E \cdot \psi$$



O Átomo de Hidrogênio

Para o átomo de hidrogênio (e outros hidrogenóides, isto é, átomos com 1 e⁻) é prático escolher o **origem** do sistema no **núcleo**.

=> Assim, o potencial que o núcleo aplica no elétron é o **potencial de Coulomb**, $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, onde Z é o número atômico (no. de prótons no núcleo, $+Ze$ é a carga do núcleo), e é a carga elementar, ϵ_0 é a permissividade e r é a distância núcleo-elétron.

=> Equação de Schrödinger pro elétron:

$$-\hbar^2/2m_e \cdot 1/r^2 \cdot (r^2 \partial\psi/\partial r) - \hbar^2/2m_e [1/\sin\theta \partial/\partial\theta(\sin\theta \partial\psi/\partial\theta) + 1/\sin^2\theta \partial^2\psi/\partial\varphi^2] + -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r \cdot \psi = E \cdot \psi$$

Como para toda **força central**, podemos **separar** a função de onda em três partes, cada uma dependendo apenas de uma das coordenadas:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot f(\theta) \cdot g(\varphi)$$

O Átomo de Hidrogênio

Um pouco de cálculo (vide Física Quântica) mostra, que as soluções são caracterizadas por **três números quânticos**, n , l e m

($n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$; $m = -l, \dots, l-1, l$) e são da forma:

$$R(r) = R_{nl}(r) = a_0/Zr \cdot e^{-Zr/a_0} L_{nl}(Zr/a_0), \text{ onde } a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2/m_e e^2 = \text{raio de Bohr,}$$

L_{nl} são polinômios de n -ésima ordem chamados polinômios de Laguerre

$$f(\theta) = f_{lm}(\theta) = (\sin \theta)^{|m|}/2^{|l|}! [d/d(\cos \theta)]^{|l+|m|} (\cos^2 \theta - 1)^{|l|},$$

chamadas funções de Legendre associadas

$$g(\varphi) = g_m(\varphi) = e^{im\varphi} \Rightarrow |g(\varphi)|^2 = 1 \text{ (não importa no cálculo de } P(r))$$

As funções $f(\theta)$ e $g(\varphi)$ são **as mesmas** para **cada potencial esfericamente simétrico** e são frequentemente juntadas:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = f_{lm}(\theta)g_m(\varphi) \Rightarrow \text{harmônicas esféricas}$$

$$\Rightarrow \psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot f_{lm}(\theta) \cdot g_m(\varphi)$$

$$E = E_n = -Z^2/n^2 \cdot E_0, \text{ onde } E_0 = m_e e^4/32\pi^2\epsilon_0^2 \hbar^2 = \text{energia de Bohr}$$

As **energias dependem** apenas de $n \Rightarrow$ **degenerescência** em l e m

O Átomo de Hidrogênio

Orbitais

A distribuição de probabilidade de estadia de um elétron com função de onda $\psi(\mathbf{r})$, $P(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$, é chamada **orbital** do elétron, o análogo quântico à órbita.

O Átomo de Hidrogênio

Como Interpretar a parte **radial**,

$$R_{nl}(r) = a_0/Zr \cdot e^{-Zr/a_0n} L_{nl}(Zr/a_0)?$$

Gráficos das partes radiais das funções de onda com $n = 1, 2$ e 3

Fórmulas das partes radiais das funções de onda com $n = 1, 2$ e 3

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

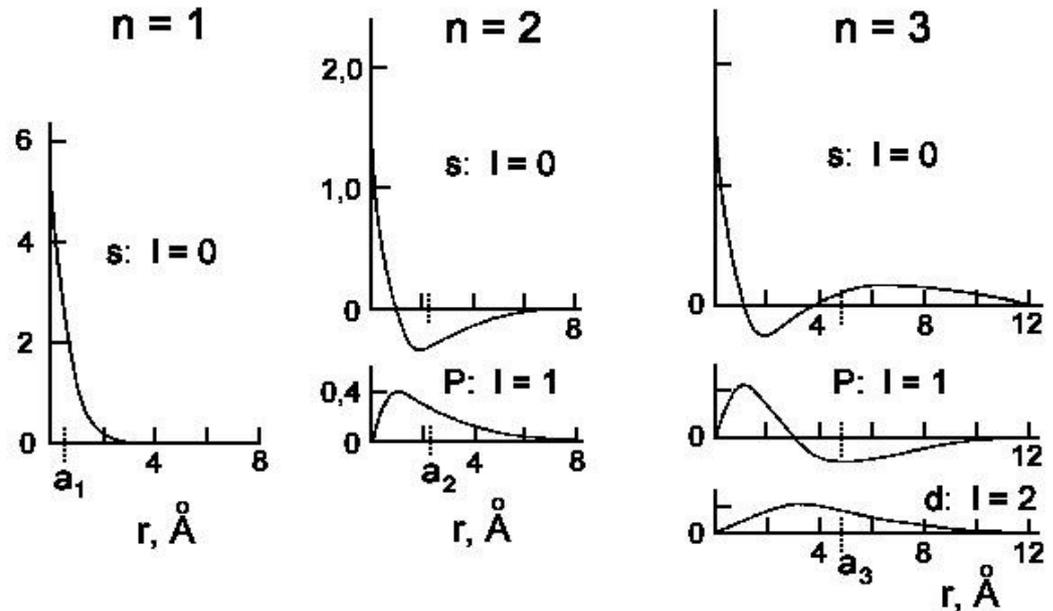
$$R_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{20} = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$$

$$R_{32} = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{31} = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \left(1 - \frac{Zr}{6a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}$$

$$R_{30} = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2(Zr)^2}{27a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$$



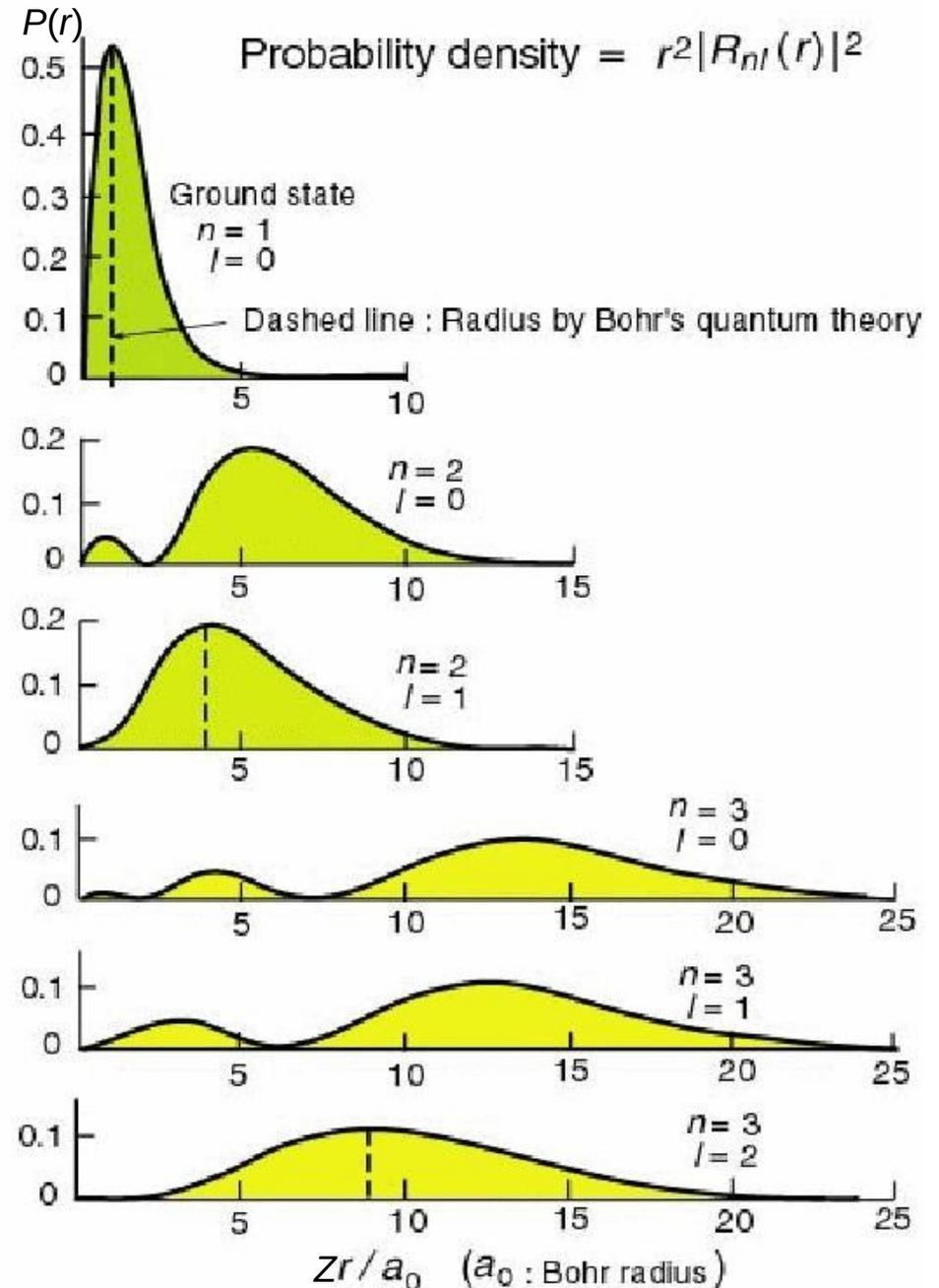
O Átomo de Hidrogênio

Como Interpretar a parte **radial**,
 $R_{nl}(r) = a_0/Zr \cdot e^{-Zr/a_0n} L_{nl}(Zr/a_0)$?

! $P(r) = 4\pi r^2 \cdot P(\mathbf{r})$ prop. $r^2 |R_{nl}(r)|^2$,
 Já que $P(\mathbf{r})$ é a probabilidade de estadia num único ponto \mathbf{r} , e $P(r)$ é a probabilidade somada sobre todos os pontos na distância r .

n dá uma dica do **tamanho** do orbital, o valor esperado para r , $\langle r_{nl} \rangle$ é da ordem de $n^2 a_0/Z$, o que condiz com o fato, que n quantifica a **energia** do orbital.

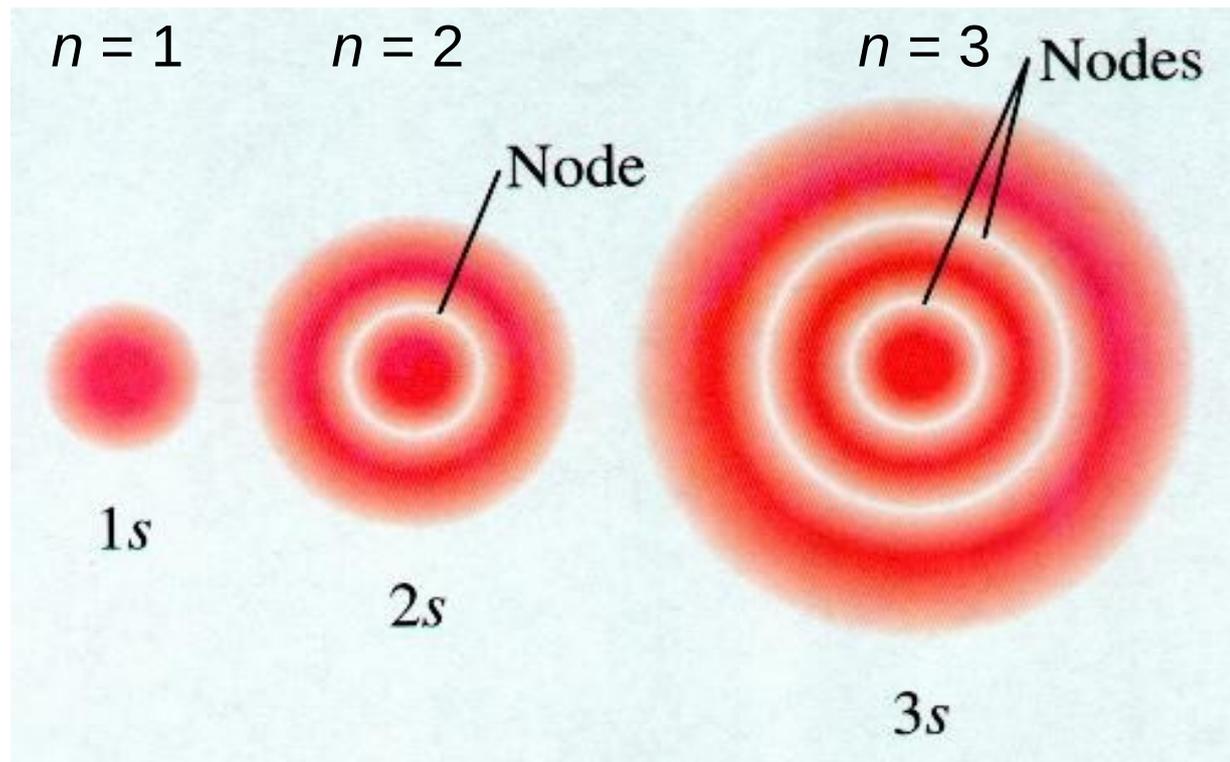
A distribuição tem $n-l$ máximos em r e $n-l-1$ pontos zero, “nós” (tirando aquele em $r = 0$).



O Átomo de Hidrogênio

Isto é, num dado orbital, há distâncias nucleo-cêntricas, naquelas o elétron não pode se encontrar.

Exemplo: Os três orbitais s (esfericamente simétricas, $l = m = 0$) de mais baixa energia ($n = 1, 2, 3$)



O Átomo de Hidrogênio

E a parte **angular**, $Y_{lm}(\theta, \phi) = f_{lm}(\theta)g_m(\phi)$?

Fórmulas das partes angulares das funções de onda com $l = 0, 1$ e 2 (das harmônicas esféricas)

$$\bullet Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$$

$$\bullet Y_{10}(\theta, \phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

$$\bullet Y_{1\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} e^{\pm i\phi} \sin\theta$$

$$\bullet Y_{20}(\theta, \phi) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$\bullet Y_{2\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} e^{\pm i\phi} \sin\theta \cos\theta$$

$$\bullet Y_{2\pm 2}(\theta, \phi) = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} e^{\pm 2i\phi} \sin^2\theta$$

Gráficos das partes angulares das funções de onda com $l = 0, 1$ e 2 (vermelho: valores positivos, azul: valores negativos)



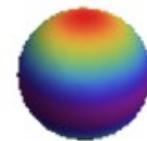
$l = 0 \ m = 0$



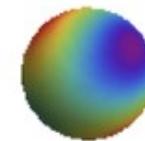
$l = 1 \ m = 0$



$l = 1 \ m = 1$



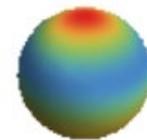
$l = 2 \ m = 0$



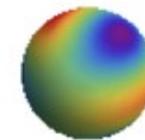
$l = 2 \ m = 1$



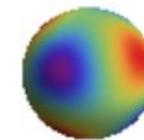
$l = 2 \ m = 2$



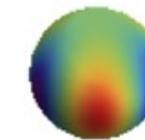
$l = 3 \ m = 0$



$l = 3 \ m = 1$



$l = 3 \ m = 2$



$l = 3 \ m = 3$

O Átomo de Hidrogênio

E a parte **angular**, $Y_{lm}(\theta, \varphi) = f_{lm}(\theta)g_m(\varphi)$?

Pelo fato, que $|g(\varphi)|^2 = 1$ e não importa no cálculo de $P(\mathbf{r})$, os orbitais têm **simetria rotacional** em torno do eixo z.

Os orbitais dependem apenas do módulo e não do sinal de m , q. d., os orbitais ψ_{nlm} e ψ_{nl-m} são iguais (mas as funções de onda, não!).

Orbitais com $l = 0$ (e, então $m = 0$ também) são **esfericamente simétricos**, e são chamados orbitais **s**.

Para um dado $l > 0$, quanto **maior** é $|m|$, tanto mais **achatado** é o orbital, isto é, tanto mais concentrado perto do plano xy, para $m = 0$, o orbital se concentra perto do **eixo z**.

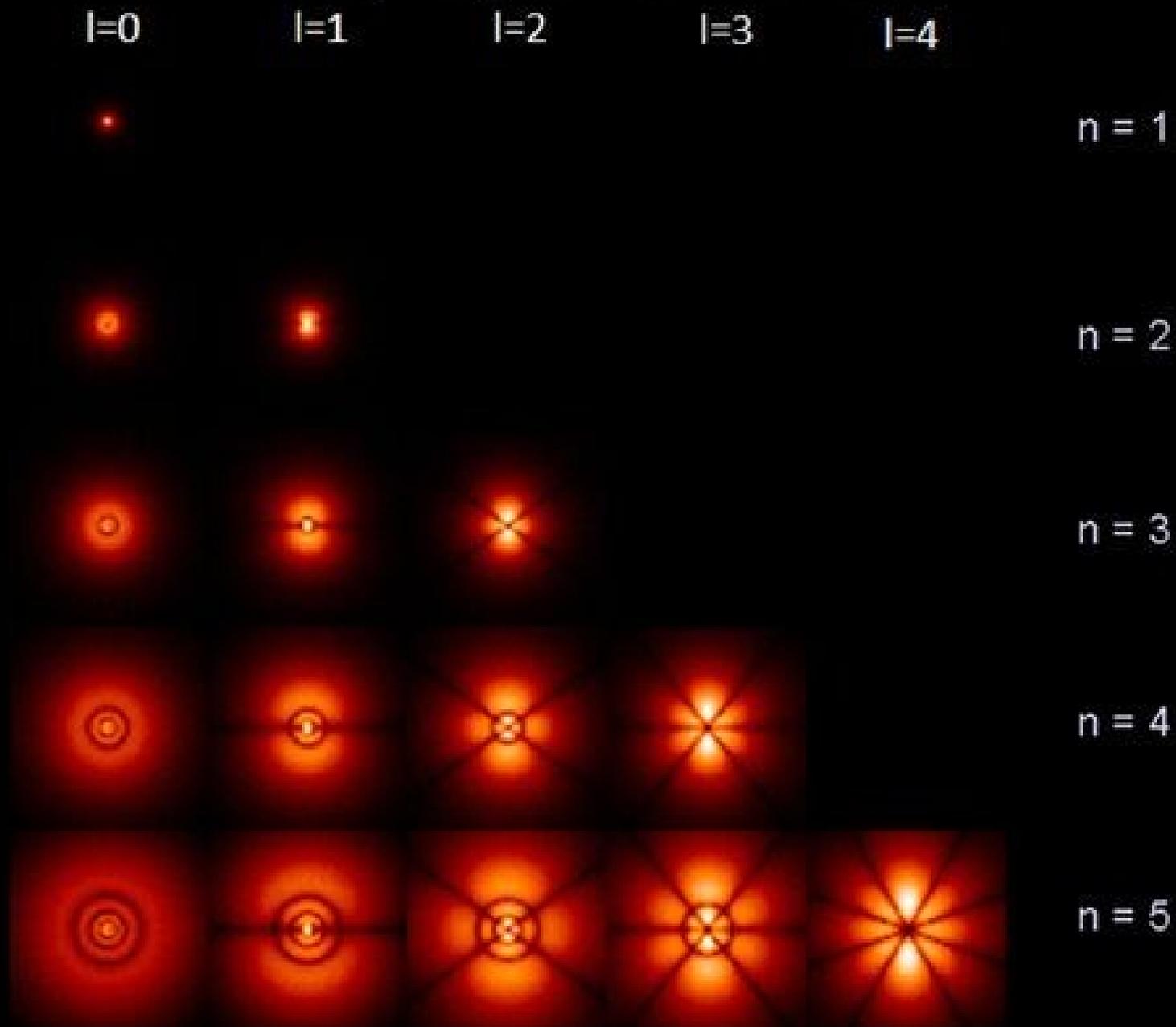
l mede o **momento angular** do orbital, e m , a **componente z** do momento angular.

O Átomo de Hidrogênio

Combinando as partes radial e angular
 => As funções de onda completas

n	l	m_l	
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \theta$
2	1	± 1	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \theta$
3	1	± 1	$\psi_{31\pm 1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$

Hydrogen atom orbitals $m=0$



Resumo dos Números Quânticos

- $n = 1, 2, 3, \dots$ = número quântico **principal**
Determina a **energia** $E_n = -Z^2/n^2 \cdot E_0$
Os conjuntos de orbitais com o mesmo n são, às vezes, chamados “**camadas**”: $n = 1, 2, 3, \dots$: camada K, L, M, ...
- $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
= número quântico **secundário** ou **do momento angular**:
Determina o **momento angular** $L = |\mathbf{L}| = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$
Código para l : $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$: s, p, d, f, g, h, ...
- $m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$
= número quântico **magnético**.
Determina a **componente z do momento angular**:
 $L_z = m \cdot \hbar$

Notação Espectroscópica do Estado de um Elétron

n [código para l]

Exemplo: Elétron no estado fundamental
($n = 1$ e $l = 0$): $1s$

Elétron com $n = 2$, $l = 1$: $2p$

Em uma configuração eletrônica,
2 elétrons em orbitais $2p$: $2p^2$

Orbitais p_x e p_y

Dando uma olhada para os orbitais $2p$ ($n = 2, l = 1$) ($C = \sqrt{3/8\pi}$):

$$\psi_{210} = C \cdot R_{21}(r) \cdot \sqrt{2} \cdot \cos \theta \cdot e^{0i\varphi} = C \cdot R_{21}(r) \cdot \sqrt{2} \cdot \cos \theta$$

(o fator $\cos \theta$ faz, que o orbital se concentra em torno do **eixo z**)

$$\psi_{21-1} = C \cdot R_{21}(r) \cdot \sin \theta \cdot e^{-i\varphi}$$

$$\psi_{211} = C \cdot R_{21}(r) \cdot \sin \theta \cdot e^{i\varphi} \quad (\text{se concentram em torno do **plano xy**})$$

E se quiséssemos nos livrar da parte complexa em ψ_{21-1} e ψ_{211} ?

=> Construir **combinações lineares** de ψ_{21-1} e ψ_{211} tal, que as funções de onda resultantes são **reais**.

É possível fazer isto, já que os três orbitais ψ_{21m} correspondem à mesma energia.

Orbitais p_x e p_y

$$\begin{aligned}\psi_{p_x} &:= 1/\sqrt{2} \cdot (\psi_{21-1} + \psi_{211}) = C \cdot R_{21}(r) \cdot \sin \theta \cdot 1/\sqrt{2} \cdot (e^{-i\varphi} + e^{i\varphi}) \\ &= C \cdot R_{21}(r) \cdot \sin \theta \cdot 1/\sqrt{2} \cdot 2 \cos \varphi = C \cdot R_{21}(r) \cdot \sqrt{2} \cdot \sin \theta \cdot \cos \varphi\end{aligned}$$

(se concentra em torno do **eixo x**)

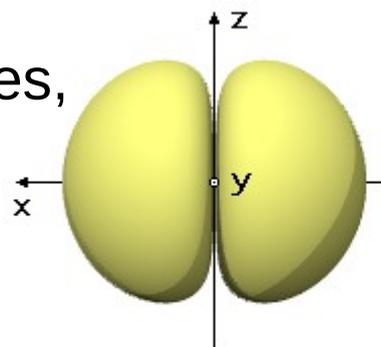
$$\begin{aligned}\psi_{p_y} &:= i/\sqrt{2} \cdot (\psi_{21-1} - \psi_{211}) = C \cdot R_{21}(r) \cdot \sin \theta \cdot i/\sqrt{2} \cdot (e^{-i\varphi} - e^{i\varphi}) \\ &= C \cdot R_{21}(r) \cdot \sin \theta \cdot i/\sqrt{2} \cdot (-2i \cdot \sin \varphi) = C \cdot R_{21}(r) \cdot \sqrt{2} \cdot \sin \theta \cdot \sin \varphi\end{aligned}$$

(se concentra em torno do **eixo y**)

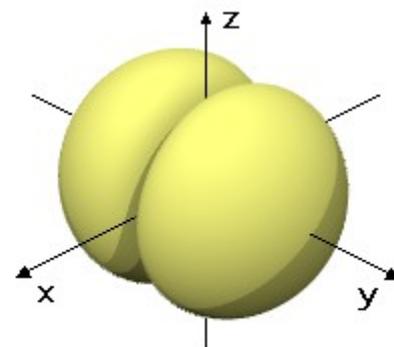
$$\psi_{p_z} := \psi_{210} = C \cdot R_{21}(r) \cdot \sqrt{2} \cdot \cos \theta \quad (\text{em torno do eixo } z)$$

=> **3 orbitais similares**

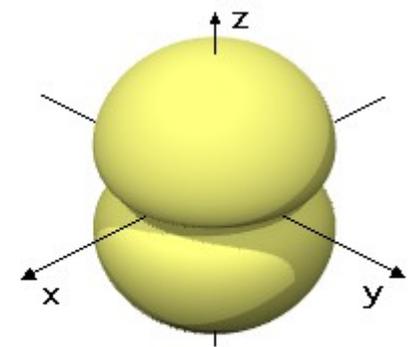
(mostradas as superfícies, dentro daquelas a probabilidade de estadia do elétron é alta, um tipo de “contornos dos orbitais”;



Orbital p_x



Orbital p_y

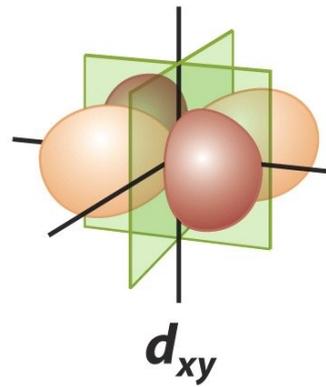
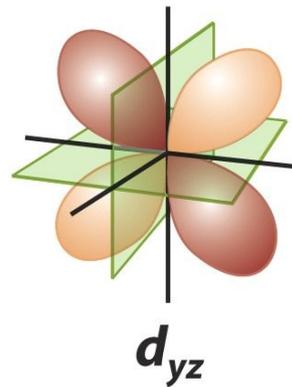
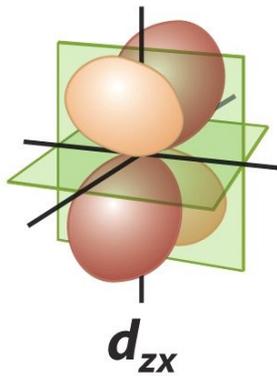
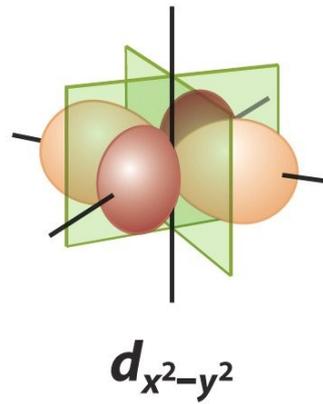
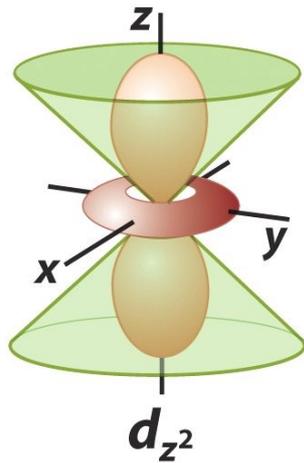


Orbital p_z

as funções de onda têm sinais opostos nos dois lóbulos do orbitais)

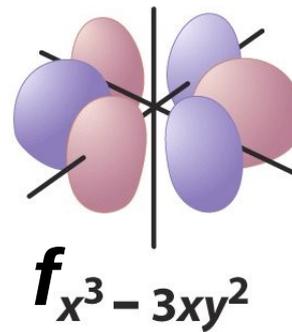
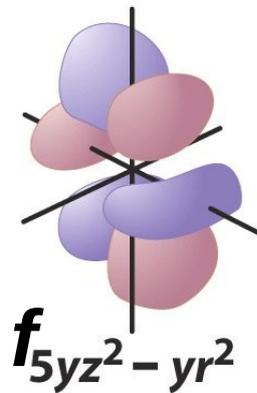
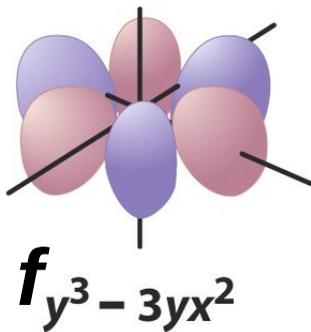
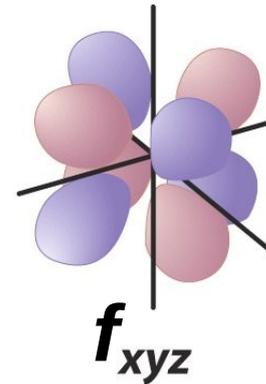
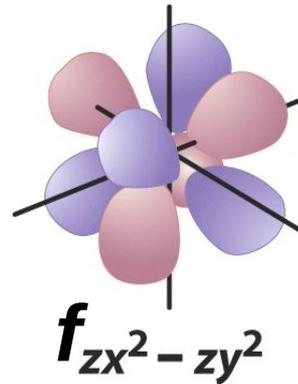
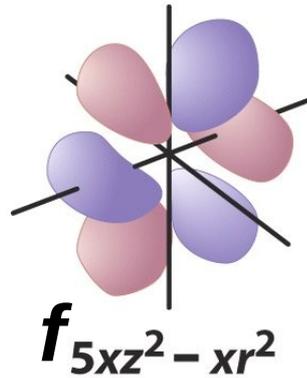
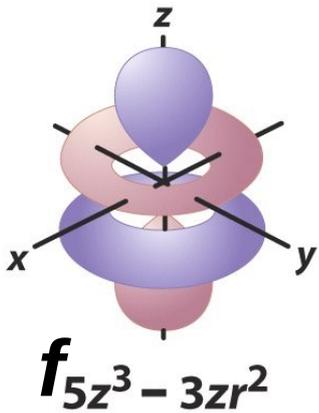
De maneira similar, dá para construir novos orbitais d , f , etc.

Em um dado orbital, o sinal da função de onda é oposto para lóbulos com cores diferentes (mas a probabilidade é sempre positiva)



De maneira similar, dá para construir novos orbitais d , f , etc.

Em um dado orbital, o sinal da função de onda é oposto para lóbulos com cores diferentes (mas a probabilidade é sempre positiva)



n l

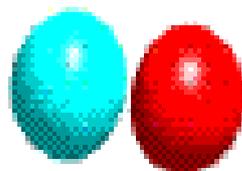
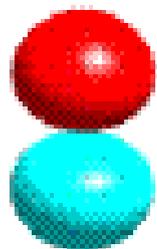
De maneira similar, dá para construir novos orbitais d , f , etc.

Em um dado orbital, o sinal da função de onda é oposto para lóbulos com cores diferentes (mas a probabilidade é sempre positiva)

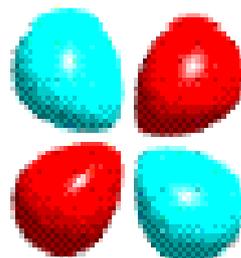
1 0
(1s)



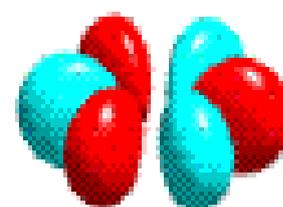
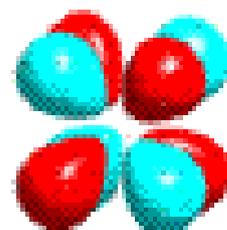
2 1
(2p)



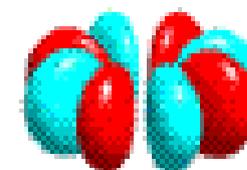
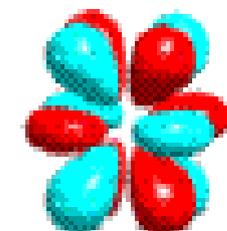
3 2
(3d)



4 3
(4f)



5 4
(5g)



$|m|$

0

1

2

3

4

O Spin do Elétron

Além de de n , l e m (que vamos chamar de m_l a partir de agora) existe um quarto no. quântico, m_s , a **componente z** do **spin S**, um tipo de **momento angular intrínseco**, que pode ser tratado matematicamente como o momento angular orbital, mas com o número quântico do módulo $s = 1/2$ em lugar de um número inteiro:

$$s = 1/2 \Rightarrow S = |\mathbf{S}| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar = \sqrt{3}/2 \cdot \hbar,$$

$$m_s = \pm 1/2 \Rightarrow S_z = m_s \cdot \hbar = \pm 1/2 \cdot \hbar$$

Os estados $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ são frequentemente chamados “spin pra cima”, \uparrow , e “spin pra baixo”, \downarrow .

=> F.d.o. agora realmente completa de um elétron num átomo:

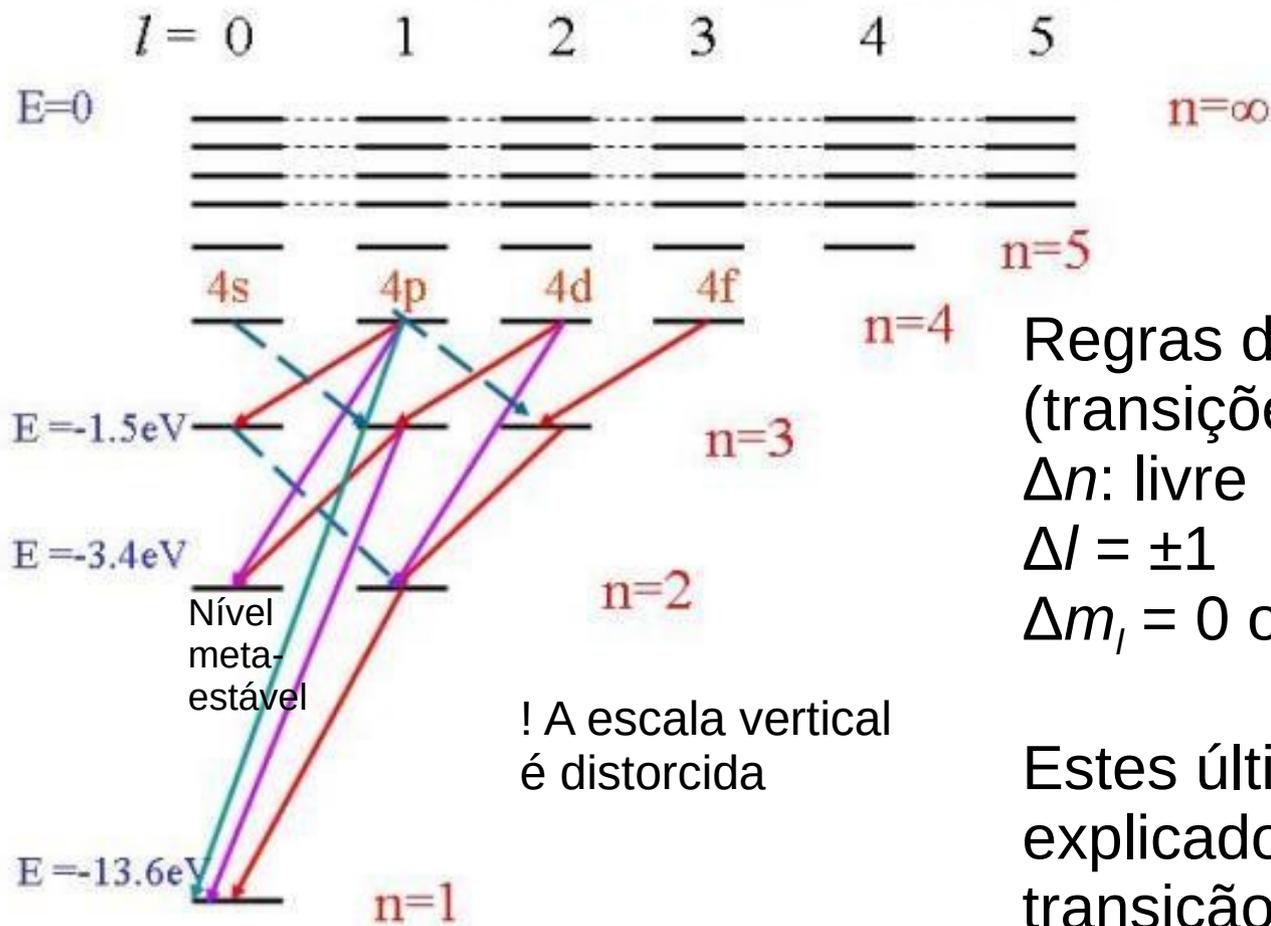
$$\Psi_{n l m_l m_s} \quad 4 \text{ números quânticos}$$

Ainda pode-se definir o **momento angular total J** do elétron, **composto** pelo **momento orbital** e o **spin**, usando regras bastante similares às regras para o módulo e a componente z na adição de vetores:

$$j = |l-1/2| \text{ ou } l+1/2, J = \sqrt{j(j+1)} \cdot \hbar, m_j = m_l + m_s = -j, \dots, j, J_z = m_j \cdot \hbar = L_z + S_z$$

Diagrama de Níveis de Energia

Energy level diagram



Degenerescência para níveis com o mesmo n

Regras de Seleção (transições "permitidas"):

Δn : livre

$\Delta l = \pm 1$

$\Delta m_l = 0$ ou ± 1

Estes últimos dois podem ser explicados pelo fato que, em uma transição, um fóton é emitido ou absorvido (o fóton tem $l = 1$ e $m = -1, \dots, 1 = 0$ ou ± 1)

Átomos Multi-Eletrônicos

Este diagrama descreve adequadamente os possíveis estados do elétron num **hidrogenóide** (átomo com apenas 1 e⁻).

Usá-lo para **átomos multi-eletrônicas** é chamado a **aproximação orbital**, a simplificação de **desconsiderar** a **interação** entre os **elétrons** e considerar que **cada elétron** ocupa o seu **próprio orbital**.

Porém, em átomos com **mais de um elétron**, temos **interações entre** os **elétrons**, o que modifica o potencial que cada elétron “sente”.

Cada elétron está submetido ao **potencial do núcleo**, diminuído pelo **potencial** devido aos **demaís elétrons**, efeito chamado **blindagem**.

Átomos Multi-Eletrônicos

Notícia ruim: Isto **modifica** os **orbitais** e as **energias**, e a equação de Schrödinger não tem soluções analíticas para sistemas mais complexos que 1 núcleo + 1 elétron.

Notícia boa: Mesmo assim, dá para **identificar** os **orbitais** com os orbitais do **átomo de hidrogênio**, e podemos **manter** a notação $1s$, $2s$, $2p$, etc.

Como achar as funções de onda e energias de átomos multi-eletrônicos, já que a equação de Schrödinger não tem soluções analíticas?

Método **numérico**: Aproximação de Hartree-Fock

Átomos Multi-Eletrônicos

Aproximação de Hartree-Fock (processo iterativo)

1. **Chutar** um **jogo inicial** de f.d.o. $\psi_i^{(0)}(\mathbf{r}_i)$ ($i = 1, \dots, n$; $n = \text{no. de } e^-$)
2. **Calcular**, para cada elétron i , o **potencial** devido ao **núcleo** e aos **outros elétrons** j , tratando estes como **distribuições contínuas** de **carga**, dadas pelas suas cargas totais, $-e$, e seus orbitais, $P_j(\mathbf{r})$: $-e \cdot P_j(\mathbf{r})$:

$$V_{\text{SCF},i}^{(n)}(\mathbf{r}_i) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r_i + \sum_{j \neq i} \int e^2/4\pi\epsilon_0 r_{ij} \cdot |\psi_j^{(n)}(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r}_j$$
$$= e^2/4\pi\epsilon_0 [-Z/r_i + \sum_{j \neq i} \int |\psi_j^{(n)}(\mathbf{r}_j)|^2 / r_{ij} \cdot d\mathbf{r}_j], \quad \text{onde } r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

O índice SCF vem de *self-consistent field*, **campo auto-consistente**.

3. **Resolver**, para cada e^- , a **Equação de Schrödinger** usando este campo auto-consistente numericamente, com computadores:

$$-\hbar^2/2m_e \cdot \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}_i) + V_{\text{SCF},i}^{(n)}(\mathbf{r}_i) \cdot \psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \cdot \psi_i(\mathbf{r}_i) \Rightarrow \psi_i^{(n+1)}(\mathbf{r}_i)$$

4. **Avaliar**, se a **diferença** entre $\psi_i^{(n+1)}(\mathbf{r}_i)$ e $\psi_i^{(n)}(\mathbf{r}_i)$ é **pequena** o **suficiente**:

- senão, volte para o passo 2
- caso sim, o **jogo** $\psi_i^{(n+1)}(\mathbf{r}_i)$ é a **solução**, e

$|E_i|$ é a **energia de ionização** do i -ésimo e^- (E_i é negativo para e^- ligados ao átomo)

Átomos Multi-Eletrônicos

Aproximação de Hartree-Fock (processo iterativo)

O método descrito no slide anterior é a aproximação de Hartree

Adicional de Fock:

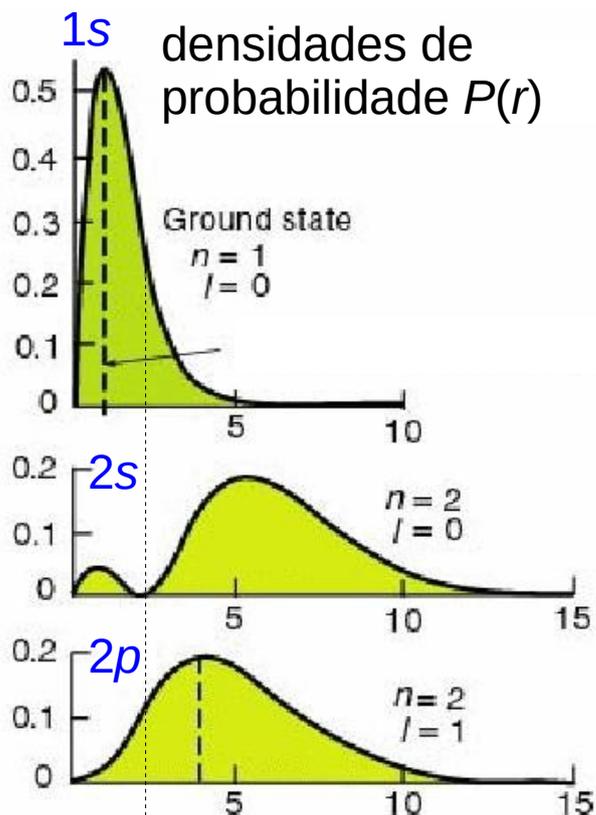
Levar em conta o **princípio de exclusão** de Pauli (2 e⁻ não podem se encontrar no mesmo estado) incluindo no campo auto-consistente um **termo repulsivo** para o caso $\psi_i^{(n)}(\mathbf{r}_i) = \psi_j^{(n)}(\mathbf{r}_j)$, o **potencial de troca** K_{ij} :

$$V_{\text{SCF},i}^{(n)}(\mathbf{r}_i) = e^2/4\pi\epsilon_0 [-Z/r_i + \sum_{j \neq i} \int |\psi_j^{(n)}(\mathbf{r}_j)|^2/r_{ij} \cdot d\mathbf{r}_j] + \sum_{j \neq i} K_{ij}$$

=> Método de Hartree-Fock

Átomos Multi-Eletrônicos

Energias em átomos multieletrônicos



raio do “contorno” do orbital $1s$, i. e., da região de alta probabilidade de estadia dos e^- $1s$

Exemplo (qualitativo)

Num átomo com **3 elétrons**, **2** deles no orbital **$1s$** , onde se encontrará o terceiro, no orbital **$2s$** ou no **$2p$** ?

Um e^- **$2p$** “enxergaria” maior parte do tempo o núcleo **blindado** pelos **elétrons $1s$** , isto é, se “sentiria” **atraído** por um núcleo com **carga $Z-2$** .

Um e^- **$2s$** **penetra** com **mais frequência** na região dos **$1s$** , e “veria” o núcleo **menos blindado**, se “sentiria” **atraído** por um núcleo com carga um pouco **maior que $Z-2$** (mais forte que um e^- **$2p$**).

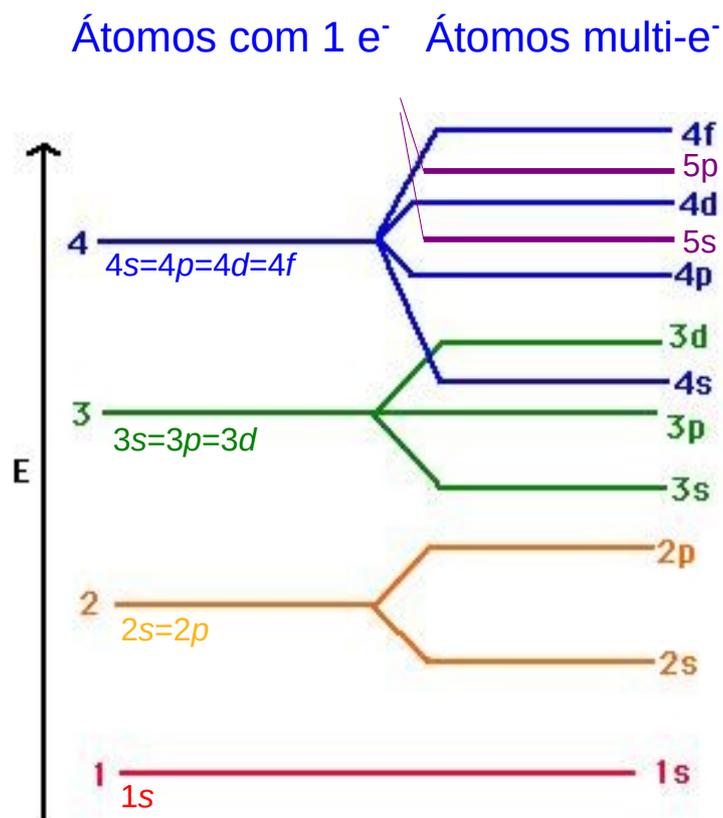
=> No orbital **$2s$** , o **$3^\circ e^-$** tem **energia menor** que no **$2p$** .

Formulação mais simples:

O orbital **$2s$** tem **menor energia** que o **$2p$** .

Átomos Multi-Eletrônicos

Diagrama de energias em átomos multieletrônicos



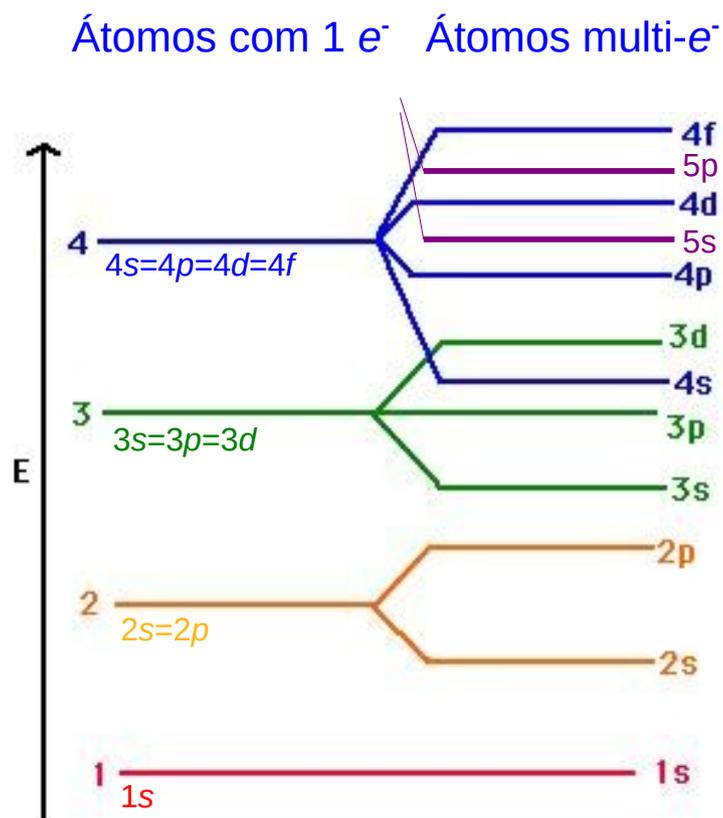
Resultados

Para **átomos multi-eletrônicos**, ocorre **desdobramento** de níveis de energia com o **mesmo n** e **l diferentes**, mas para a mesma combinação de n e l , ainda ocorre **degenerescência** em m_l .

Para um **dado n** , as **energias** das **subcamadas** (dos orbitais com diferentes valores de l) **umentam** quando **l aumenta**:
 $s < p < d < f < \dots$

Átomos Multi-Eletrônicos

Diagrama de energias em átomos multieletrônicos



Resultados

Este desdobramento em l leva à **Regra de Madelung**:

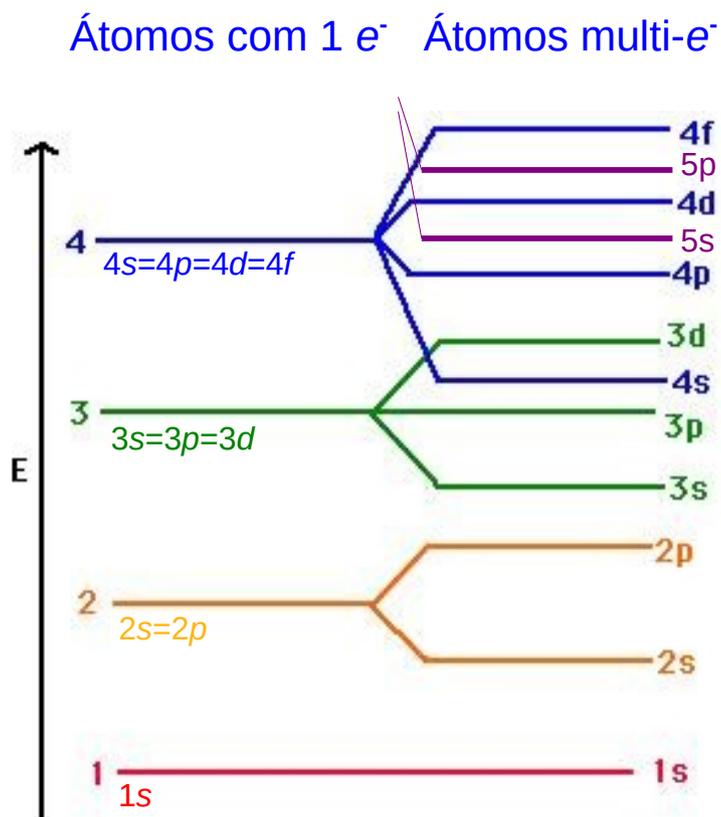
1. Os orbitais são ordenados por $n+l$ crescente.
2. Para orbitais com o mesmo valor de $n+l$, a ordem é por n crescente. Exemplo: 2p vem antes de 3s.

Átomos Multi-Eletrônicos

Diagrama de energias em átomos multieletrônicos

Resultados

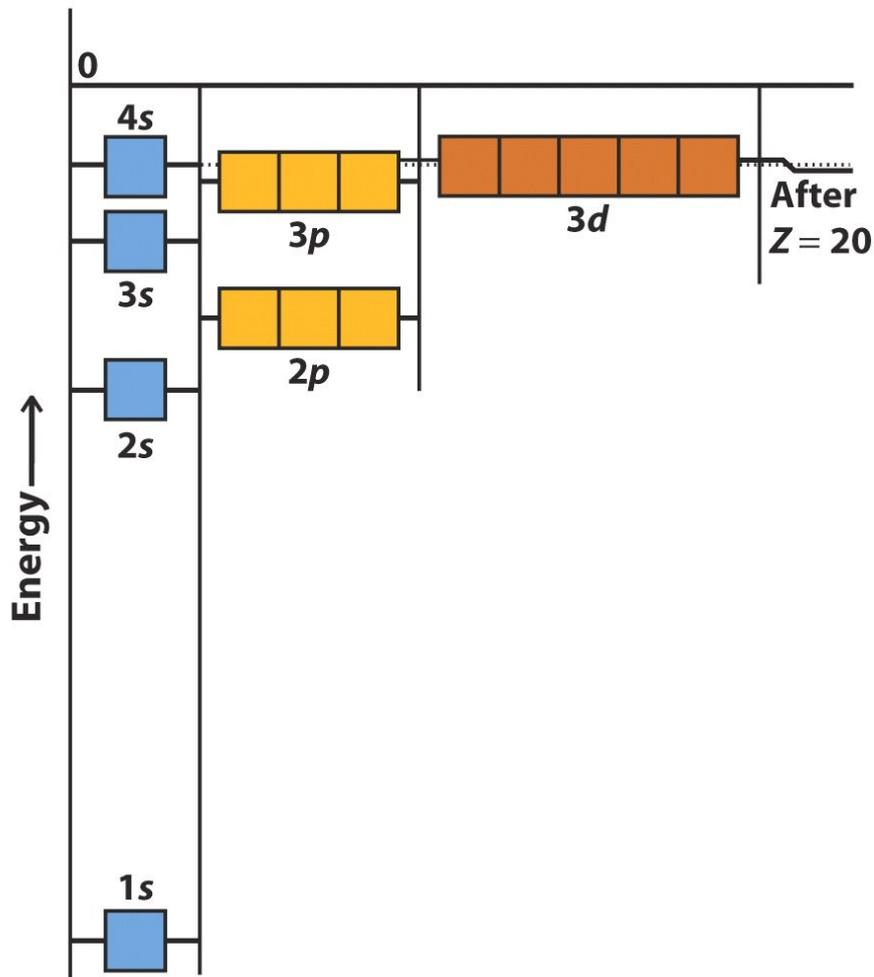
Tabela que facilita memorizar a ordem das subcamadas.



Camada	Subcamadas
1	s
2	s p
3	s p d
4	s p d f
5	s p d f
6	s p d
7	s p

O Sistema Periódico

Diagrama de energias em átomos multieletrônicos



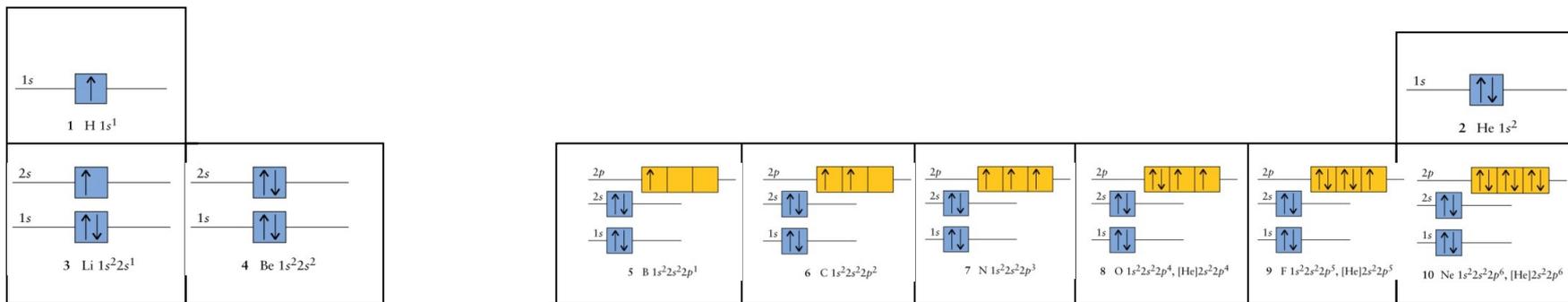
Pelo **princípio de exclusão**, cada **orbital** n, l, m_l pode ser ocupado por apenas **2 elétrons**, um com **spin pra cima** e um com **spin pra baixo**.

Agora podemos “encher o sistema periódico”, ou seja, encher as camadas e subcamadas de elétrons **de baixo pra cima** (princípio de construção), simbolizando os elétrons por flechas, \uparrow ou \downarrow , dependendo do spin.

O Sistema Periódico

Princípio da Construção (aumentando Z)

Podemos preencher os $2 \cdot (2l+1)$ vagas em uma dada subcamada em qualquer ordem?



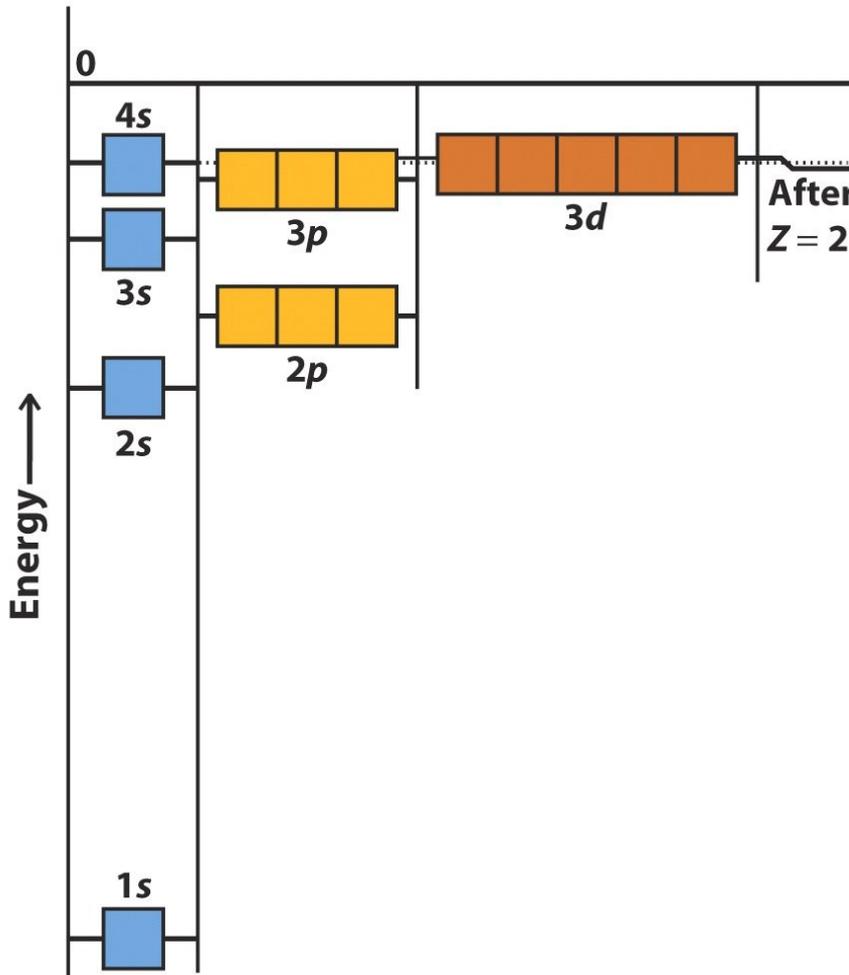
Regra de Hund (1927):

"A configuração do **estado fundamental** é aquela com **máximo número de spins desemparelhados**."

Ou seja, durante o preenchimento das orbitais de um **mesmo nível energético**, deve-se colocar em **primeiro** lugar em todas elas **um só** elétron, todos com o **mesmo spin**, antes de se proceder à lotação completa dessas orbitais. Os **próximos elétrons** a serem colocados deverão apresentar spins **antiparalelos** em relação aos já presentes.

O Sistema Periódico

Configuração dos primeiros 11 elementos



H: $1s^1$

A **energia** do **átomo** de H (a energia comparado ao estado “núcleo e elétron separado”) é

$$E(\text{H}) = -Z^2/n^2 \cdot E_0 = -1^2/1^2 \cdot E_0 = -E_0 = -13.6 \text{ eV}$$

e a **energia** de **ionização**, a energia necessária para tirar o e^- :

$$E_i(\text{H}) = E(\text{H}^+) - E(\text{H}) = 0 - (-E_0) = 13.6 \text{ eV}$$

He: $1s^2$

A **energia** do **átomo** de He **não** é

$$-2 \cdot Z^2/n^2 \cdot E_0 = -2 \cdot 2^2/1^2 \cdot E_0 = -8E_0 = -108.8 \text{ eV}$$

Ela é **maior** por causa da **repulsão entre** os e^- :

$$E(\text{He}) = -79 \text{ eV}$$

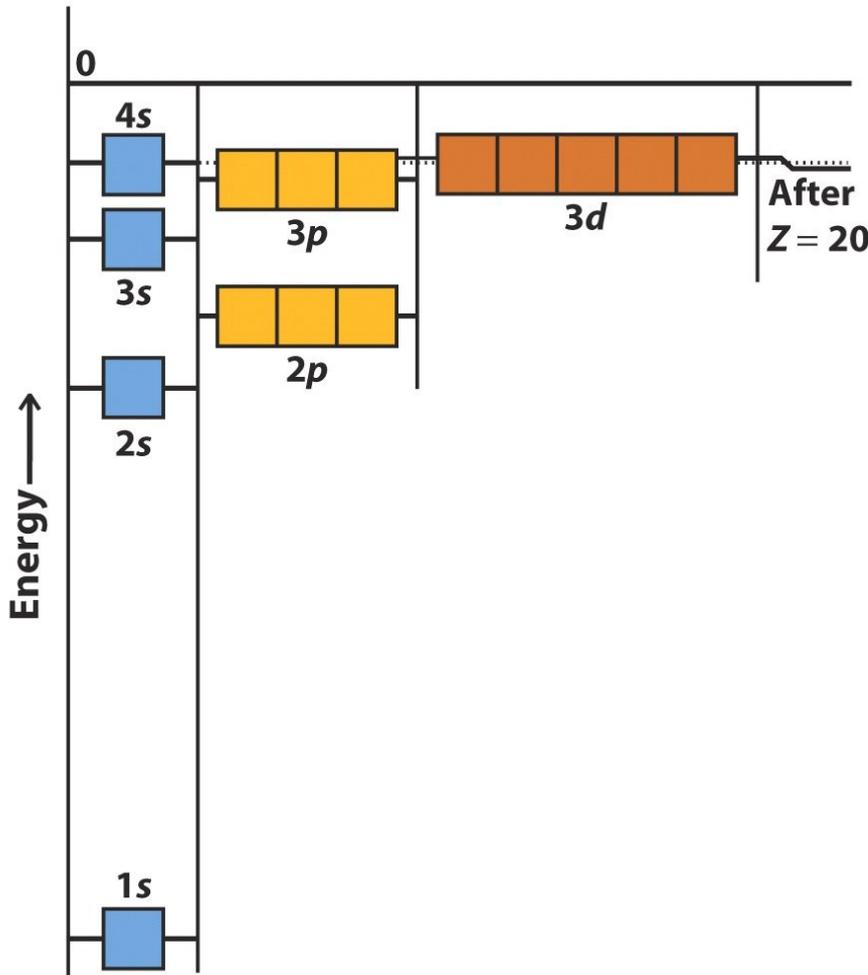
e a **energia** de (primeira) **ionização**, a energia necessária para tirar o (primeiro) e^- :

$$E_i(\text{He}) = E(\text{He}^+) - E(\text{He}) = -4E_0 - (-79 \text{ eV}) = 24.6 \text{ eV}$$

Este é um hidrogenóide, tal que vale $E = -Z^2/n^2 \cdot E_0$

O Sistema Periódico

Configuração dos primeiros 11 elementos



H: $1s^1$

He: $1s^2$

Li: $1s^2 2s^1$ ou $[\text{He}]2s^1$

Be: $1s^2 2s^2$ ou $[\text{He}]2s^2$

B: $1s^2 2s^2 2p^1$...

C: $1s^2 2s^2 2p^2$ (os 2 e⁻ 2p têm spins paralelos)

N: $1s^2 2s^2 2p^3$ (os 3 e⁻ 2p têm spins paralelos)

O: $1s^2 2s^2 2p^4$ (dos 4 e⁻ 2p, 3 têm spins paralelos)

F: $1s^2 2s^2 2p^5$

Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ou $[\text{Ne}]3s^1$

etc.

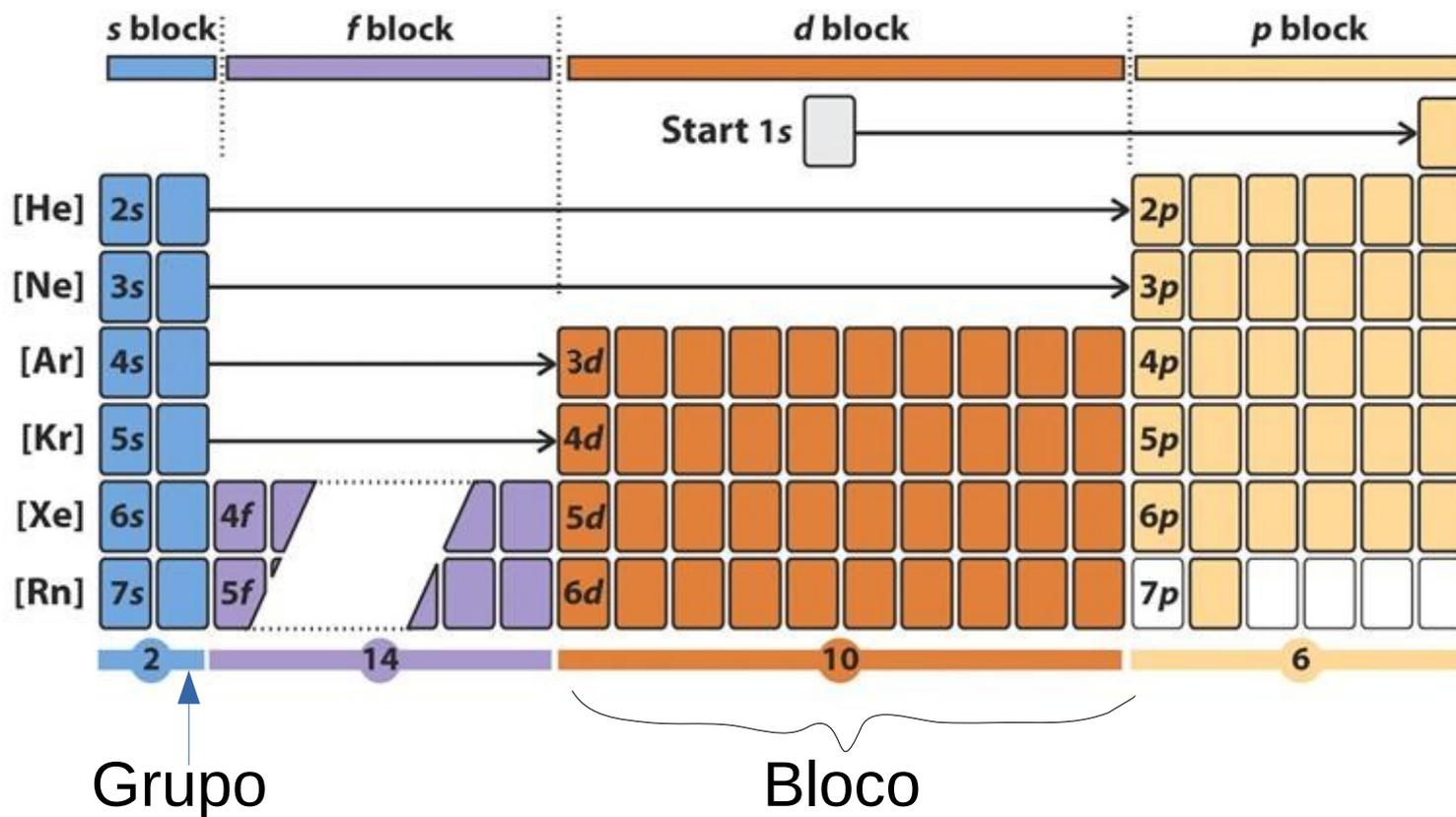
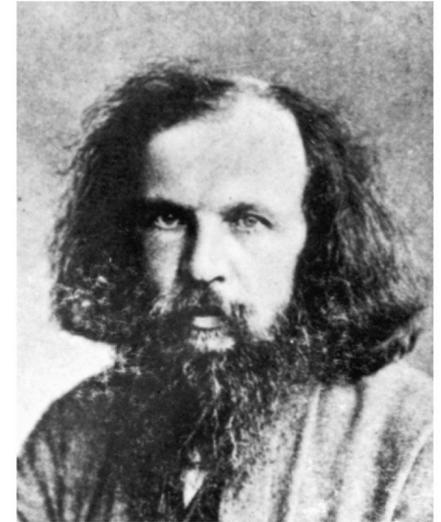
Os **números de elétrons** e “**buracos**” na **camada externa** (de **valência**) determina as **propriedades químicas** do elemento.

O Sistema Periódico

Princípio da Construção (aumentando Z)

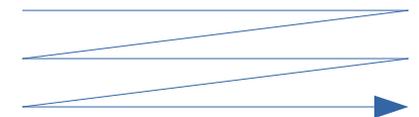
Continuando até o fim

=> A **tabela periódica** de **Dimitri Ivanovich Mendeleev** (1869)



← Período

Z aumenta:



O Sistema Periódico

O formato da tabela periódica

A forma moderna da tabela periódica reflete a **estrutura eletrônica** fundamental dos elementos.

Os **blocos** da tabela periódica refletem a **identidade dos últimos orbitais** que são ocupados no processo de preenchimento.

O número do **período** (da linha horizontal) é o **número quântico principal** da camada de valência. O número do **grupo** (coluna) está relacionado ao **número dos elétrons de valência**.

Elementos no **mesmo período** têm **números atômicos da mesma ordem**.

Elementos no **mesmo grupo** têm **propriedades químicas similares**, por terem o mesmo número de elétrons de valência ou de buracos na camada de valência (a última camada que contém elétrons).

O Sistema Periódico

Exceções

!!! A configuração eletrônica de um elemento (no estado fundamental) **nem sempre** é aquela **prevista** pelo **princípio de construção** usando a **regra de Madelung**. Às vezes é **energeticamente mais favorável** um elétron (ou mais) estar em uma **outra subcamada** que **previsto**, por exemplo um e^- que seria ns pela teoria apresentada é na verdade $(n-1)d$.

Exemplos (3º e 4º períodos):

Crômio:	seria	$[Ar]3d^44s^2$,	mas é	$[Ar]3d^54s^1$
Cobre:	“	$[Ar]3d^94s^2$	“	$[Ar]3d^{10}4s^1$
Nióbio:	“	$[Kr]4d^35s^2$	“	$[Kr]4d^45s^1$
Molibdênio:	“	$[Kr]4d^45s^2$	“	$[Kr]4d^55s^1$
Rutênio:	“	$[Kr]4d^65s^2$	“	$[Kr]4d^75s^1$
Ródio:	“	$[Kr]4d^75s^2$	“	$[Kr]4d^85s^1$
Paládio:	“	$[Kr]4d^85s^2$	“	$[Kr]4d^{10}$
Prata:	“	$[Kr]4d^95s^2$	“	$[Kr]4d^{10}5s^1$

A partir do quinto período, este fenômeno é cada vez mais frequente, e outras substituições também ocorrem ($(n-1)p$ em lugar de ns ou $(n+1)d$ em lugar de nf , ...)

O Sistema Periódico

Tabela periódica atual www.iupac.org/reports/periodic_table/

IUPAC Periodic Table of the Elements

1											18						
1 H hydrogen 1.007 94(7)											2 He helium 4.002 602(2)						
3 Li lithium 6.941(2)	4 Be beryllium 9.012 182(3)											5 B boron 10.811(7)	6 C carbon 12.0107(8)	7 N nitrogen 14.0067(2)	8 O oxygen 15.9994(3)	9 F fluorine 18.998 4032(5)	10 Ne neon 20.1797(6)
11 Na sodium 22.989 770(2)	12 Mg magnesium 24.3050(6)											13 Al aluminium 26.981 538(2)	14 Si silicon 28.0855(3)	15 P phosphorus 30.973 761(2)	16 S sulfur 32.065(5)	17 Cl chlorine 35.453(2)	18 Ar argon 39.948(1)
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955 910(8)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938 049(5)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933 200(9)	28 Ni nickel 58.6934(2)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.409(4)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.64(1)	33 As arsenic 74.921 60(2)	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.905 85(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906 38(2)	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.905 50(2)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(2)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(3)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.760(1)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.904 47(3)	54 Xe xenon 131.293(6)
55 Cs caesium 132.905 45(2)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.9479(1)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.217(3)	78 Pt platinum 195.078(2)	79 Au gold 196.966 55(2)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.3833(2)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980 38(2)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [266]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [271]	111 Rg roentgenium [272]							
		57 La lanthanum 138.9055(2)	58 Ce cerium 140.118(1)	59 Pr praseodymium 140.907 85(2)	60 Nd neodymium 144.24(3)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(3)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925 34(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.967(1)	
		89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0381(1)	91 Pa protactinium 231.036 88(2)	92 U uranium 238.028 91(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]	



Notes

- "Aluminium" and "caesium" are commonly used alternative spellings for "aluminum" and "cesium."
- IUPAC 2001 standard atomic weights (mean relative atomic masses) are listed with uncertainties in the last figure in parentheses [R. D. Loss, *Pure Appl. Chem.* 75, 1107-1122 (2003)]. These values correspond to current best knowledge of the elements in natural terrestrial sources. For elements that have no stable or long-lived nuclides, the mass number of the nuclide with the longest confirmed half-life is listed between square brackets.
- Elements with atomic numbers 112, 113, 114, 115, and 116 have been reported but not fully authenticated.

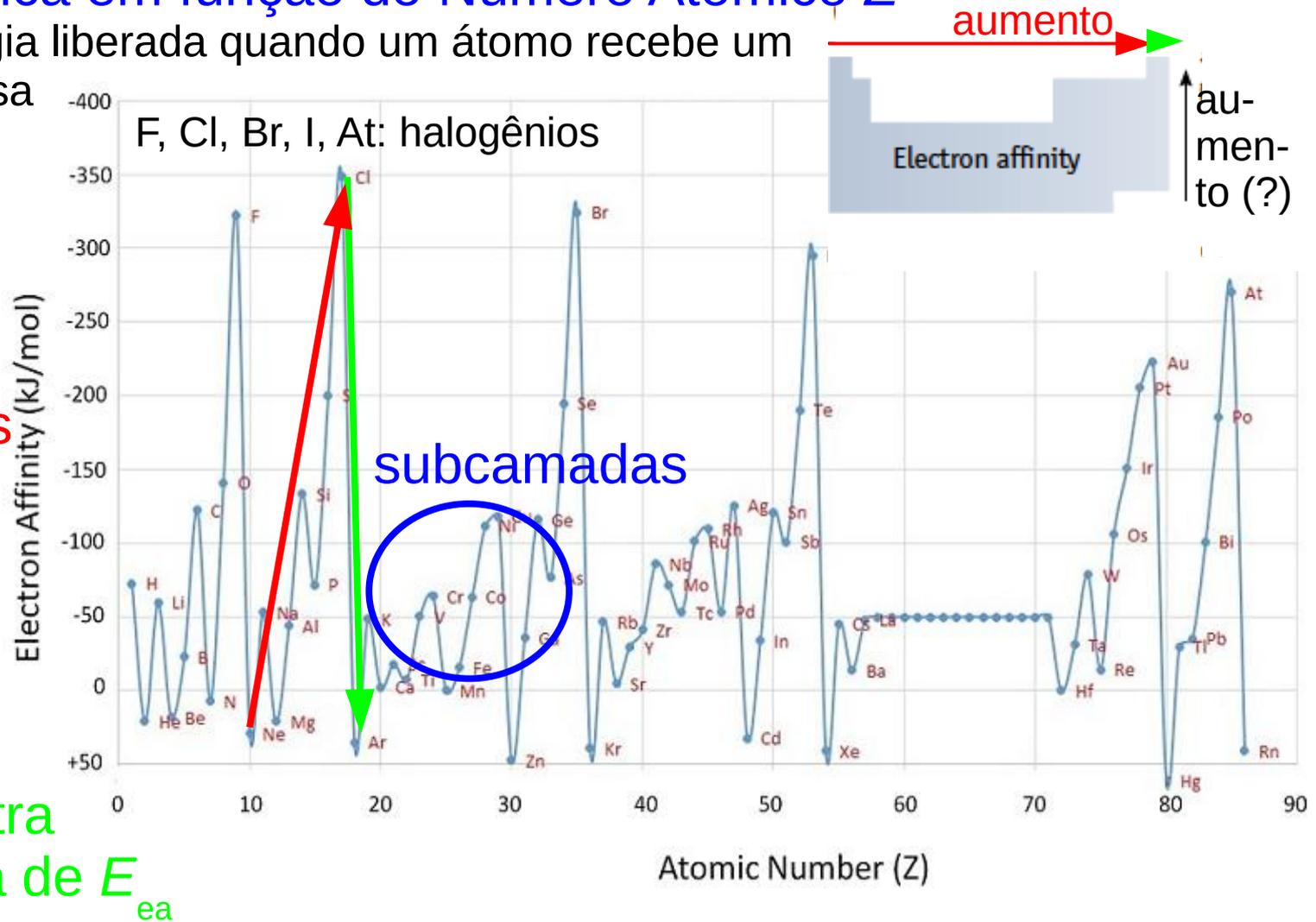
O Sistema Periódico

Afinidade Eletrônica em função do Número Atômico Z

uma medida da energia liberada quando um átomo recebe um elétron em fase gasosa

Z aumenta
=> carga do núcleo aumenta
=> Elétrons “de fora” são atraídos mais fortemente
=> E_{ea} aumenta

Quando uma camada está cheia, fica difícil receber um e^- extra
=> Queda brusca de E_{ea}



(para um valor negativo, isto é, receber mais um e^- custa energia)
As subestruturas surgem devido às subcamadas.

O Sistema Periódico

Raio Atômico em função do Número Atômico Z

a distância mais provável entre o núcleo e o elétron mais externo

Z aumenta

=> carga do núcleo aumenta

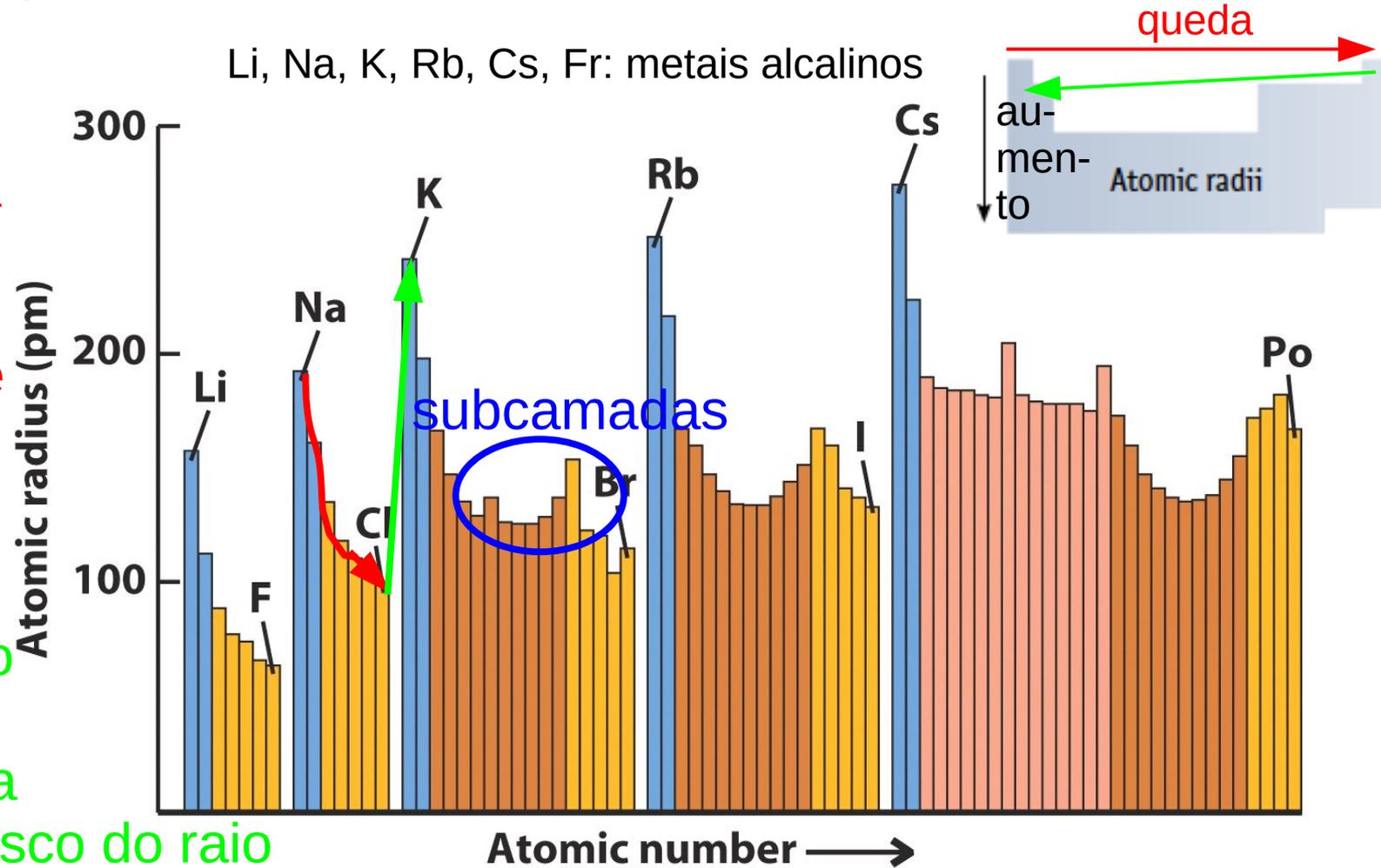
=> Os elétrons são atraídos mais fortemente

=> raio diminui

Quando uma camada está cheia, o próximo elétron vai pra próxima camada

=> aumento brusco do raio

=> Anti-correlação entre energia de ionização e raio atômico.

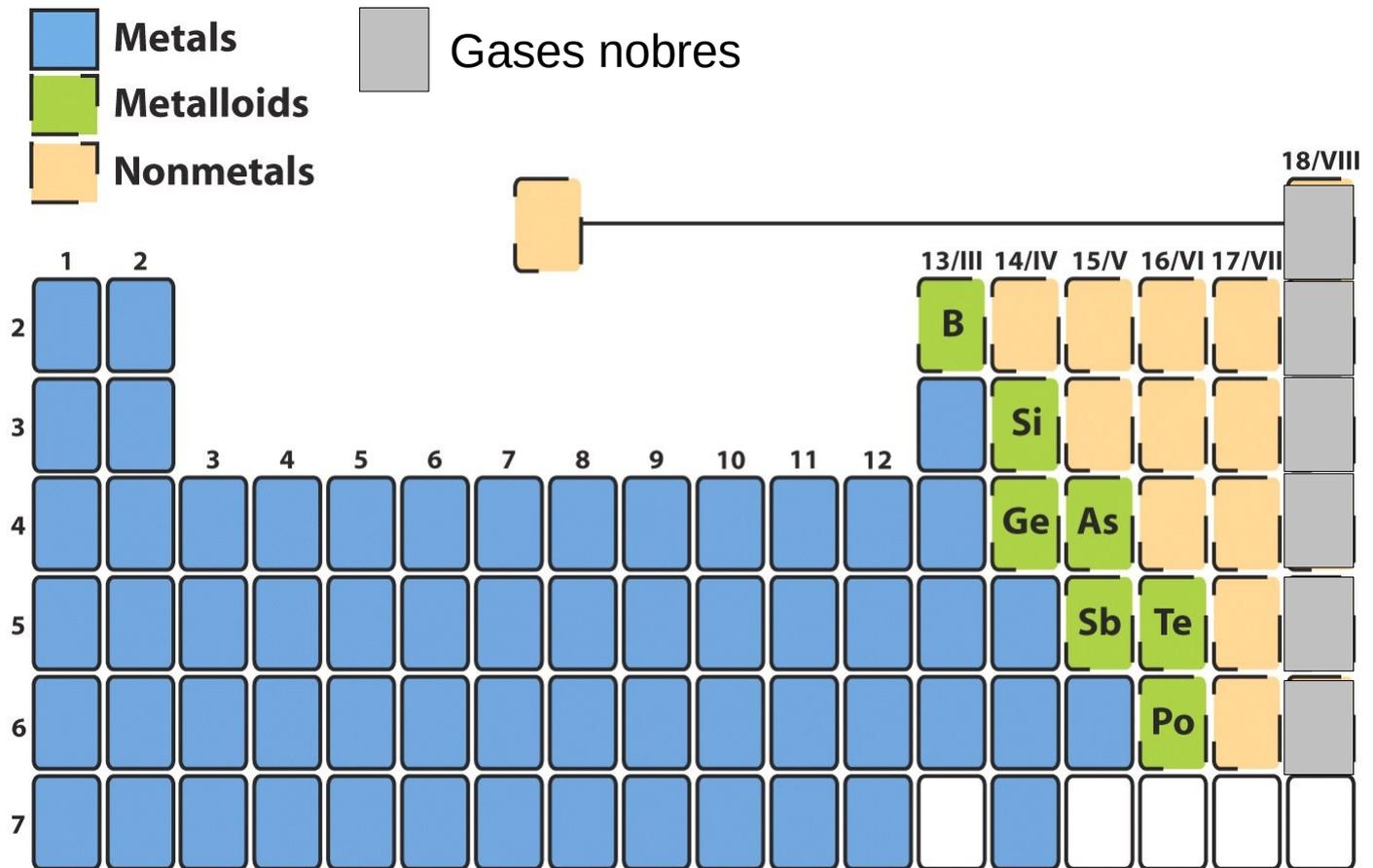


O Sistema Periódico

Os elementos podem ser subdivididos em quatro categorias:

Os **metais** têm poucos elétrons na camada de valência
=> Eles facilmente perdem estes elétrons e se tornam íons positivos (cátions).

Os **não-metais** ou **ametais** têm a camada de valência quase cheia.
=> Eles facilmente “adotam” os elétrons que faltam para enchê-la e se tornam íons negativos (ânions).

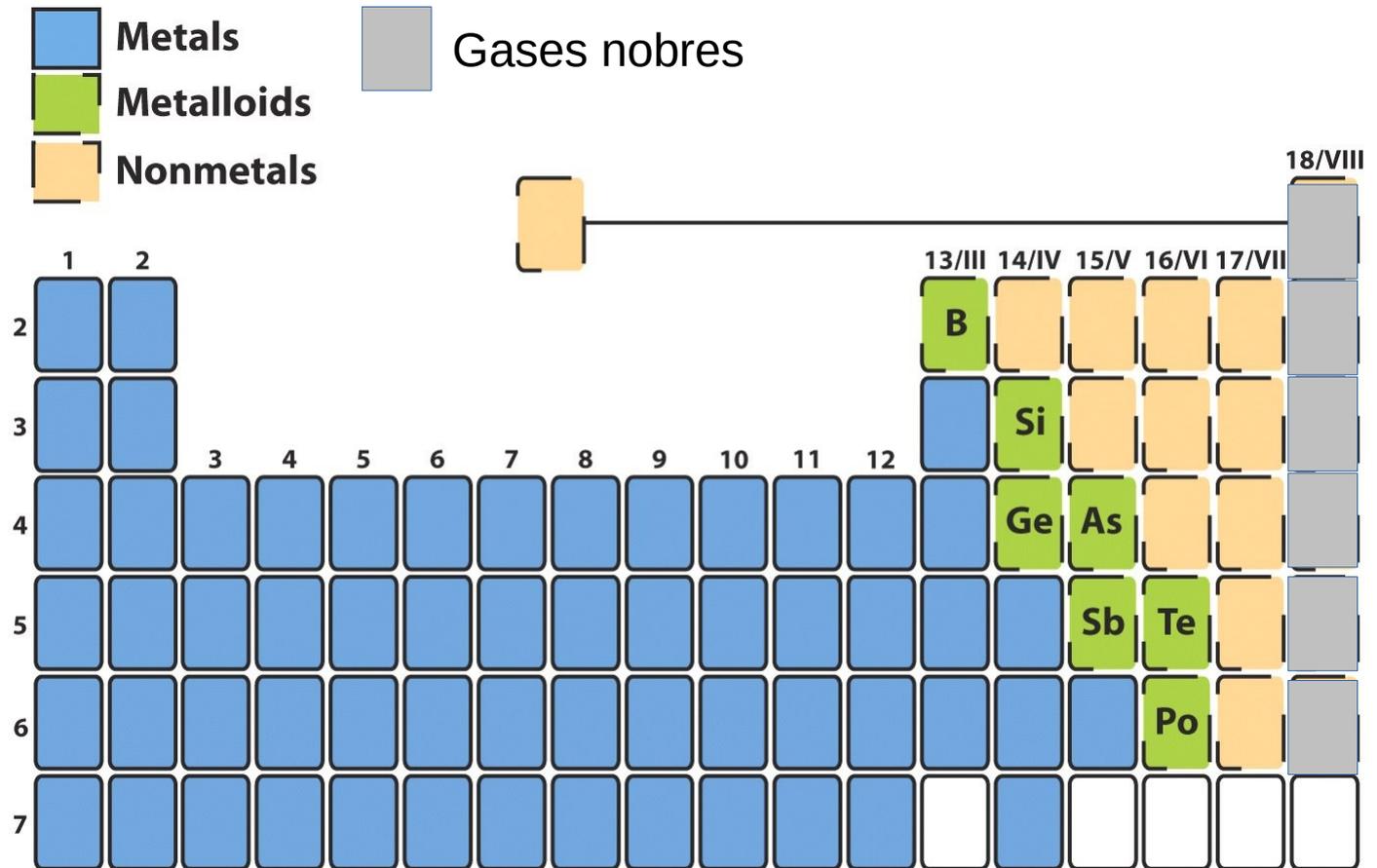


O Sistema Periódico

Os **metallóides** ou **semi-metais** podem se comportar como metais ou como não-metais, dependendo das circunstâncias.

Os **gases nobres** têm a camada de valência cheia. É difícil adicionar ou tirar um elétron.

=> Quase não fazem reações químicas





Universidade Federal do ABC

Interações Atômicas e Moleculares

FIM PRA HOJE

