

Física Moderna II

Aula 04

Marcelo G Munhoz
Edifício HEPIIC, sala 202, ramal 916940
munhoz@if.usp.br

Átomos multi-eletrônicos

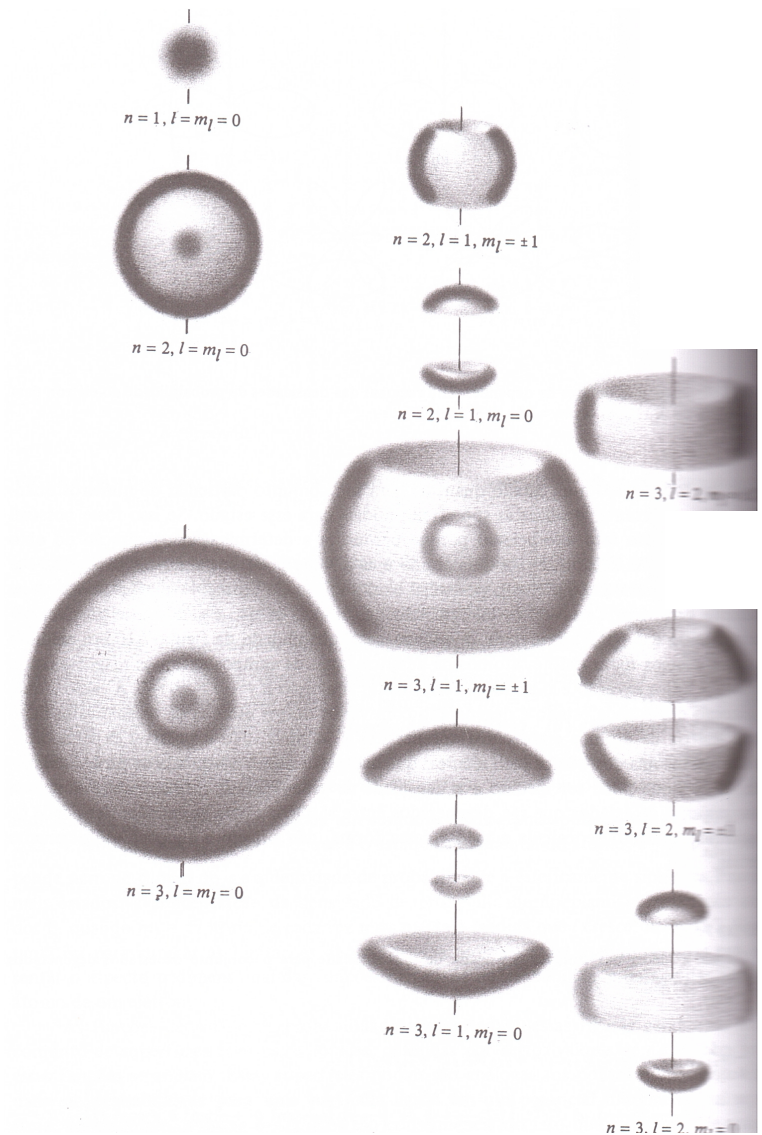
- A solução da equação de Schroedinger para um átomo com muitos elétrons é bastante complexa
- Além da interação dos elétrons com o núcleo, a interação dos elétrons entre si introduz grandes dificuldades

Átomos multi-eletrônicos

- Uma maneira de resolver esse problema é supor que os elétrons são independentes uns dos outros (como feito para o caso do He), mas estão sujeitos a um potencial médio resultante dessas várias interações
- Para facilitar os cálculos, esse potencial é suposto ser esfericamente simétrico

Átomos multi-eletrônicos

- A hipótese de um potencial esférico é bastante razoável se todos os estados de uma “camada” n estiverem preenchidos



Teoria de Hartree



- Douglas Hartree e colaboradores iniciaram esses cálculos em 1928
- Sua proposta é iniciar a resolução da equação de Shroedinger com um potencial simples e, a partir do primeiro resultado para a função de onda, calcular a distribuição de cargas (elétrons) resultante desse potencial
- Em seguida, calcula-se o potencial novamente, mas a partir da distribuição de cargas, que pode ser usado para resolver novamente a equação de Schroedinger
- Esses passos são repetidos até o potencial usado na equação de Schroedinger (e que dará a distribuição de cargas) e o potencial obtido dessa distribuição de cargas sejam iguais

Teoria de Hartree

1. A fim de resolver a equação de Schroedinger utiliza-se o potencial:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r \rightarrow 0$$
$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r \rightarrow \infty$$

2. A equação de Schroedinger independente do tempo é resolvida obtendo-se funções de onda e valores de energia para cada estado quântico

Teoria de Hartree

3. Os elétrons são então “distribuídos” nos vários estados quânticos, respeitando-se o princípio de exclusão de Pauli e preenchendo-se os mesmos em ordem crescente de energia
4. Em seguida, calcula-se a distribuição de cargas a partir da densidade de probabilidade dos elétrons dada pelas funções de onda obtidas anteriormente

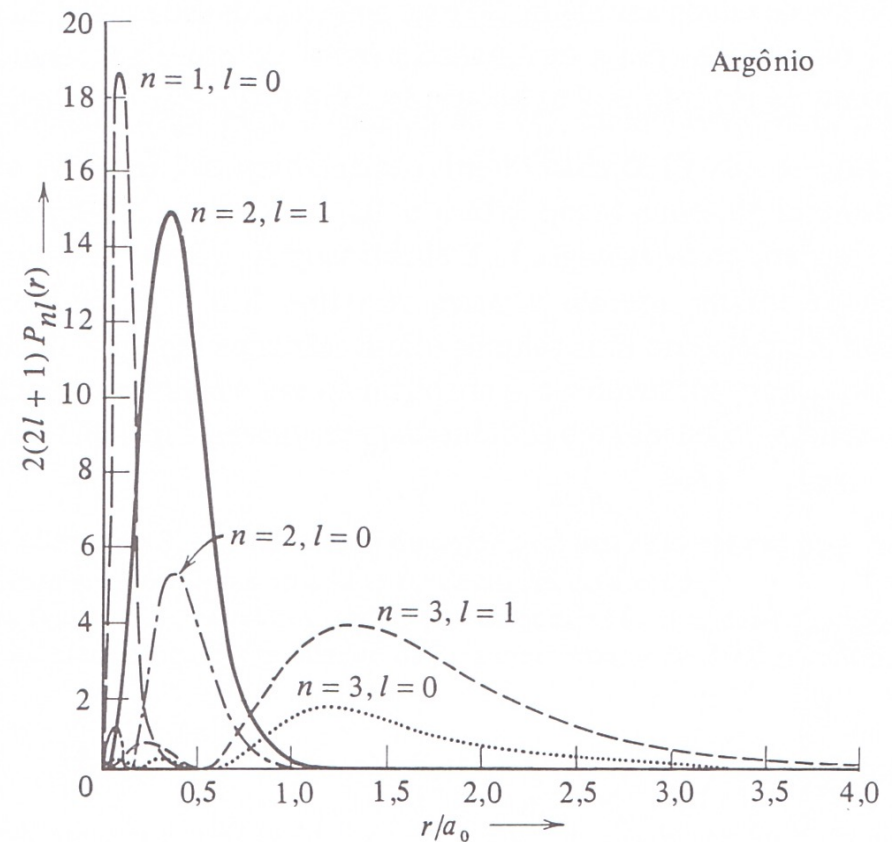
Teoria de Hartree

5. A partir da Lei de Gauss, calcula-se o campo elétrico gerado por essa distribuição de cargas e, conseqüentemente, o potencial resultante $V(r)$. Normalmente, esse novo potencial difere daquele utilizado originalmente
6. Esse processo é repetido até o potencial obtido da distribuição de cargas ser essencialmente o mesmo daquele utilizado na equação de Schroedinger

Teoria de Hartree

- As funções de onda obtidas a partir da abordagem de Hartree correspondem a resultados semelhantes àqueles obtidos para o átomo de um elétron:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \phi)$$

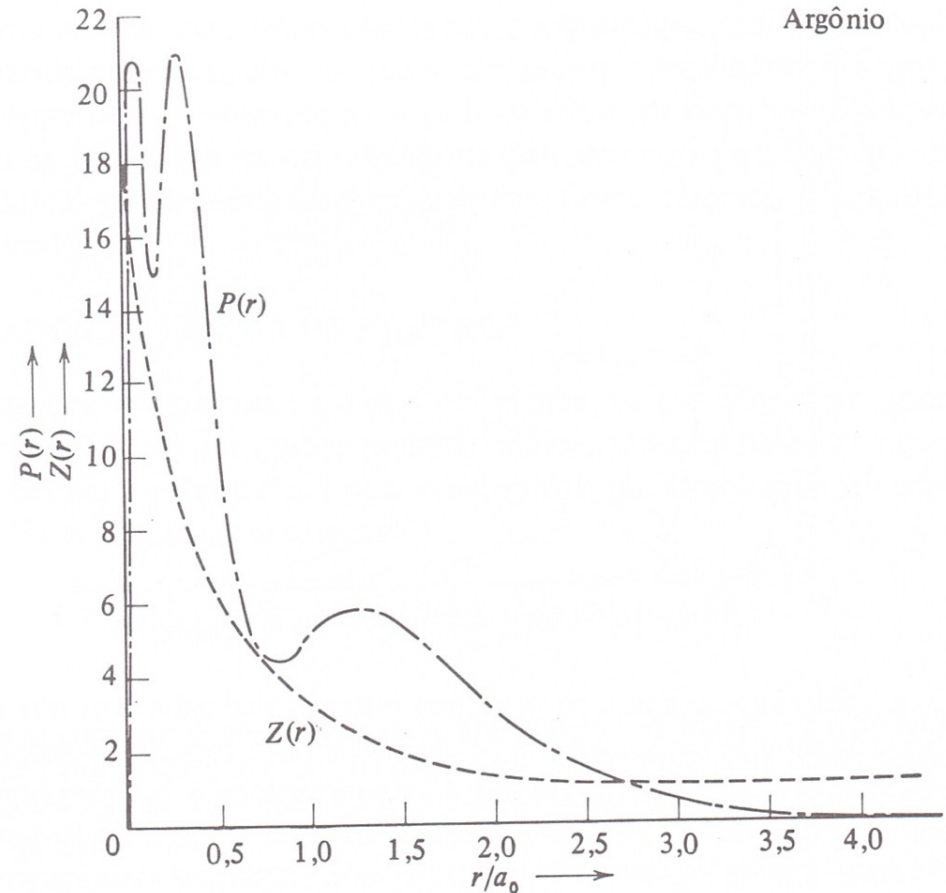


Teoria de Hartree

- É o potencial resultante das várias iterações no método de Hartree é dado por uma expressão bastante familiar:

$$V(r) = -\frac{Z(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- onde $Z(r) \rightarrow Z$, quando $r \rightarrow 0$ e $Z(r) \rightarrow 1$ quando $r \rightarrow \infty$



Átomos de muitos elétrons

- Portanto, podemos considerar que um elétron na camada n sente um potencial efetivo dado por:

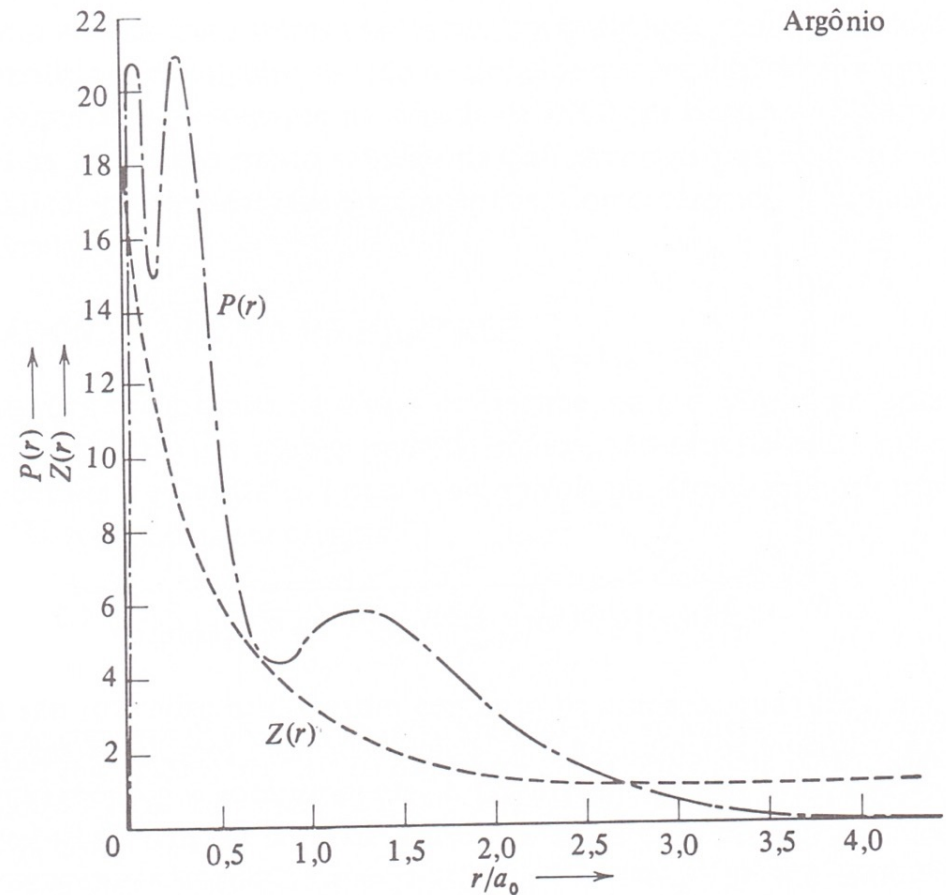
$$V_n = -\frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Cálculos de Hartree mostram que para $n=1$:

$$Z_1 \approx Z - 2$$

- enquanto para a camada mais externa:

$$Z_n \approx n$$



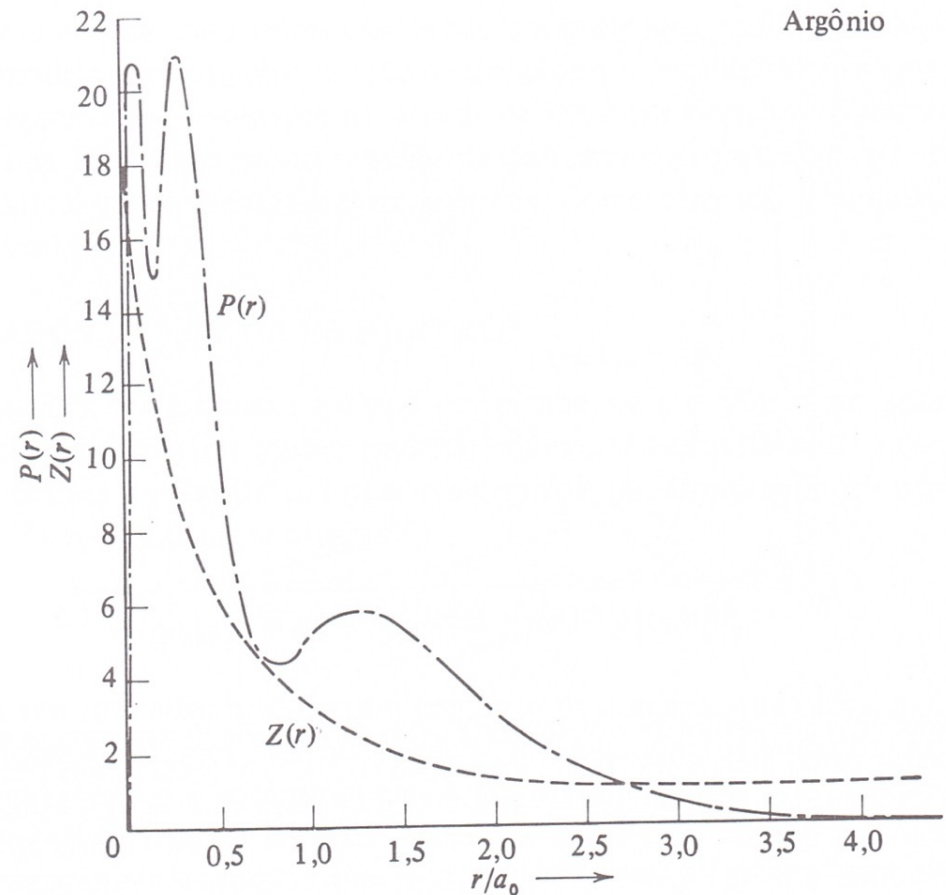
Átomos de muitos elétrons

- Com isso, vemos que o raio da camada mais interna de um átomo de muitos elétrons é dado por:

$$\bar{r} \approx \frac{n^2 a_0}{Z_1} \approx \frac{r_H}{Z - 2}$$

- Enquanto que para a camada mais externa é dado por:

$$\bar{r} \approx \frac{n^2 a_0}{Z_n} \approx \frac{r_H}{n} \approx n a_0$$

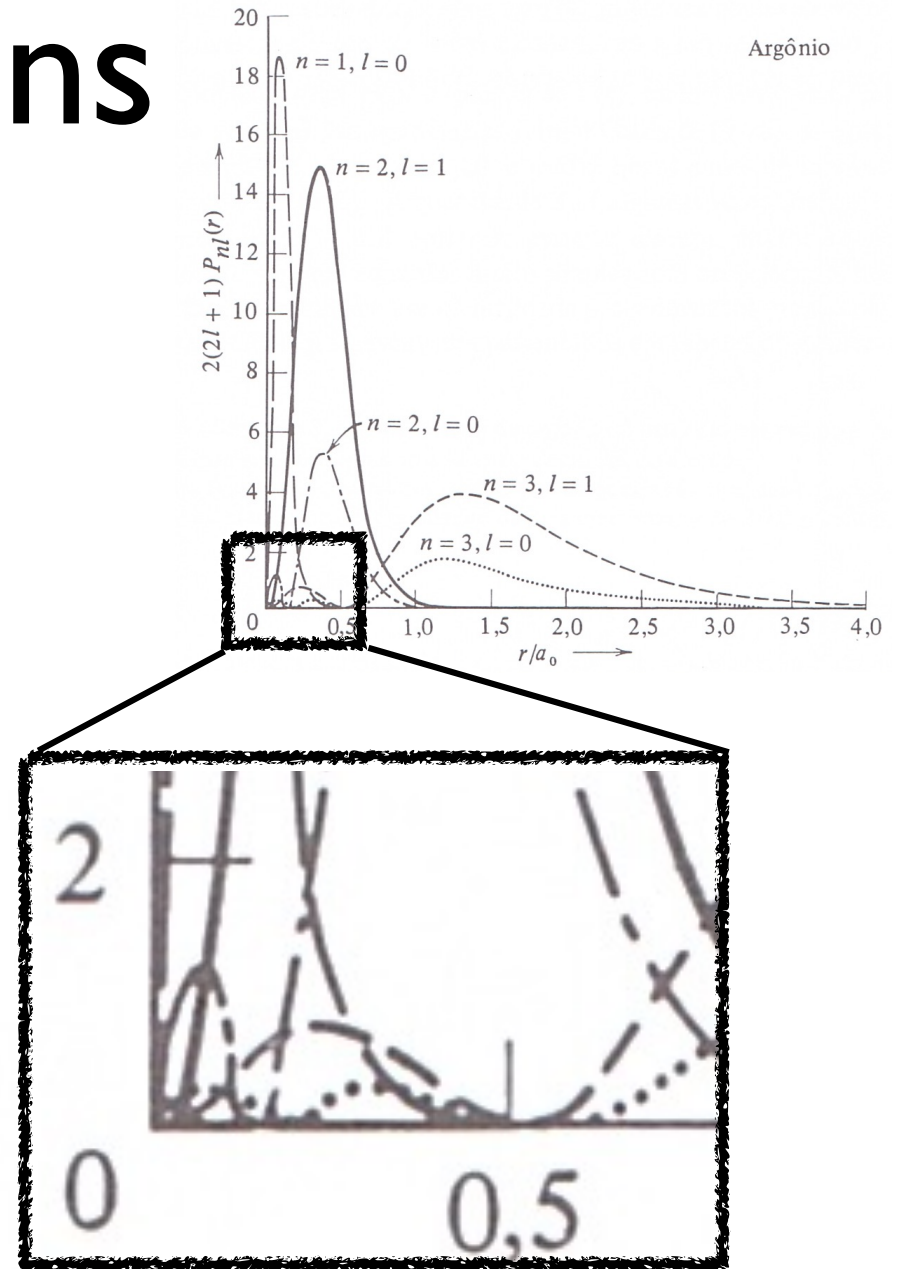


Átomos de muitos elétrons

- Diferentemente do caso de átomos de um único elétron, os níveis de energia nos átomos de muitos elétrons depende dos números quânticos n e l .
- Isso é obtido dos cálculos de Hartree e pode ser entendido fenomenologicamente a partir da densidade de probabilidade radial dos diferentes estados quânticos (n e l) combinada com o efeito de blindagem da carga nuclear

Átomos de muitos elétrons

- Quanto menor o l mais provável encontrar o elétron próximo do núcleo, portanto sua energia potencial será menor (“mais negativa”)



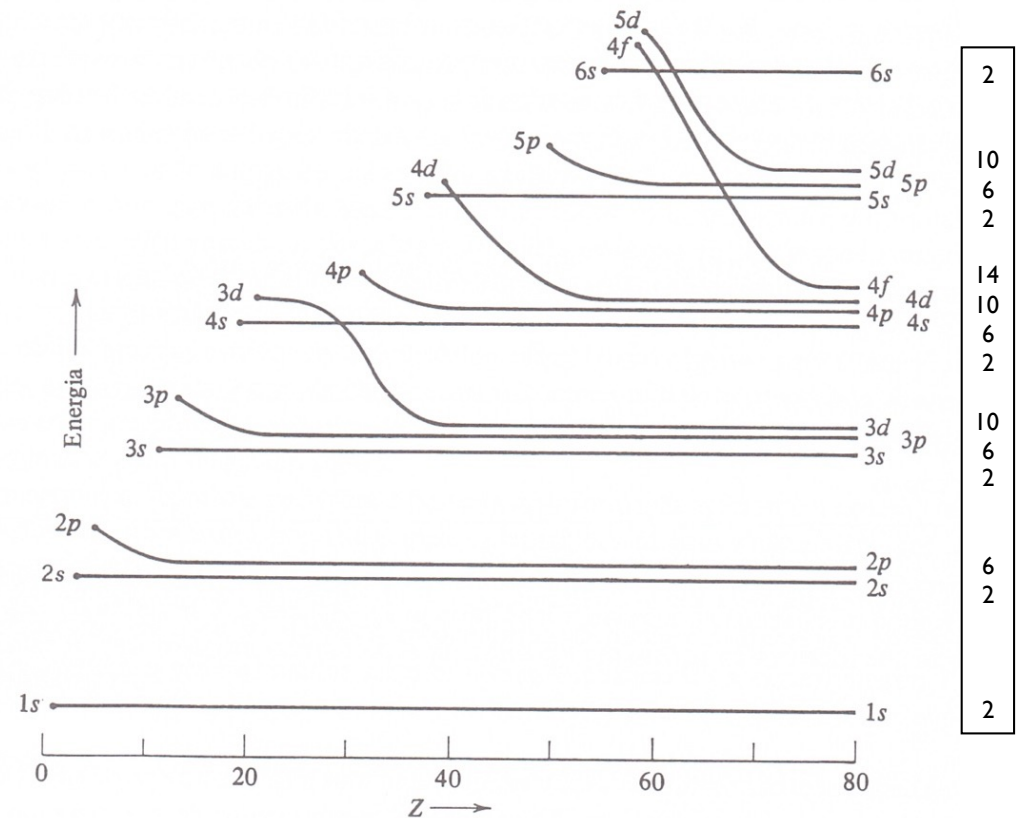
Estados Fundamentais

- A configuração de um átomo no seu estado fundamental é dado pelos estados quânticos dos seus elétrons, que são “ocupados” preenchendo os níveis de energia em ordem crescente, dada a degenerescência de cada nível e respeitando o princípio de exclusão de Pauli

Números Quânticos n, l	Nome da Subcamada	Capacidade da Subcamada $2(2l + 1)$
—	—	—
—	—	—
6,2	6 <i>d</i>	10
5,3	5 <i>f</i>	14
7,0	7 <i>s</i>	2
6,1	6 <i>p</i>	6
5,2	5 <i>d</i>	10
4,3	4 <i>f</i>	14
6,0	6 <i>s</i>	2
5,1	5 <i>p</i>	6
4,2	4 <i>d</i>	10
5,0	5 <i>s</i>	2
4,1	4 <i>p</i>	6
3,2	3 <i>d</i>	10
4,0	4 <i>s</i>	2
3,1	3 <i>p</i>	6
3,0	3 <i>s</i>	2
2,1	2 <i>p</i>	6
2,0	2 <i>s</i>	2
1,0	1 <i>s</i>	2

Estados Fundamentais

- A ordem dos níveis, em termos de energia, muda se a camada é mais externa ou não.
- Também há anomalias para determinados elementos, indicado no próximo slide.



A Tabela Periódica

Periodic Table of the Elements

s

p

d

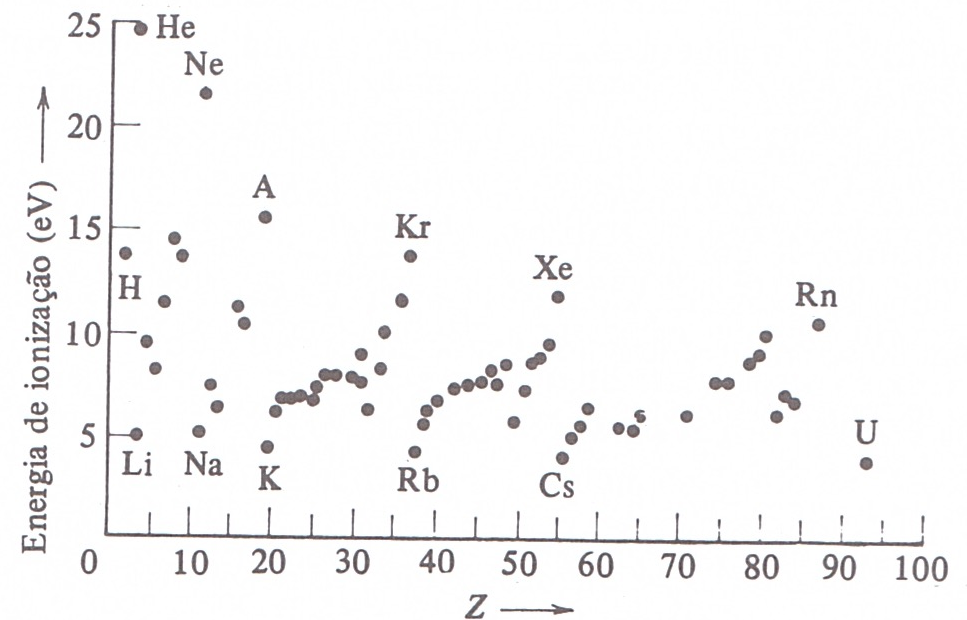
f

Atomic Number	Atomic Mass
Symbol	
Name	
Electron Configuration	

1 IA 1A												13 IIIA 3A		14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A
1 H Hydrogen 1s ¹												2 He Helium 1s ²						
3 Li Lithium [He]2s ¹	4 Be Beryllium [He]2s ²											5 B Boron [He]2s ² 2p ¹	6 C Carbon [He]2s ² 2p ²	7 N Nitrogen [He]2s ² 2p ³	8 O Oxygen [He]2s ² 2p ⁴	9 F Fluorine [He]2s ² 2p ⁵	10 Ne Neon [He]2s ² 2p ⁶	
11 Na Sodium [Ne]3s ¹	12 Mg Magnesium [Ne]3s ²											13 Al Aluminum [Ne]3s ² 3p ¹	14 Si Silicon [Ne]3s ² 3p ²	15 P Phosphorus [Ne]3s ² 3p ³	16 S Sulfur [Ne]3s ² 3p ⁴	17 Cl Chlorine [Ne]3s ² 3p ⁵	18 Ar Argon [Ne]3s ² 3p ⁶	
		3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8			9 VIII 9		10 VIII 10		11 IB 1B	12 IIB 2B			
19 K Potassium [Ar]4s ¹	20 Ca Calcium [Ar]4s ²	21 Sc Scandium [Ar]3d ¹ 4s ²	22 Ti Titanium [Ar]3d ² 4s ²	23 V Vanadium [Ar]3d ³ 4s ²	24 Cr Chromium [Ar]3d ⁵ 4s ¹	25 Mn Manganese [Ar]3d ⁵ 4s ²	26 Fe Iron [Ar]3d ⁶ 4s ²	27 Co Cobalt [Ar]3d ⁷ 4s ²	28 Ni Nickel [Ar]3d ⁸ 4s ²	29 Cu Copper [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn Zinc [Ar]3d ¹⁰ 4s ²	31 Ga Gallium [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	32 Ge Germanium [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	33 As Arsenic [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	34 Se Selenium [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	35 Br Bromine [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	36 Kr Krypton [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	
37 Rb Rubidium [Kr]5s ¹	38 Sr Strontium [Kr]5s ²	39 Y Yttrium [Kr]4d ¹ 5s ²	40 Zr Zirconium [Kr]4d ² 5s ²	41 Nb Niobium [Kr]4d ⁴ 5s ¹	42 Mo Molybdenum [Kr]4d ⁵ 5s ¹	43 Tc Technetium [Kr]4d ⁵ 5s ²	44 Ru Ruthenium [Kr]4d ⁷ 5s ¹	45 Rh Rhodium [Kr]4d ⁸ 5s ¹	46 Pd Palladium [Kr]4d ¹⁰	47 Ag Silver [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd Cadmium [Kr]4d ¹⁰ 5s ²	49 In Indium [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	50 Sn Tin [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	51 Sb Antimony [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	52 Te Tellurium [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	53 I Iodine [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	54 Xe Xenon [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	
55 Cs Cesium [Xe]6s ¹	56 Ba Barium [Xe]6s ²	57-71		72 Hf Hafnium [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	73 Ta Tantalum [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	74 W Tungsten [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	75 Re Rhenium [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	76 Os Osmium [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	77 Ir Iridium [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	78 Pt Platinum [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	79 Au Gold [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	80 Hg Mercury [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	81 Tl Thallium [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	82 Pb Lead [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	83 Bi Bismuth [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	84 Po Polonium [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	85 At Astatine [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	86 Rn Radon [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
87 Fr Francium [Rn]7s ¹	88 Ra Radium [Rn]7s ²	89-103		104 Rf Rutherfordium [Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	105 Db Dubnium [Rn]5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	106 Sg Seaborgium [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	107 Bh Bohrium [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	108 Hs Hassium [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ²	109 Mt Meitnerium [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	110 Ds Darmstadtium [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁸ 7s ²	111 Rg Roentgenium [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁹ 7s ²	112 Cn Copernicium [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²	113 Uut Ununtrium [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹	114 Fl Flerovium [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ²	115 Uup Ununpentium [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³	116 Lv Livermorium [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴	117 Uus Ununseptium [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁵	118 Uuo Ununoctium [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶
Lanthanide Series		57 La Lanthanum [Xe]5d ¹ 6s ²	58 Ce Cerium [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59 Pr Praseodymium [Xe]4f ³ 6s ²	60 Nd Neodymium [Xe]4f ⁴ 6s ²	61 Pm Promethium [Xe]4f ⁵ 6s ²	62 Sm Samarium [Xe]4f ⁶ 6s ²	63 Eu Europium [Xe]4f ⁷ 6s ²	64 Gd Gadolinium [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 Tb Terbium [Xe]4f ⁹ 6s ²	66 Dy Dysprosium [Xe]4f ¹⁰ 6s ²	67 Ho Holmium [Xe]4f ¹¹ 6s ²	68 Er Erbium [Xe]4f ¹² 6s ²	69 Tm Thulium [Xe]4f ¹³ 6s ²	70 Yb Ytterbium [Xe]4f ¹⁴ 6s ²	71 Lu Lutetium [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²		
Actinide Series		89 Ac Actinium [Rn]5d ¹ 7s ²	90 Th Thorium [Rn]6d ² 7s ²	91 Pa Protactinium [Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²	92 U Uranium [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 Np Neptunium [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 Pu Plutonium [Rn]5f ⁶ 7s ²	95 Am Americium [Rn]5f ⁷ 7s ²	96 Cm Curium [Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 Bk Berkelium [Rn]5f ⁹ 7s ²	98 Cf Californium [Rn]5f ¹⁰ 7s ²	99 Es Einsteinium [Rn]5f ¹¹ 7s ²	100 Fm Fermium [Rn]5f ¹² 7s ²	101 Md Mendelevium [Rn]5f ¹³ 7s ²	102 No Nobelium [Rn]5f ¹⁴ 7s ²	103 Lr Lawrencium [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²		

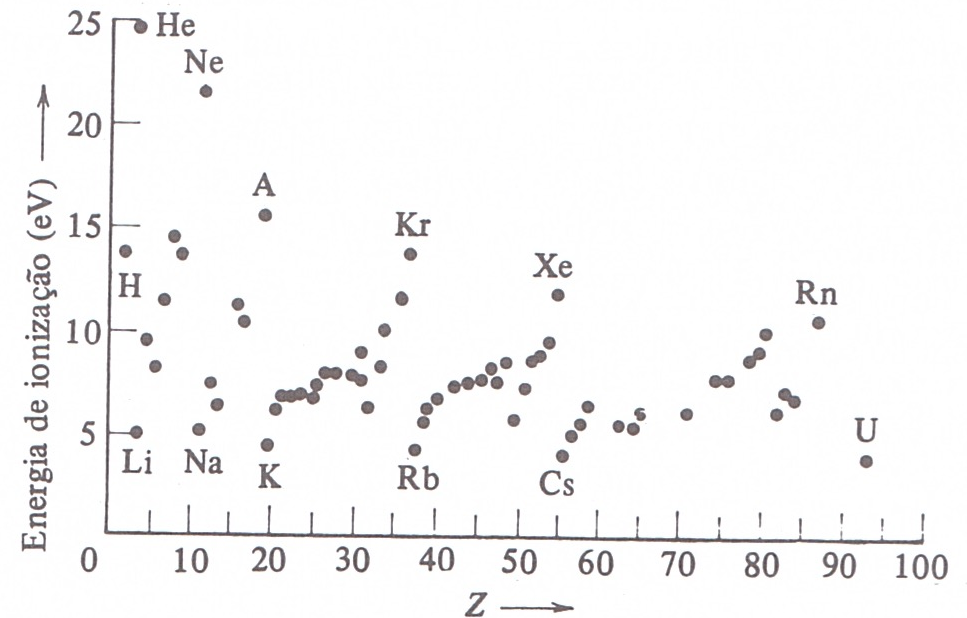
Gases Nobres

- São elementos bastante estáveis ou inertes
- Isso ocorre pois eles apresentam a camada p totalmente preenchida e a camada seguinte tem uma energia muito mais alta



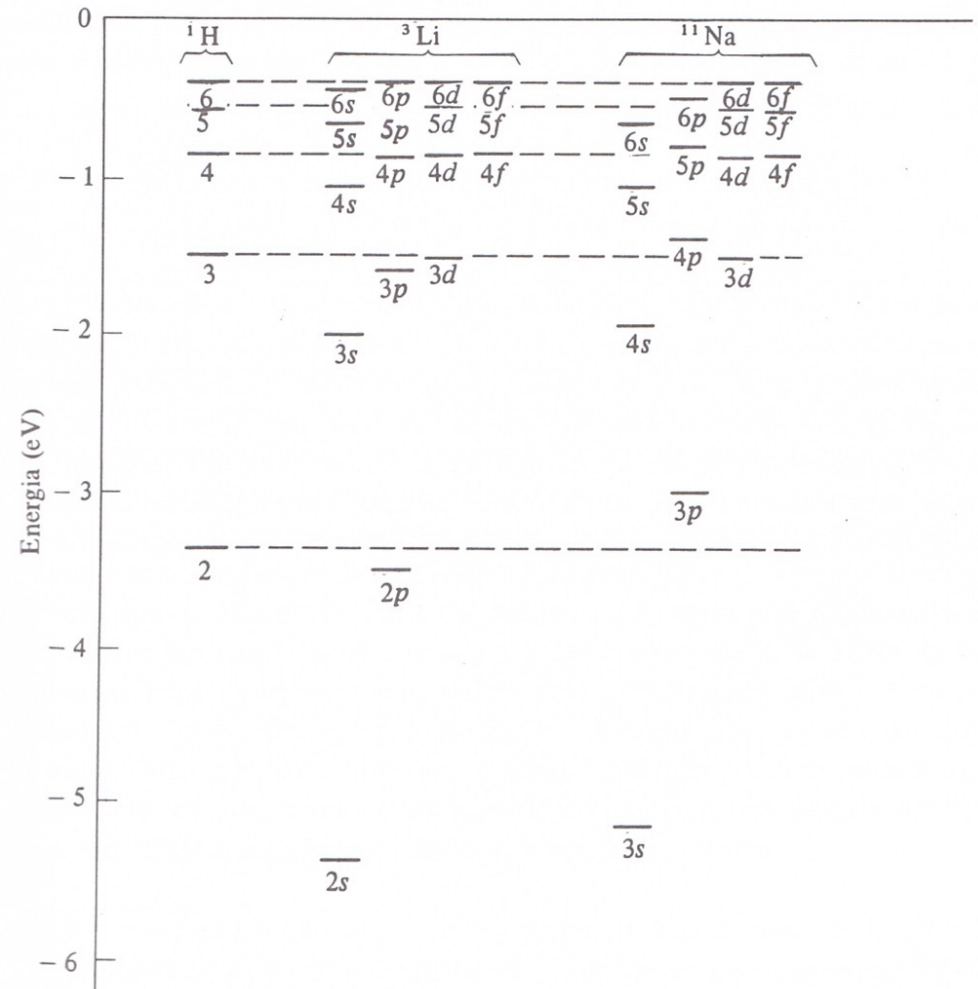
Elementos Alcalinos

- Os elementos alcalinos, ao contrário, possuem um único elétron em uma camada que está próxima de outras camadas, portanto, fácil de mudar



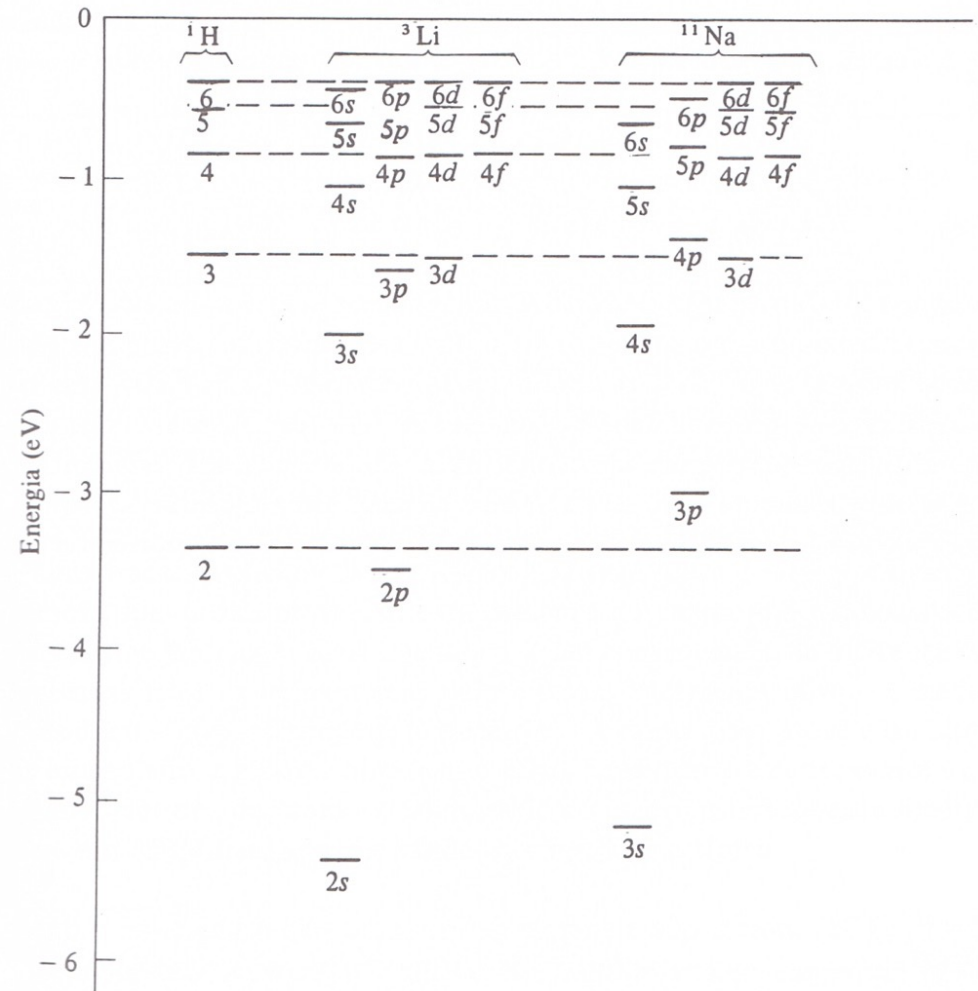
Elementos Alcalinos

- A Teoria de Hartree funciona particularmente bem com esses átomos pois a blindagem dos elétrons cria um potencial realmente esférico e o elétron na camada mais externa age como se estivesse sozinho
- Como mencionado anteriormente, a energia vai depender de n e l devido ao efeito da blindagem combinado com a densidade de probabilidade radial dos diferentes estados quânticos



Elementos Alcalinos

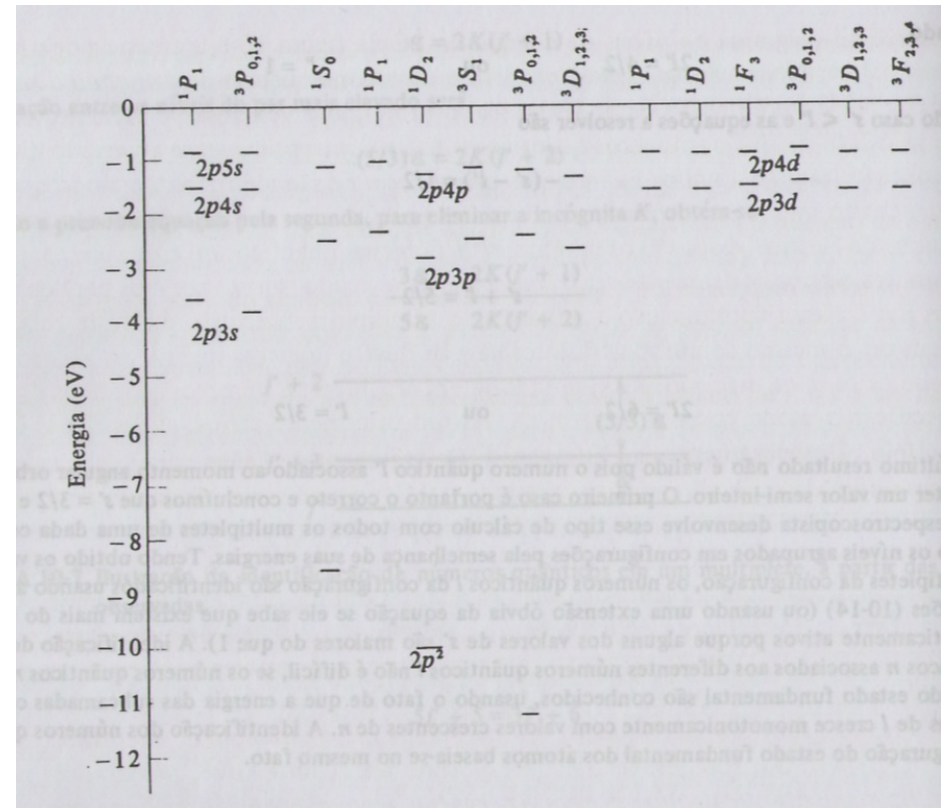
- Além disso, há uma quebra de degenerescência desses estados devido à interação *spin*-órbita, tornando a energia deles dependente do momento angular total, que não é mostrada na figura ao lado:



$$\overline{\Delta E} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

Outros Elementos

- Elementos com poucos elétrons na camada mais externa (menos da metade da camada cheia) também podem ser bem descritos pela Teoria de Hartree
- Porém, neste caso, algumas interações não descritas por essa teoria precisam ser consideradas:
 - Interação Coulombiana residual
 - Interação *spin*-órbita
- Essas interações criam um diagrama de níveis mais complexo

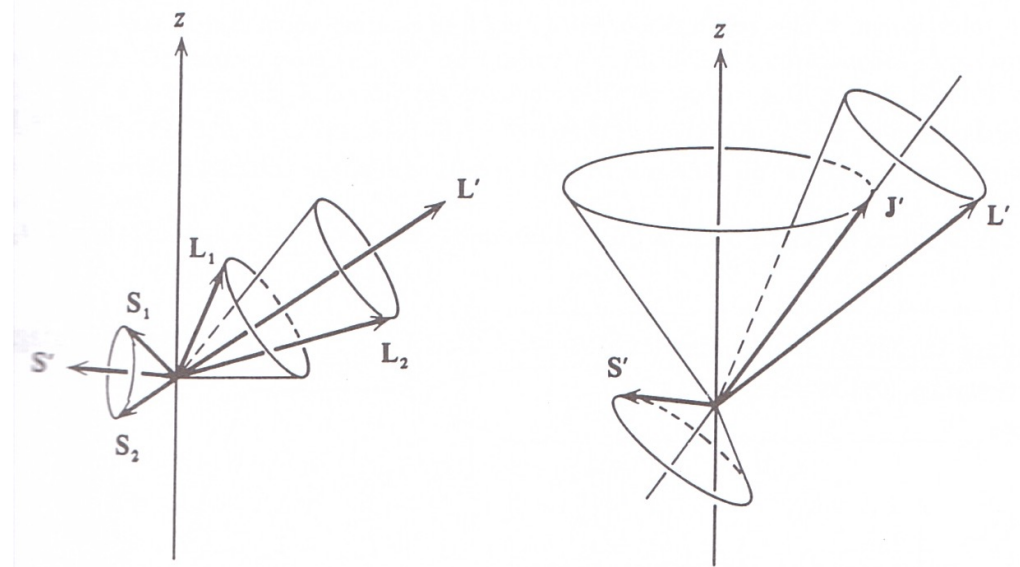


Interações Residuais

- Interação Coulombiana residual
 - Interação elétrica **entre** os elétrons opticamente ativos, isto é, da última camada cujo potencial entre eles não pode ser considerado esférico, como feito na abordagem de Hartree
- Interação *spin*-órbita
 - Acoplamento entre o *spin* e o momento angular orbital dos **próprios** elétrons opticamente ativos

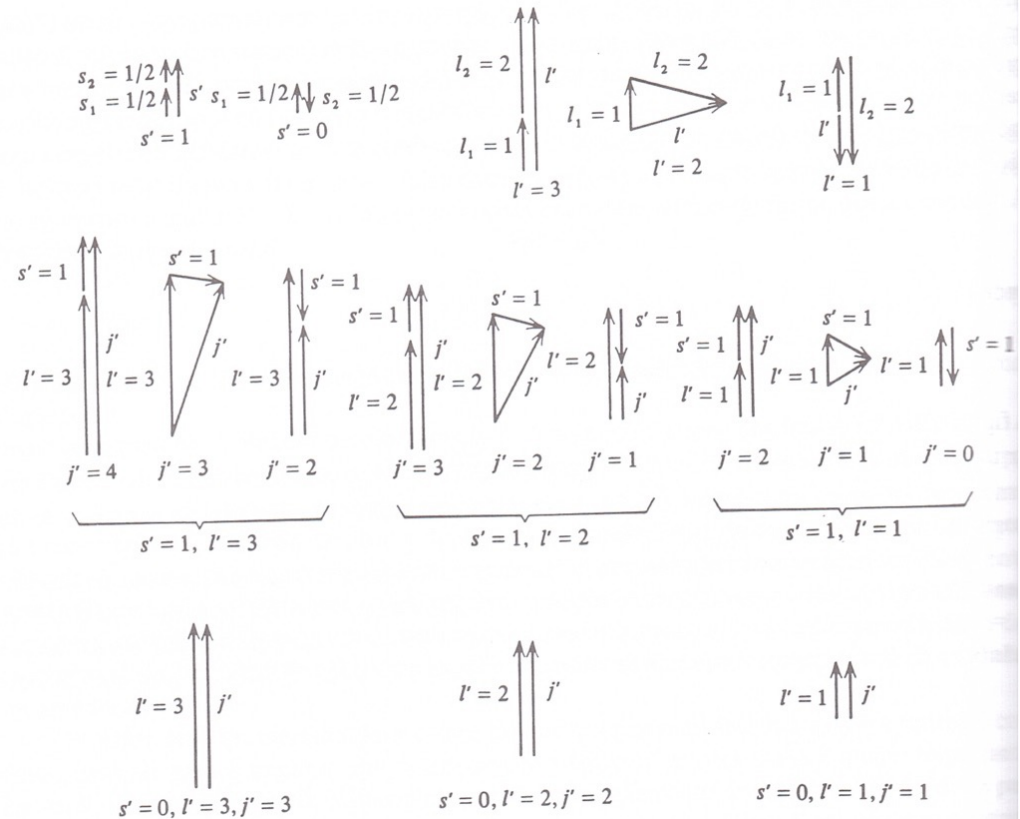
Acoplamento LS

- A interação Coulombiana residual leva ao acoplamento dos momentos angulares L dos vários elétrons
- Ela também leva ao acoplamento dos momentos angulares S dos vários elétrons
- A interação *spin-órbita* leva ao acoplamento dos momentos angulares L e S totais



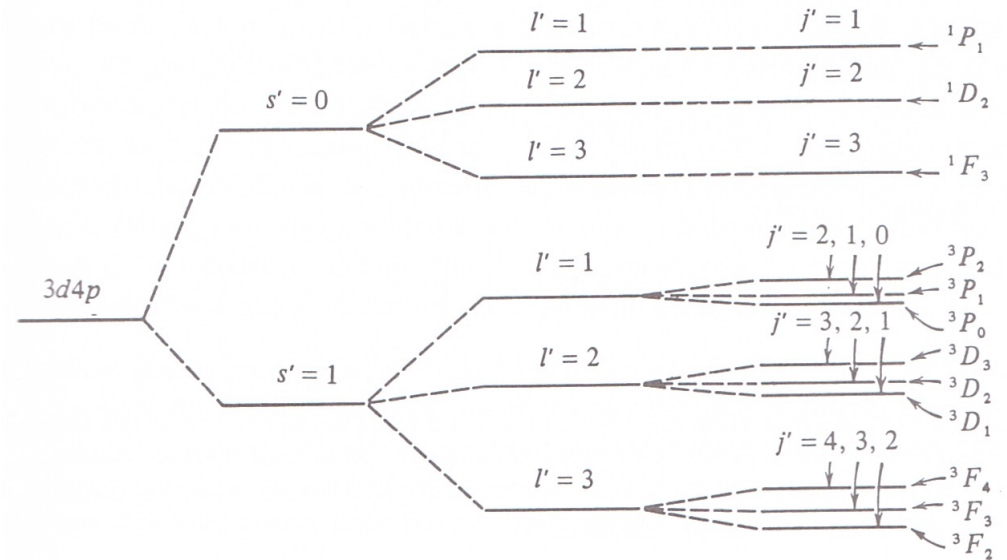
Acoplamento LS

- Com esses acoplamentos, é mais interessante representar os estados quânticos a partir dos momentos angulares L e S totais e a soma de ambos no momento angular total J



Acoplamento LS

- Como no caso do átomo de He, o tripleto de spin ($s'=1$) tem menor energia
- Para o momento angular, quanto maior l' , menor a energia
- Para o acoplamento spin-órbita, quanto menor o j , menor é a energia



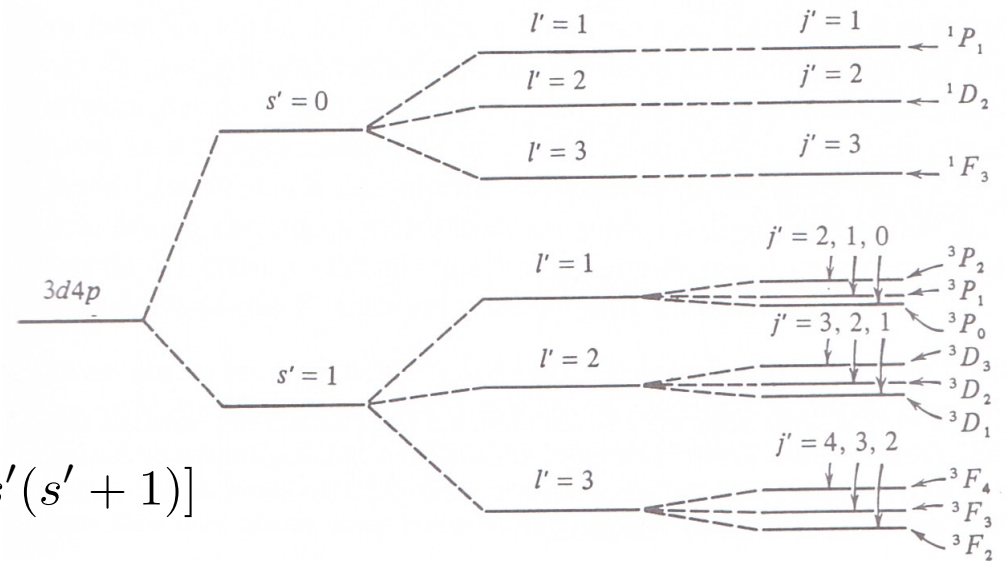
Acoplamento LS

- Partindo-se da expressão da variação de energia devido ao acoplamento dos momentos angulares:

$$\Delta \bar{E} = K [j'(j' + 1) - l'(l' + 1) - s'(s' + 1)]$$

pode-se obter a diferença de energia de dois níveis adjacentes:

$$\epsilon = 2K(j' + 1)$$



Física Atômica

