

Mecânica Quântica

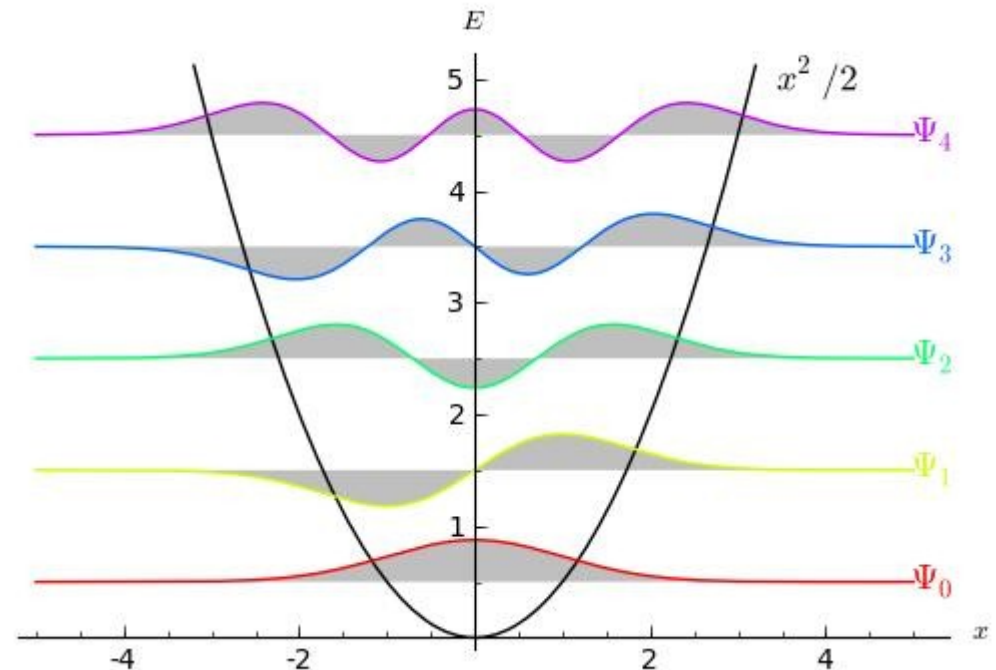
Aula 16 Extra: Átomos Multi-eletrônicos Sistema Periódico

Pieter Westera

pieter.westera@ufabc.edu.br



Universidade Federal do ABC



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

Átomos Multi-Eletrônicos

A meta desta aula é determinar a **configuração eletrônica** dos **elementos** no seu **estado atômico** “normal” em função do **número atômico** Z .

O número atômico é o **número** de **prótons** no **núcleo**.
No caso do átomo **neútro**, Z também é o no. de **elétrons** na eletrosfera.

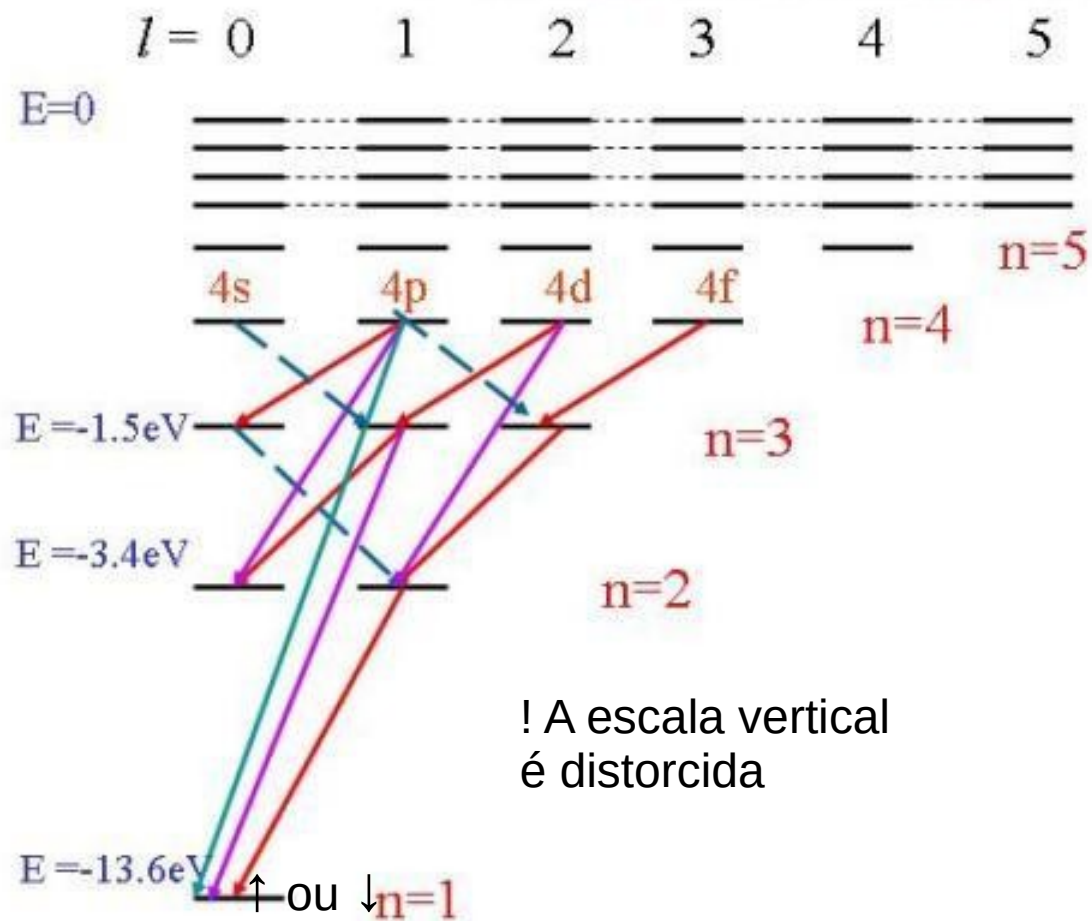
O estado “normal” procurado é o estado de **menor energia**, também chamado **estado fundamental**.

Temos que levar em conta o **princípio** de **exclusão** de Pauli:

- **Nenhum par** de elétrons pode estar no **mesmo estado**, ou
- Cada **orbital** comporta apenas **2 elétrons**,
um com spin pra cima e um com spin pra baixo

Z = 1: Hidrogênio

Energy level diagram



Este elemento conhecemos de sobra

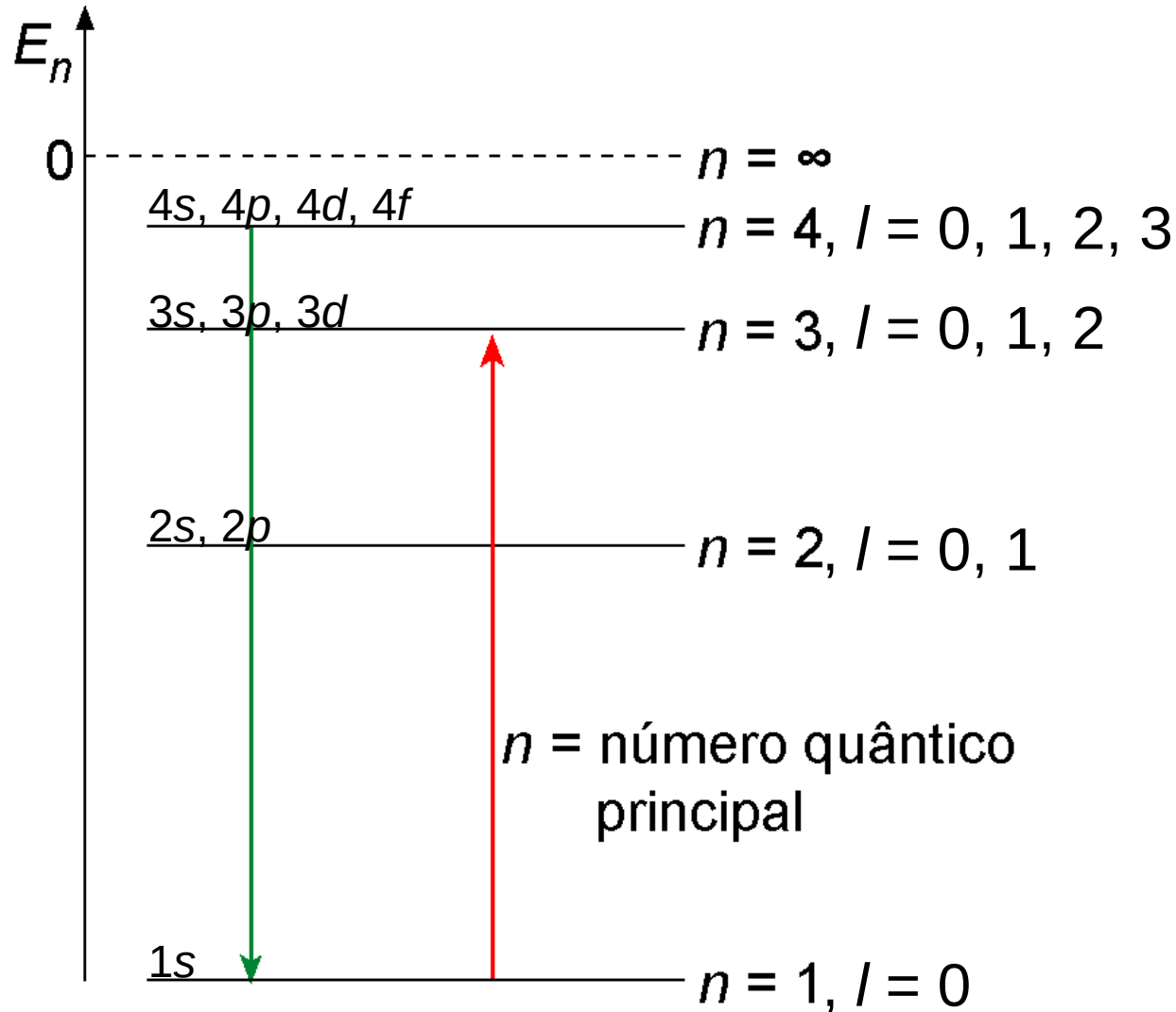
$n=\infty$ O estado fundamental tem o único elétron na camada 1s

=> configuração eletrônica:
H 1s¹

A energia eletrônica é -13.6 eV

Hidrogenóides em geral

Diagrama de energias de um átomo com um elétron



Num átomo com **um elétron**, um hidrogenóide, **todos os orbitais** com o **mesmo n** têm a **mesma energia**. Os níveis de energia são **degenerados**.

Porém, quando há **mais de um elétron**, os elétrons se **repelem** entre si, o que **altera as energias** dos orbitais.

=> **Desdobramento** de níveis de energia.

Átomos Multi-Eletrônicos

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**.

Notícia ruim: Isto **modifica** os **orbitais** e as **energias**, e a equação de Schrödinger não tem soluções analíticas para sistemas maiores 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** (na origem do sistema de coordenadas) 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:

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

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 $|E_i^{(n+1)}|$ é a **energia de ionização** do i -ésimo e^- (E 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

Exemplo: 2 elétrons

Num átomo com **2 elétrons** (i.e. Hélio neutro), os dois ficam no orbital **1s**, já que este é o orbital de **menor energia**.

Sem interação entre os elétrons, a energia seria $2(-Z^2/1^2)E_0 = -2Z^2E_0$.

No caso de hélio ($Z = 2$), isto dá $-8E_0 = -108.8 \text{ eV}$

Tirar uma delas custaria uma energia de 54.4 eV

Porém, os **elétrons** se **repelem** => **Aumento** de **energia**

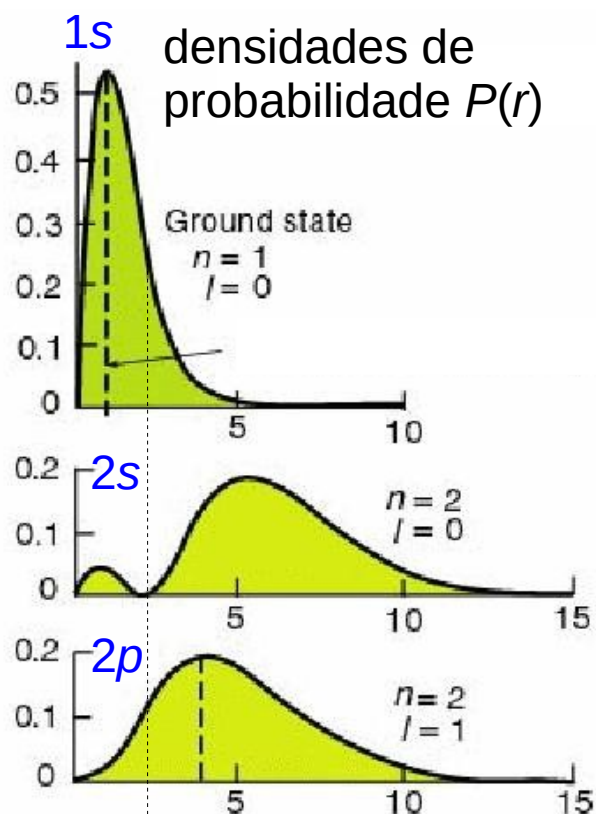
O **primeiro elétron** é **mais fácil** de **tirar**,
a **energia** de **primeira ionização** é 24.6 eV , **menor** que 54.4 eV .

Após tirado o primeiro elétron, o átomo é um hidrogenóide, e a energia necessário para tirar o segundo elétron é mesmo 54.4 eV .

=> A **energia eletrônica total** do átomo de Hélio, isto é, a energia em relação ao estado “núcleo e todos os elétrons separados” é
 $-24.6 \text{ eV} + -54.4 \text{ eV} = -79 \text{ eV}$

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): 3 elétrons

Num átomo com **3 elétrons** (i.e. Lítio neutro), **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^- **$2p$**).

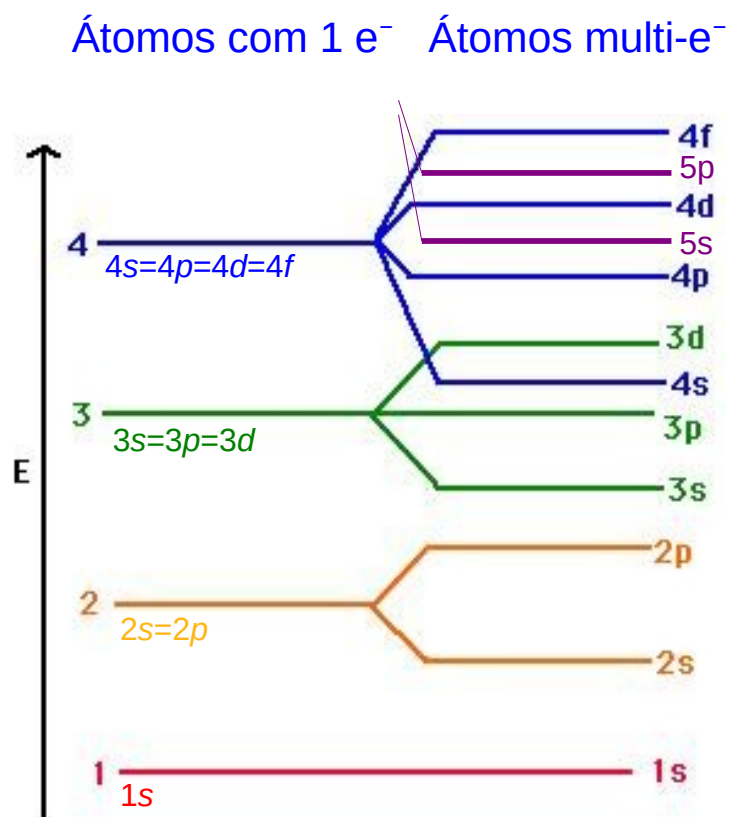
=> No orbital **$2s$** , o **$3^\circ e^-$** tem **energia menor** que no **$2p$** .

Ou simplesmente:

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

Átomos Multi-Eletrônicos

Diagrama de energias em átomos multieletrônicos



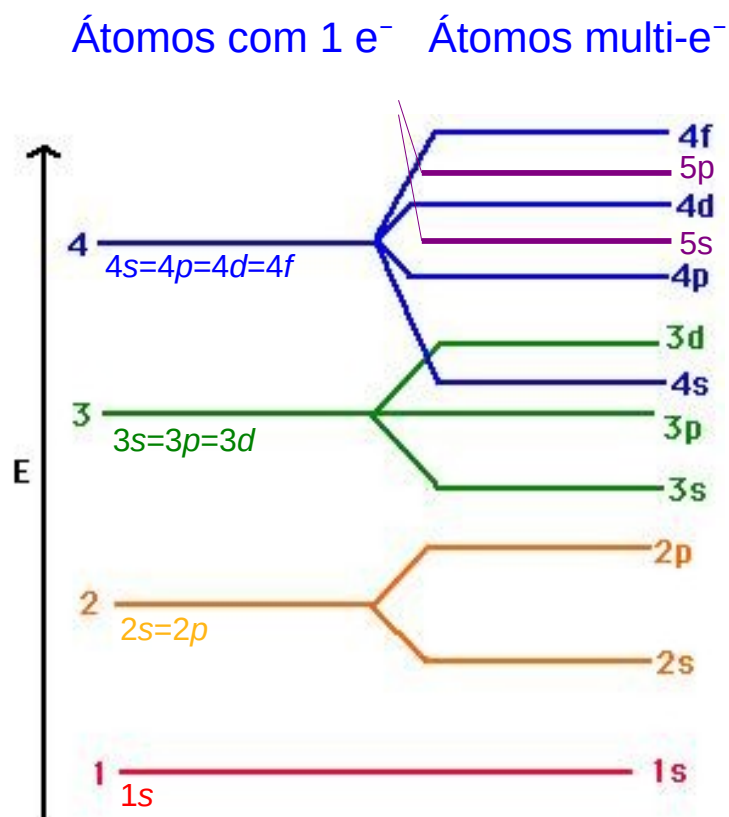
Resultados

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 **umenta**:
 $s < p < d < f < \dots$

Átomos Multi-Eletrônicos

Diagrama de energias em átomos multieletrônicos



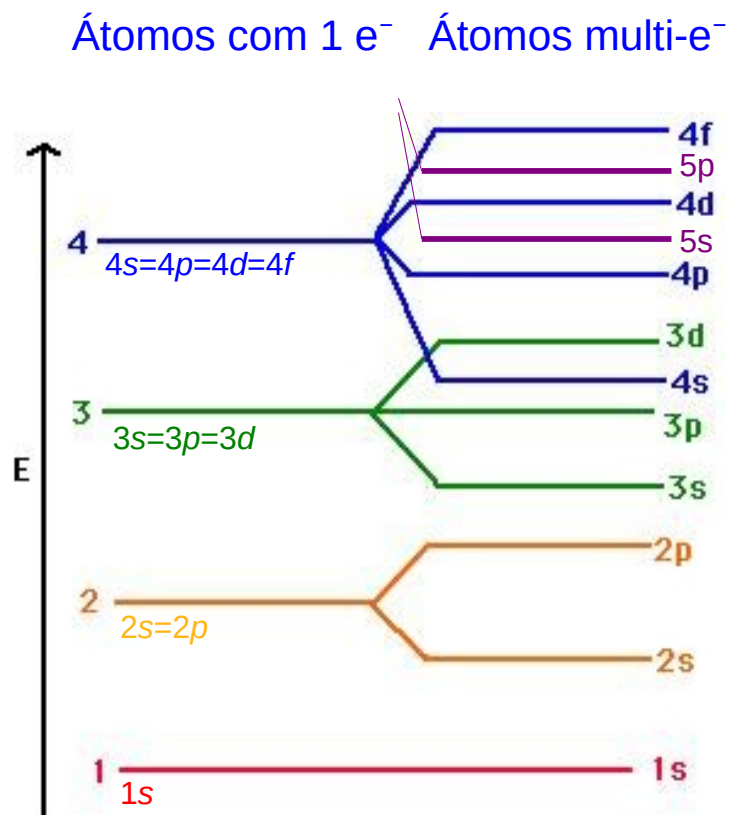
Resultados

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



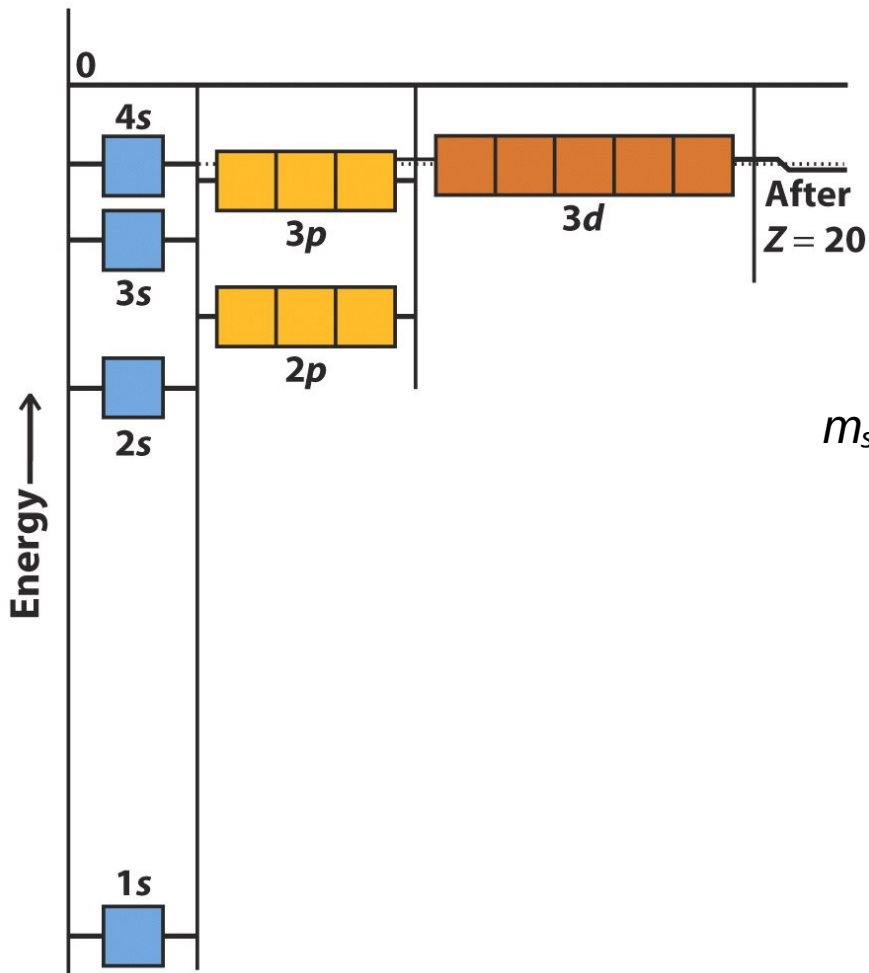
Resultados

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, ou cada subcamada n, l pode conter

$2 \cdot (2l + 1)$ elétrons

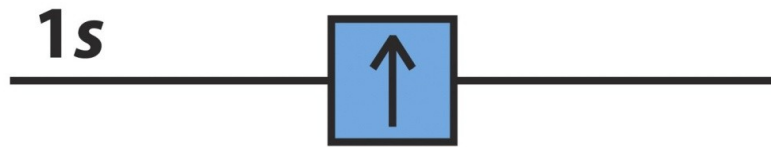
$$m_s = \pm 1 \quad m_l = -l, \dots, l$$

(camadas s: 2 e⁻, p: 6 e⁻, d: 10 e⁻, etc.)

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 , de acordo com o spin.

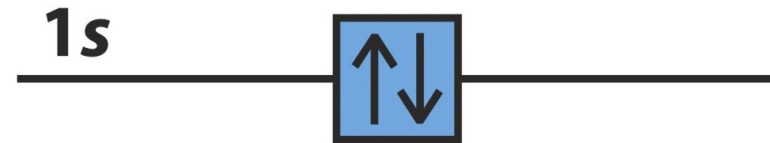
O Sistema periódico

Princípio da Construção (aumentando Z)



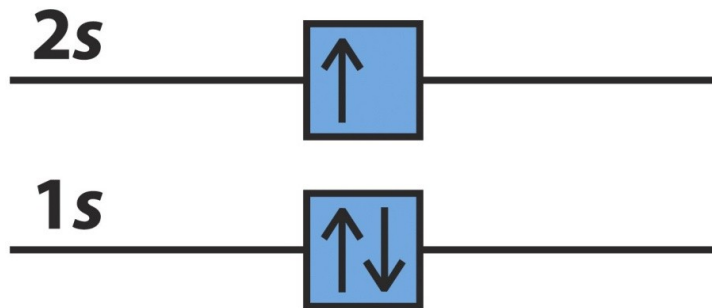
1 H $1s^1$

$Z = 1$: Hidrogênio: 1 e⁻ na camada 1s, por exemplo com spin pra cima



2 He $1s^2$

$Z = 2$: Hélio: 2 e⁻ na camada 1s, um com spin pra cima, e um pra baixo



3 Li $1s^2 2s^1, [\text{He}]2s^1$

$Z = 3$: Lítio: 2 e⁻ na camada 1s, 1 na 2s



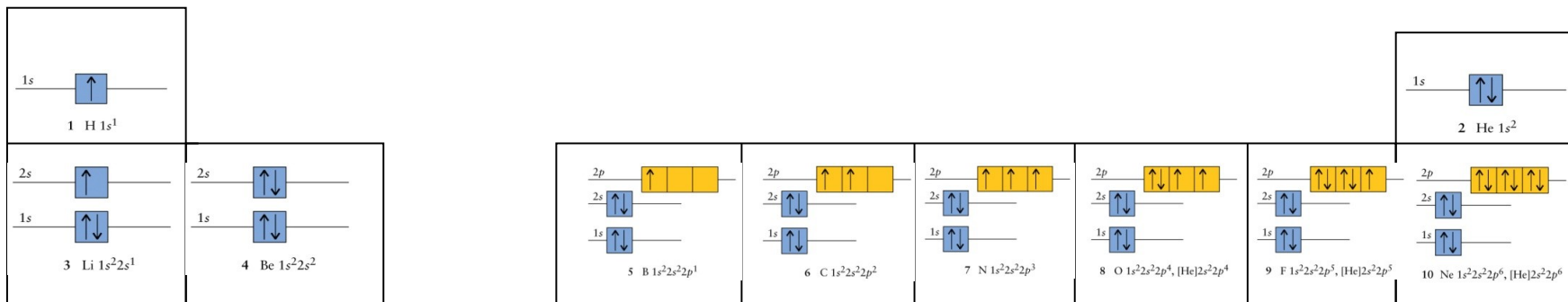
4 Be $1s^2 2s^2, [\text{He}]2s^2$

$Z = 4$: Berílio: 2 e⁻ na camada 1s, 2 na 2s

O Sistema Periódico

Princípio da Construção (aumentando Z)

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



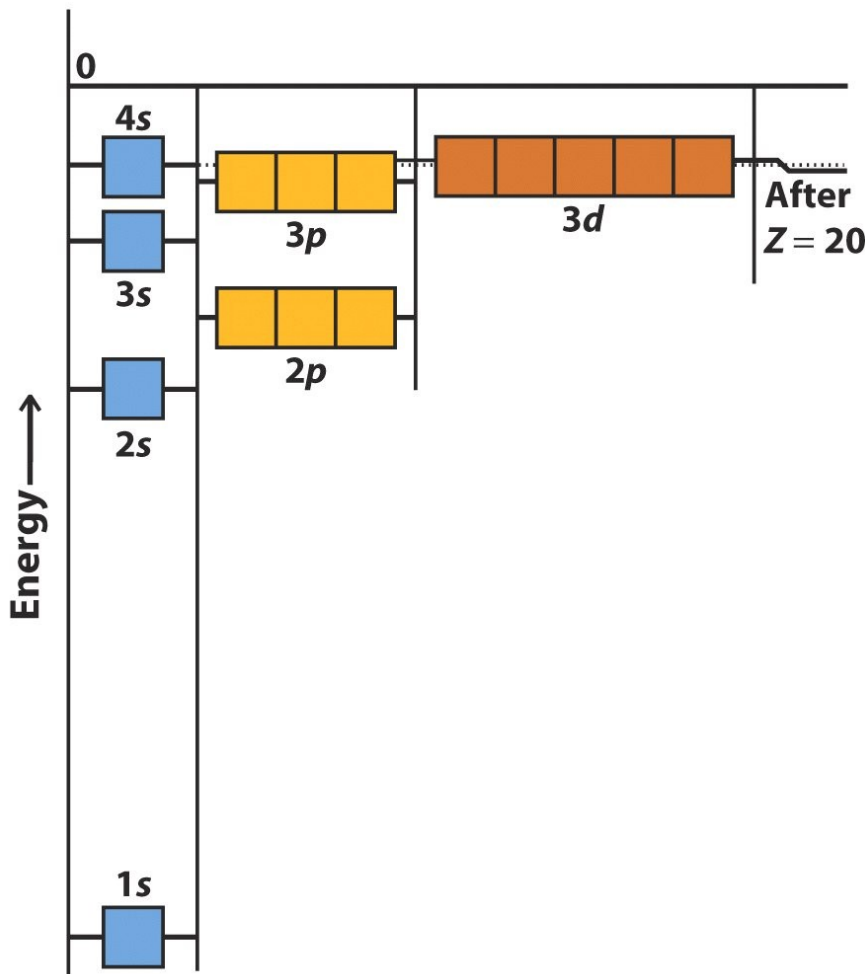
Regra de Hund (1927):

"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

$E(H) = -Z^2/n^2 \cdot E_0 = -1^2/1^2 \cdot E_0 = -E_0 = -13.6 \text{ eV}$
e a **energia** de **ionização**, a energia necessária para tirar o e^- :

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

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^- :

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

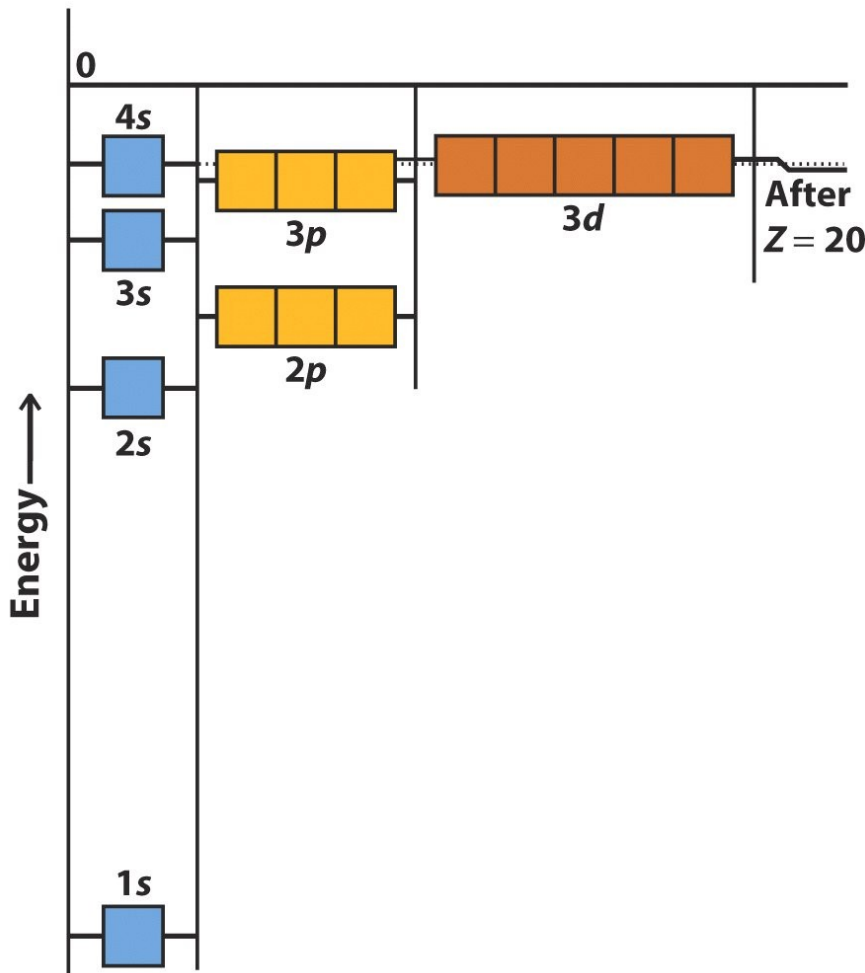
e a **energia** de (primeira) **ionização**, a energia necessária para tirar o (primeiro) e^- :

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

\ 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.

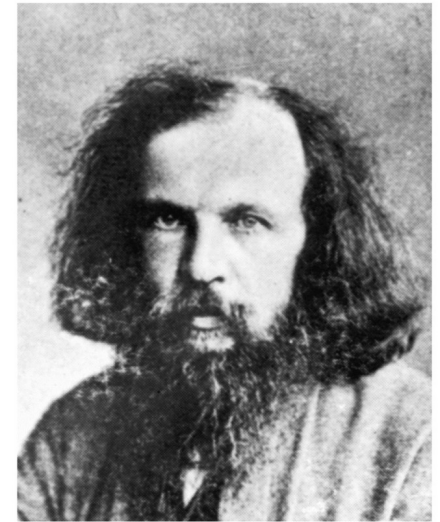
Os **números de elétrons** e “**buracos**” na **camada externa** (de **valência**) determina as **propriedades químicas** do elemento.

O Sistema Periódico

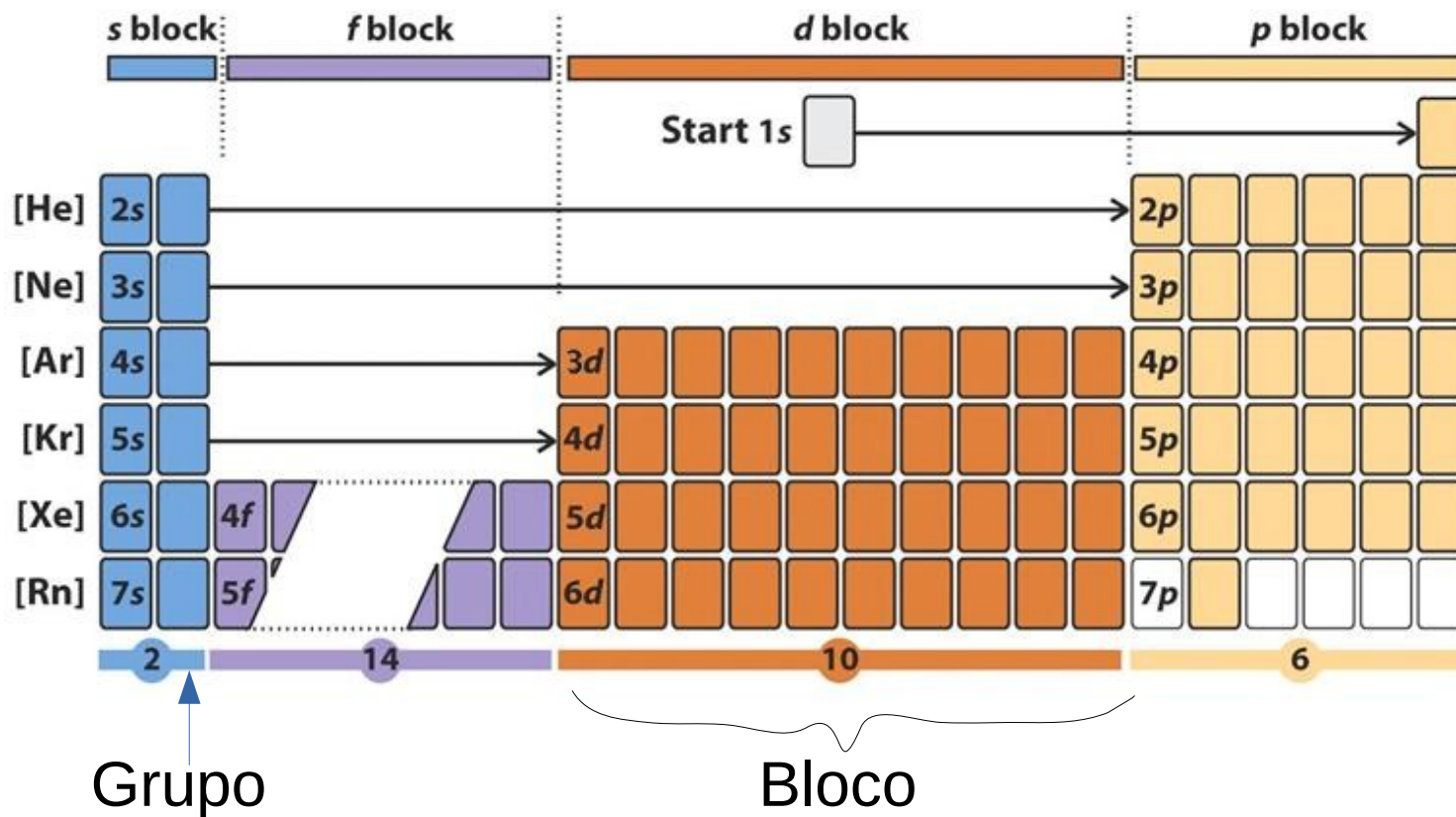
Princípio da Construção (aumentando Z)

Continuando até o fim

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

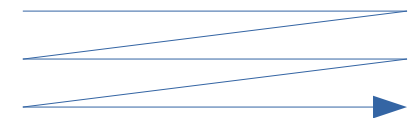


Дмі́трий Іва́нович Менделеев, 1834-1907



← 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 e massas atômicas 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 (3^o e 4^o 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

													13	14	15	16	17	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 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(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 89(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 "caesium."
- 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.

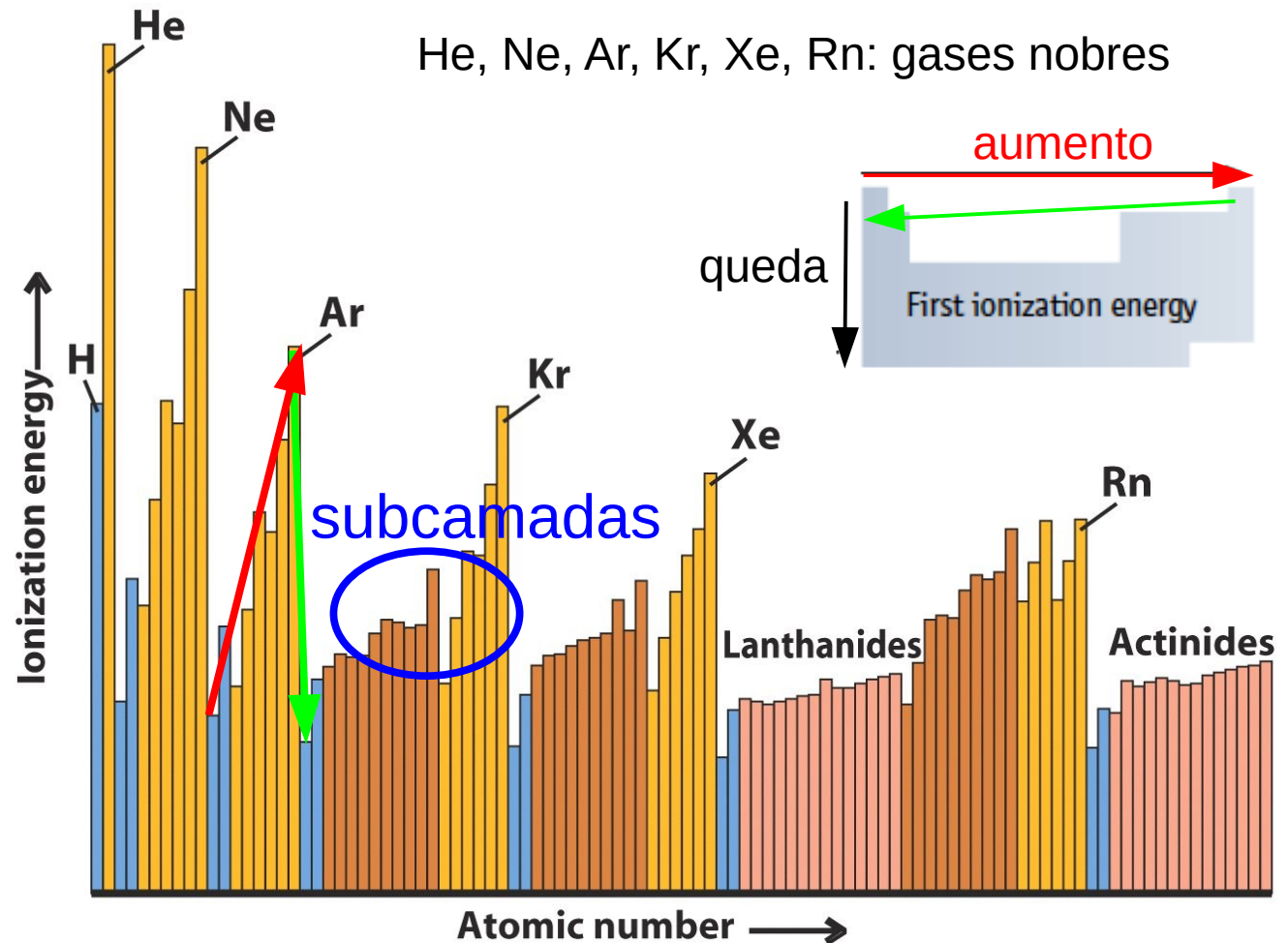
O Sistema Periódico

Primeira Energia de Ionização em função do Número Atômico Z
energia requerida para remover um elétron de um átomo em sua fase gasosa

Z aumenta
=> carga do núcleo aumenta
=> Os elétrons são atraídos mais fortemente
=> E_i aumenta

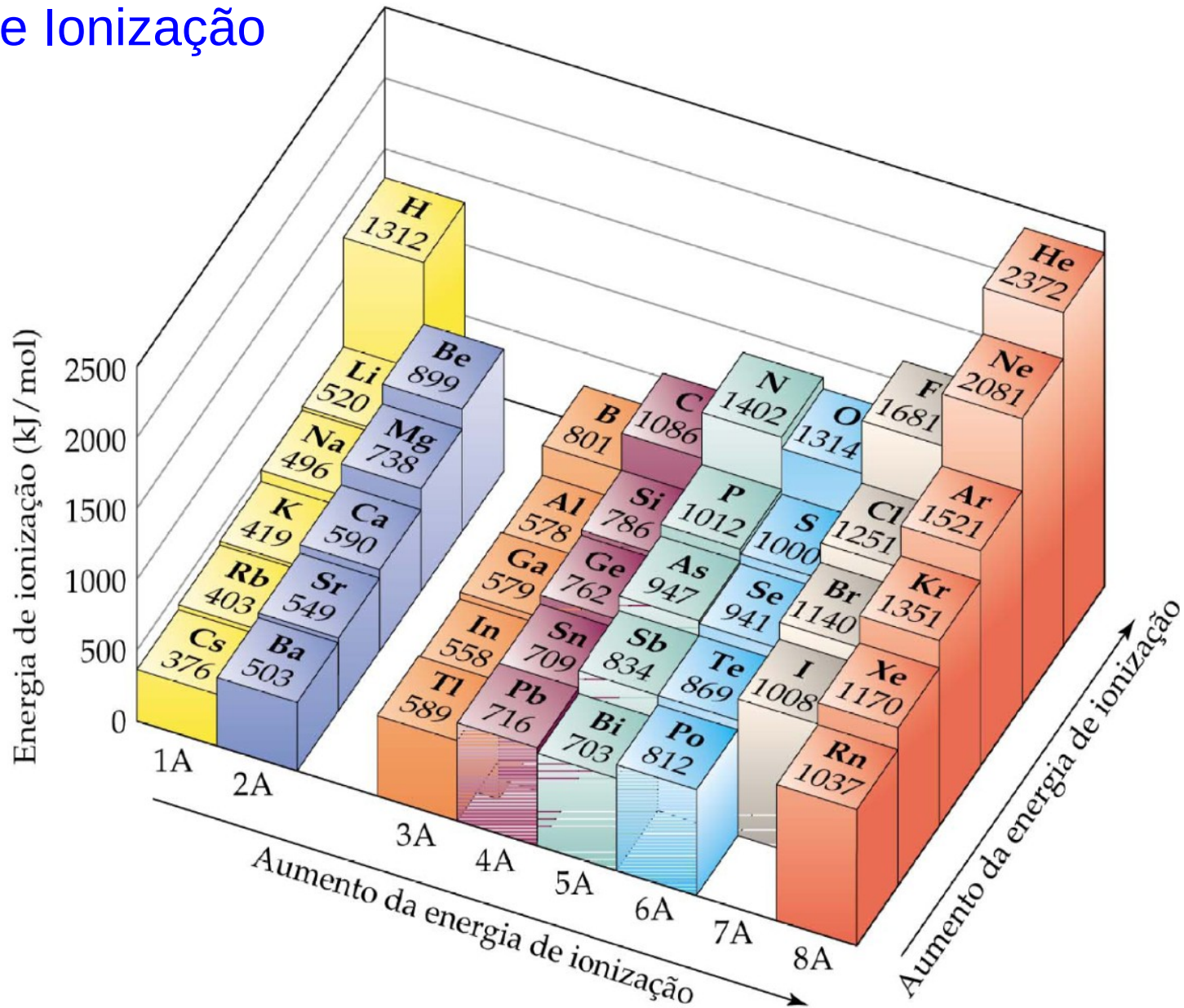
Quando uma camada está cheia, o próximo elétron vai pra próxima camada

=> muito menos fortemente ligado => Queda brusca de E_i
As subestruturas surgem devido às subcamadas.



O Sistema Periódico

Energia de Ionização



O Sistema Periódico

Energia de Ionização

TABELA 7.2 Valores das energias de ionização sucessivas, I , para os elementos do sódio até o argônio (kJ/mol)

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	496	4.560	elétrons dos níveis mais internos				
Mg	738	1.450	7.730				
Al	578	1.820	2.750	11.600			
Si	786	1.580	3.230	4.360	16.100		
P	1.012	1.900	2.910	4.960	6.270	22.200	
S	1.000	2.250	3.360	4.560	7.010	8.500	27.100
Cl	1.251	2.300	3.820	5.160	6.540	9.460	11.000
Ar	1.521	2.670	3.930	5.770	7.240	8.780	12.000

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

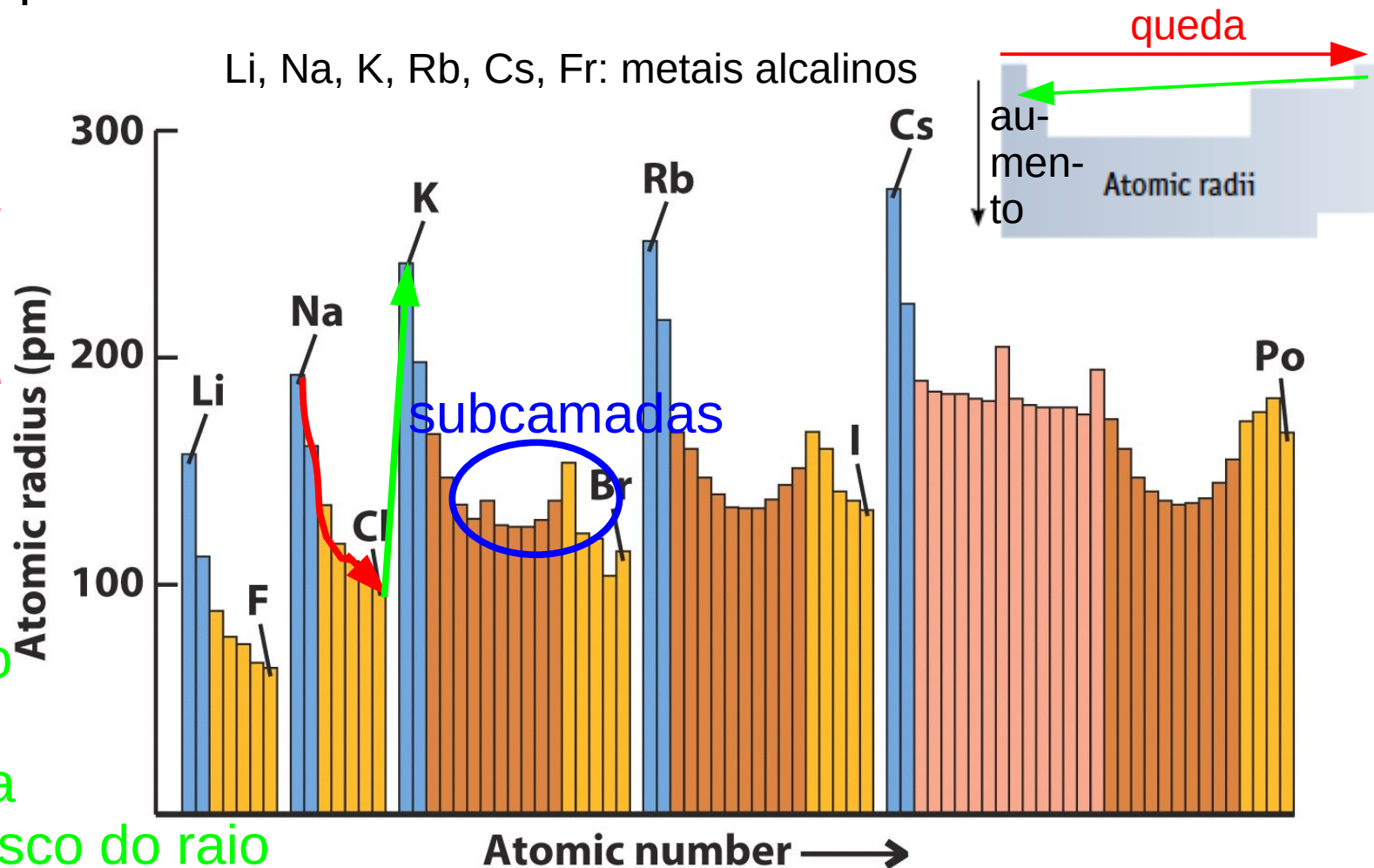
=> Os elétrons são atraídos mais fortemente

=> raio diminui

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

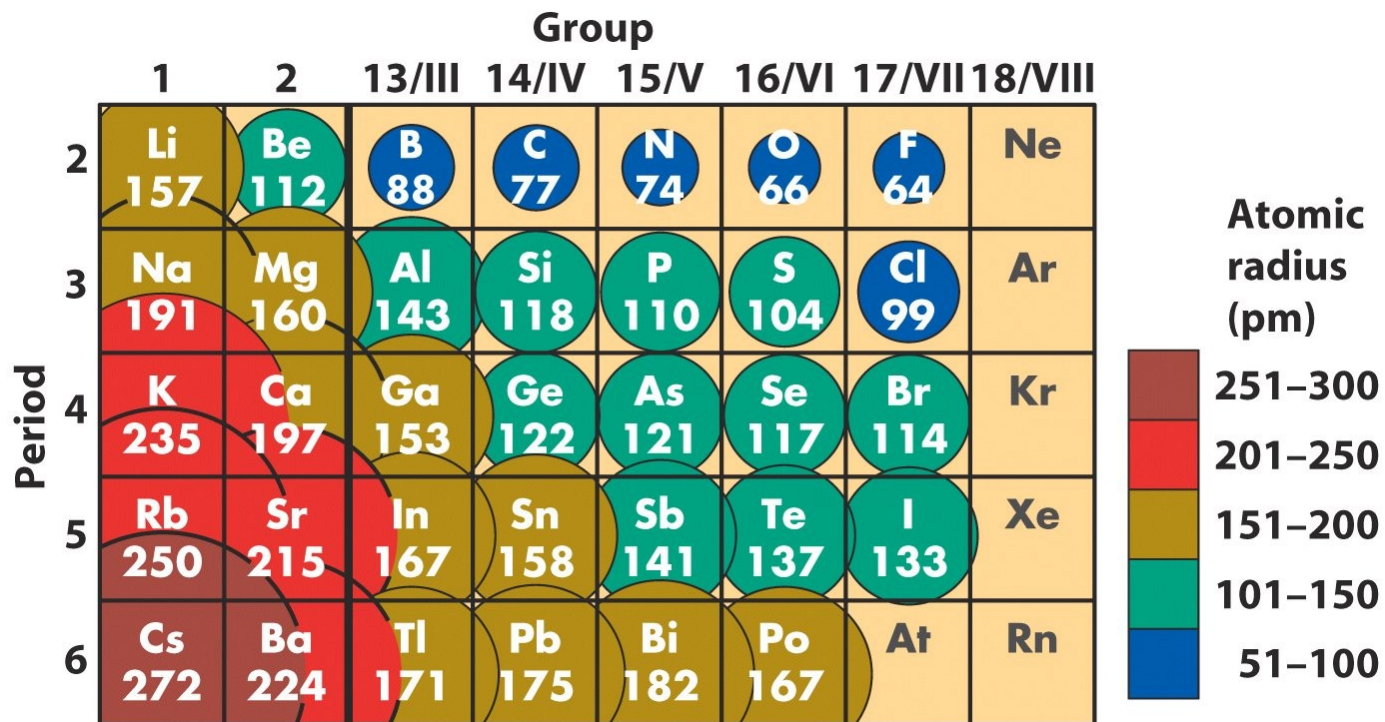
=> aumento brusco do raio

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



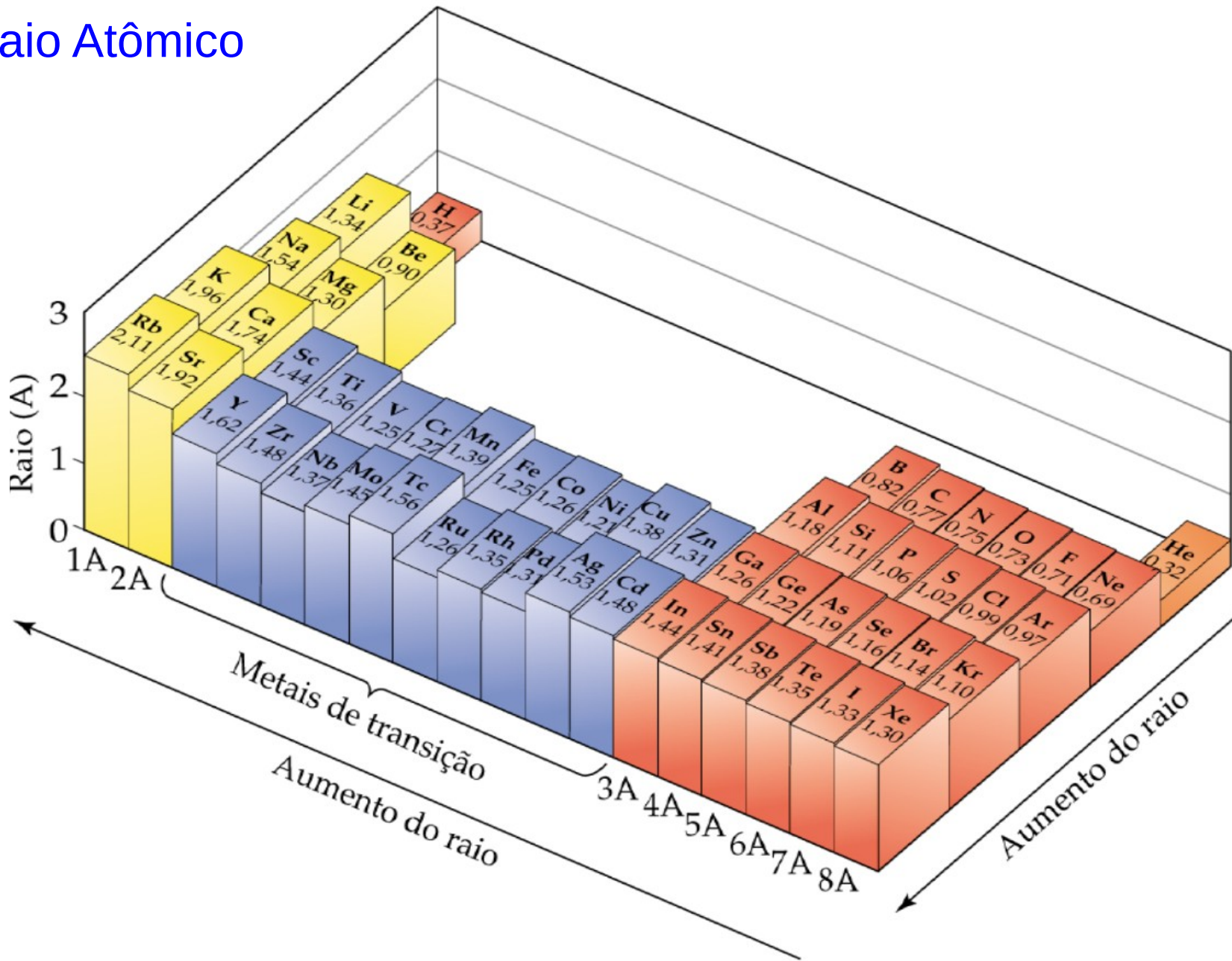
O Sistema Periódico

Raio Atômico



O Sistema Periódico

Raio Atômico

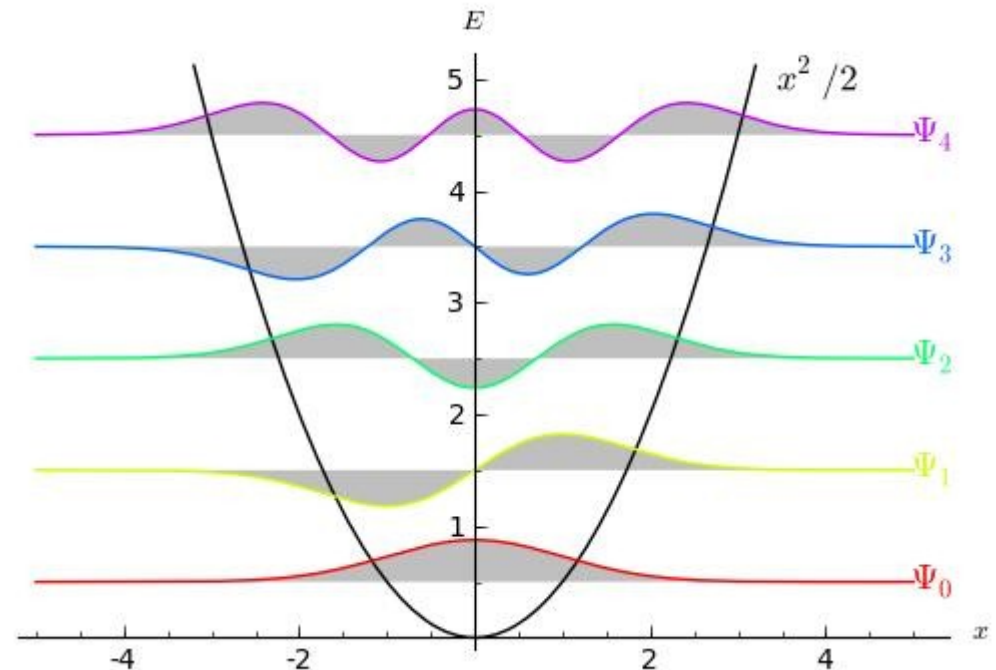


Física Quântica

FIM PARA HOJE



Universidade Federal do ABC



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