

Física Moderna II

Aula 05

Marcelo G Munhoz
Pellettron, sala 245, ramal 6940
munhoz@if.usp.br

Átomos multi-eletrônicos

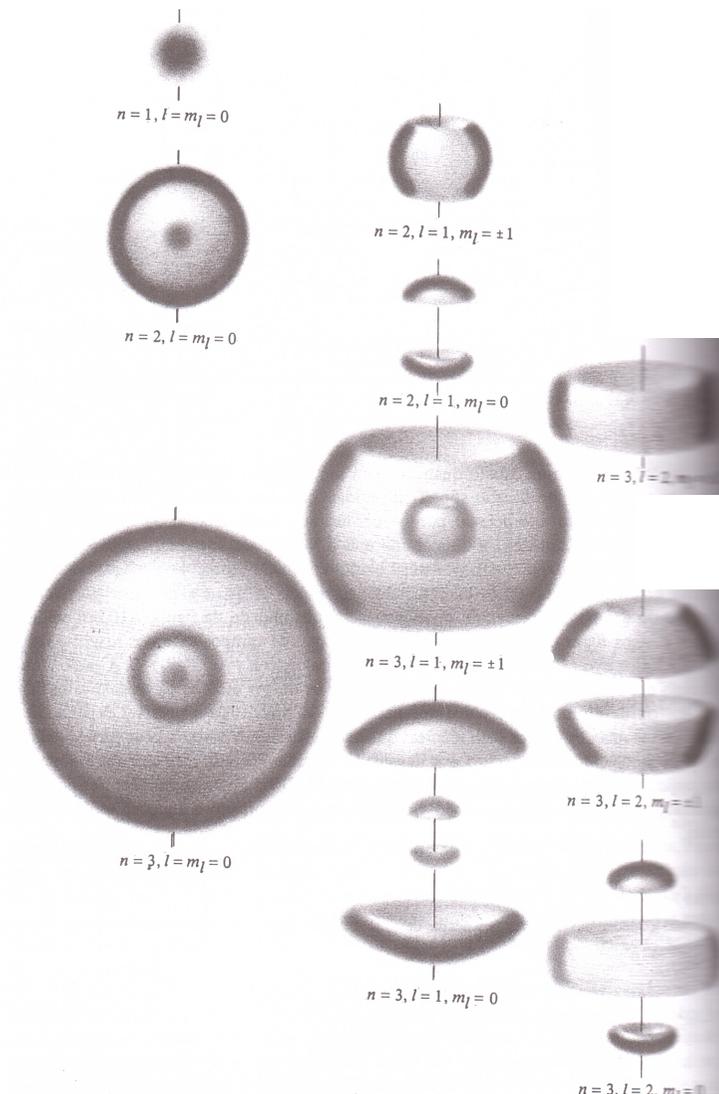
- A solução da equação de Schroedinger para um átomo com muitos elétrons é bastante complexa
- Além da interação dos elétrons com o núcleo, a interação dos elétrons entre si introduz grandes dificuldades

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

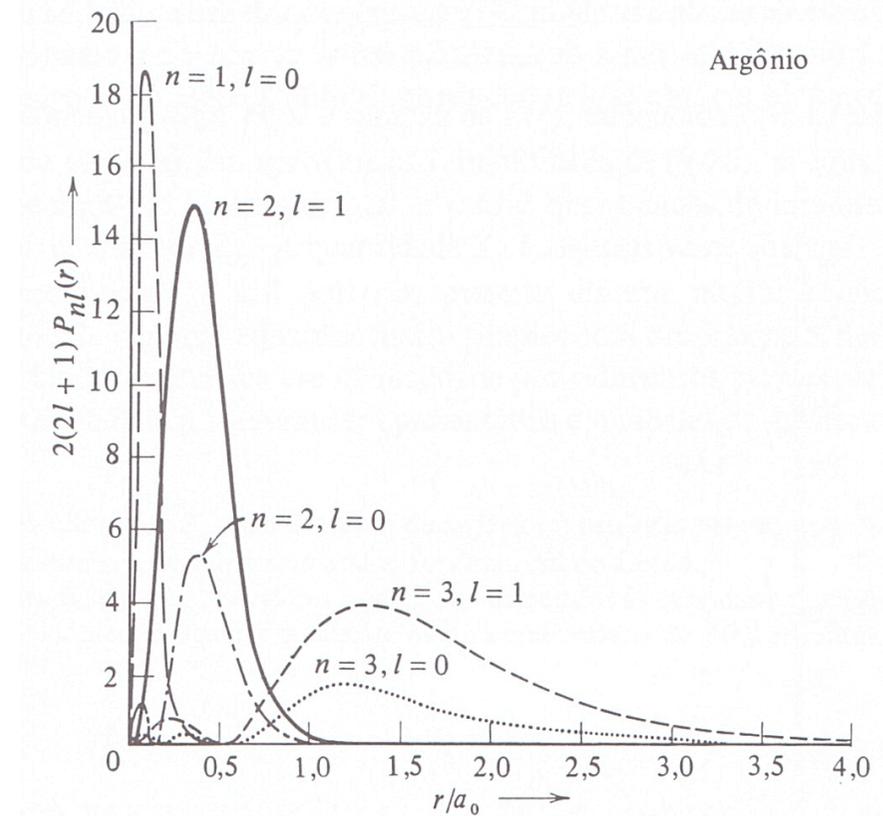
Teoria de Hartree

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:

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

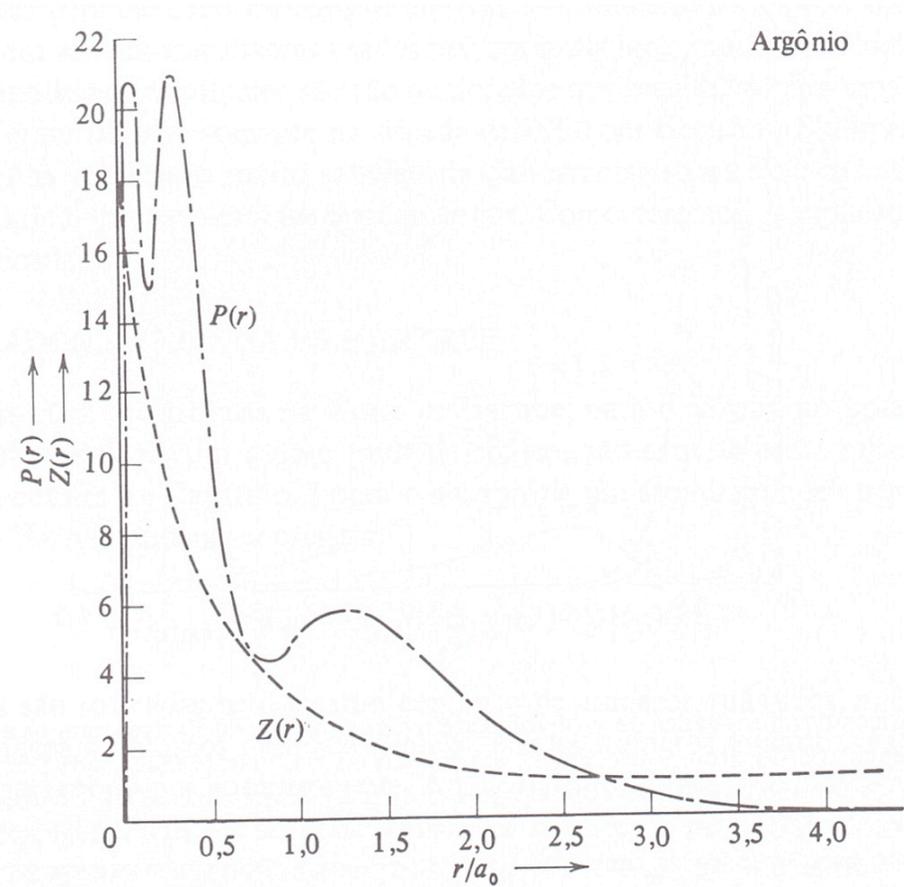


Teoria de Hartree

- E 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:

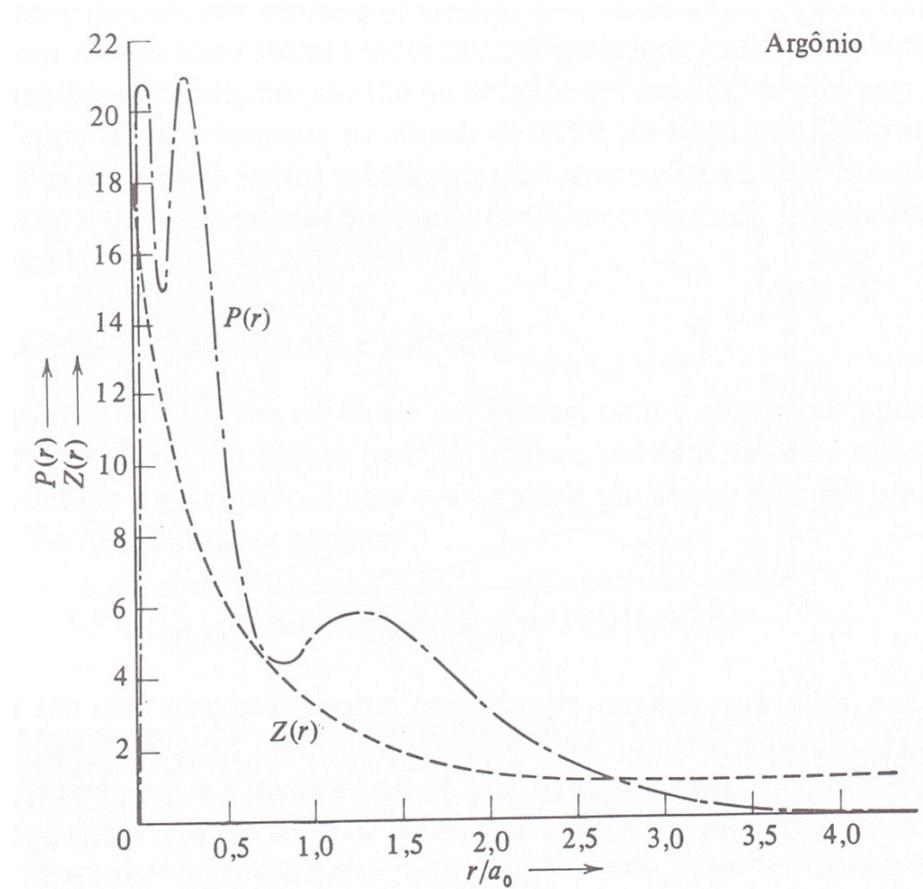
$$V_n = -\frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

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

$$Z_1 \approx Z - 2$$

- enquanto para a camada mais externa:

$$Z_n \approx n$$



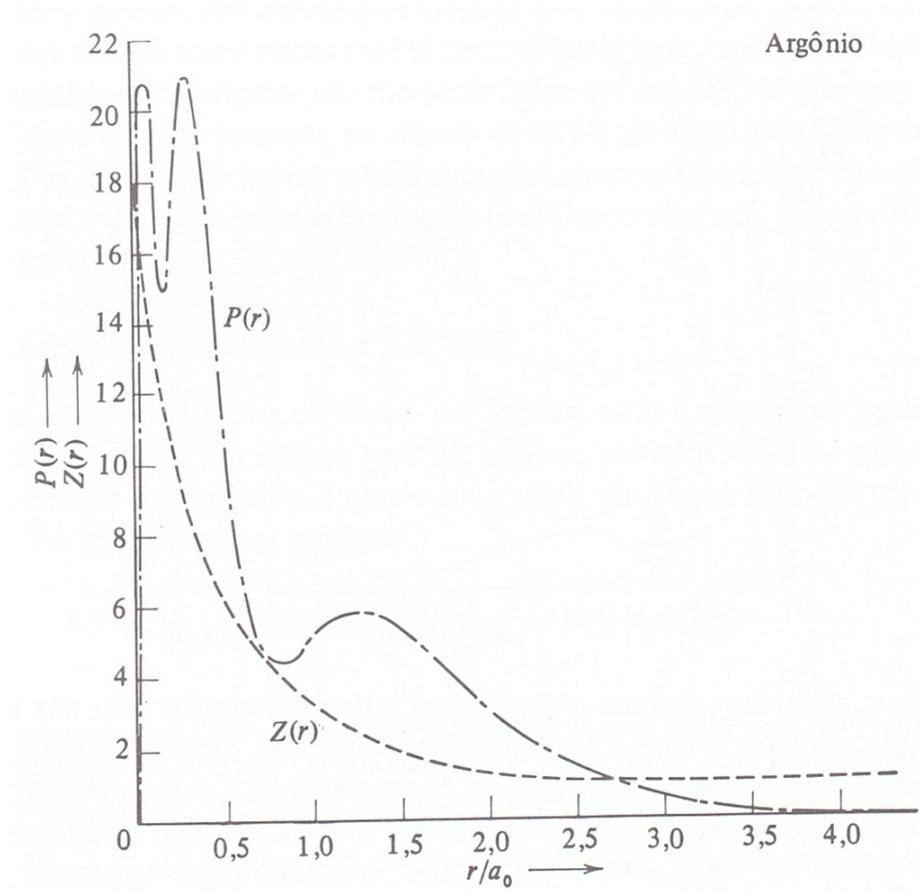
Átomos de muitos elétrons

- 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:

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

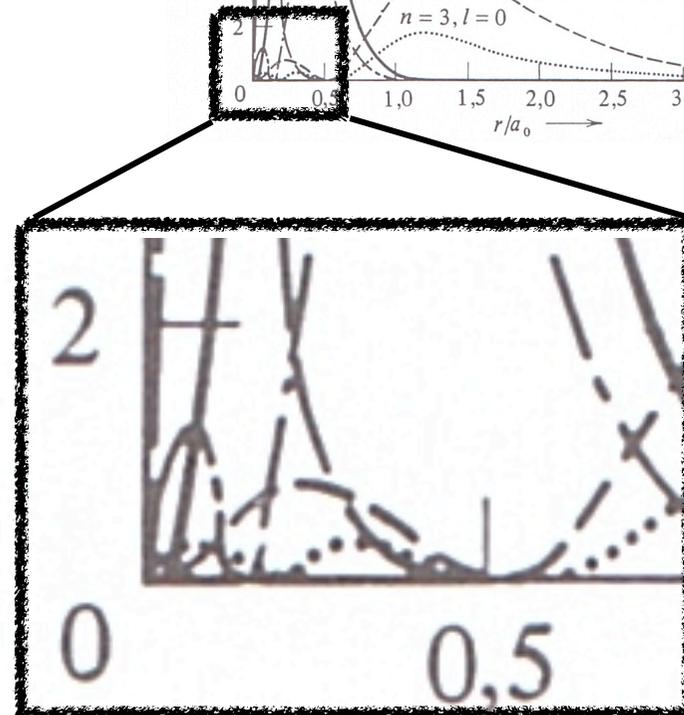
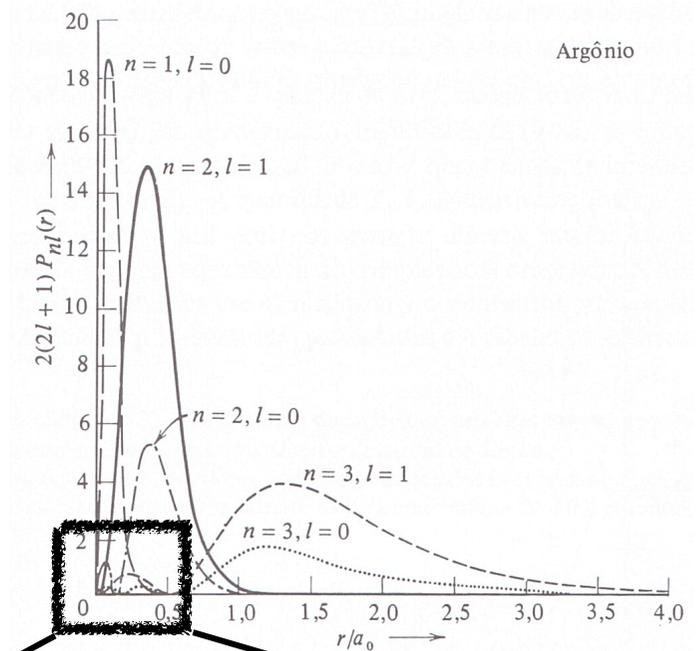


Átomos de muitos elétrons

- 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”)



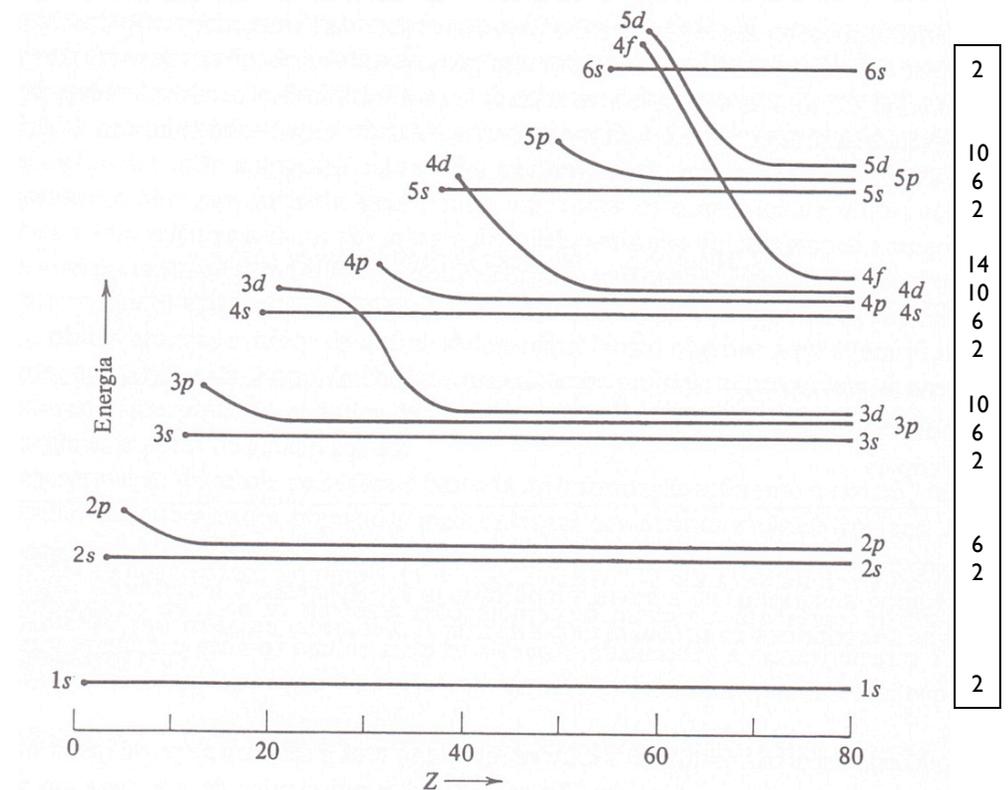
Estados Fundamentais

- 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

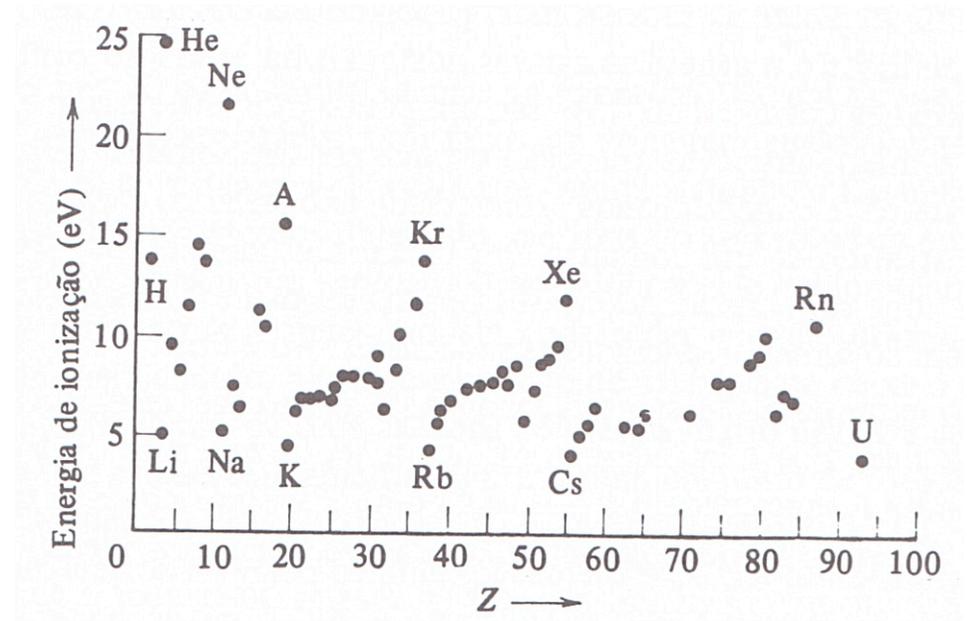
Estados Fundamentais

- 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.



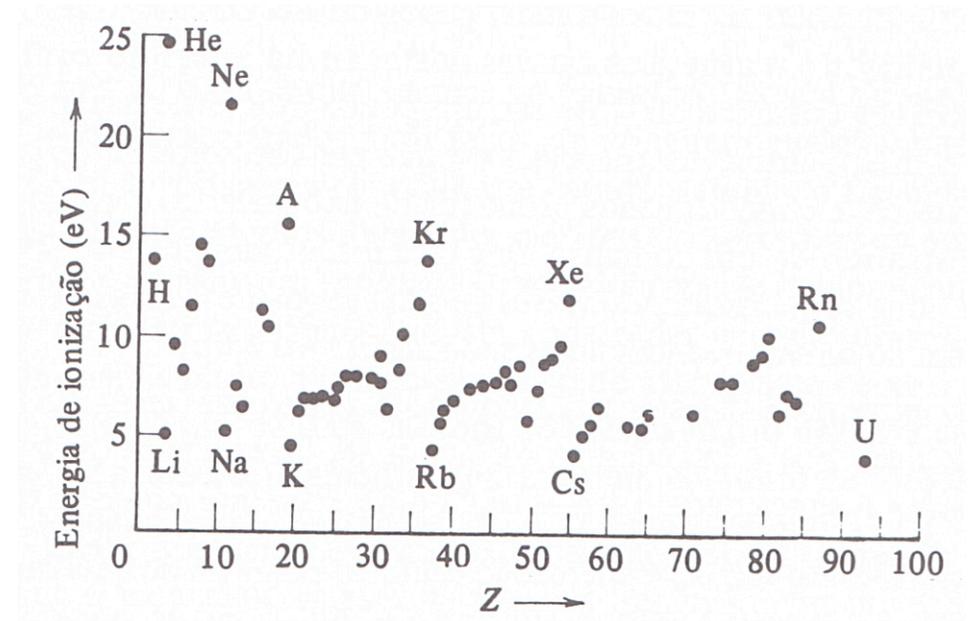
Gases Nobres

- 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



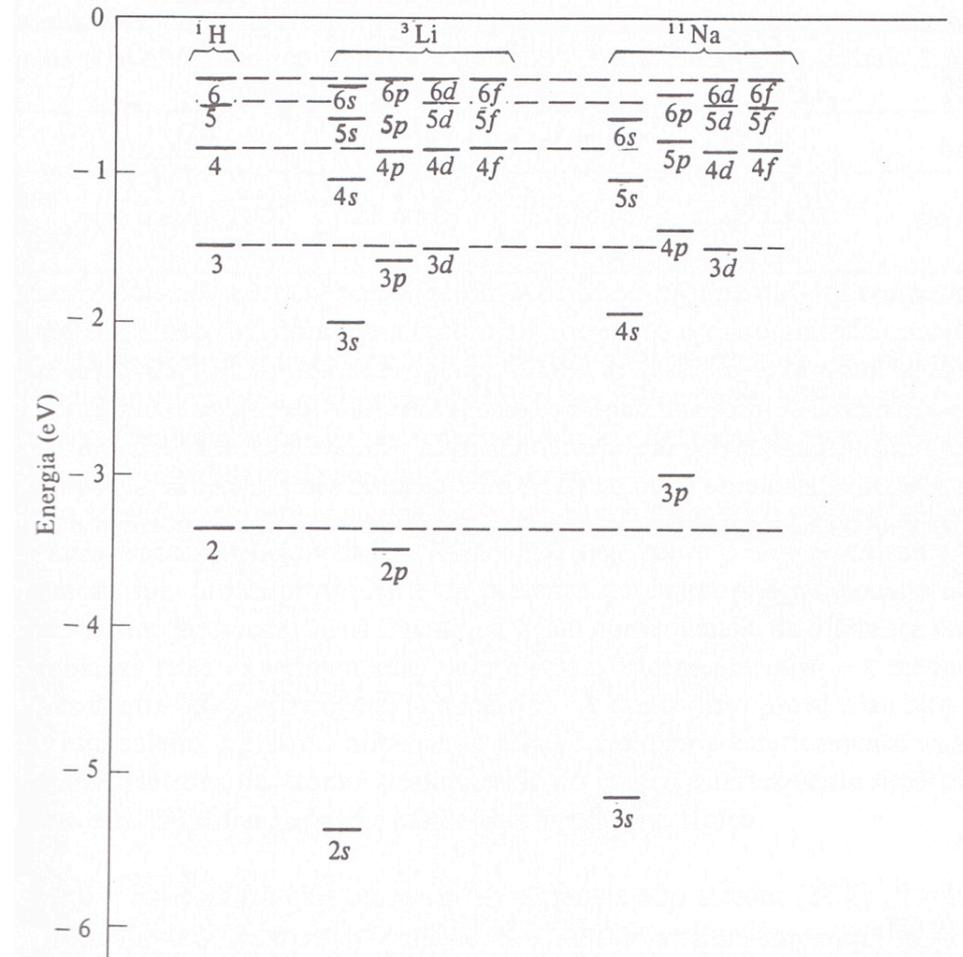
Elementos Alcalinos

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



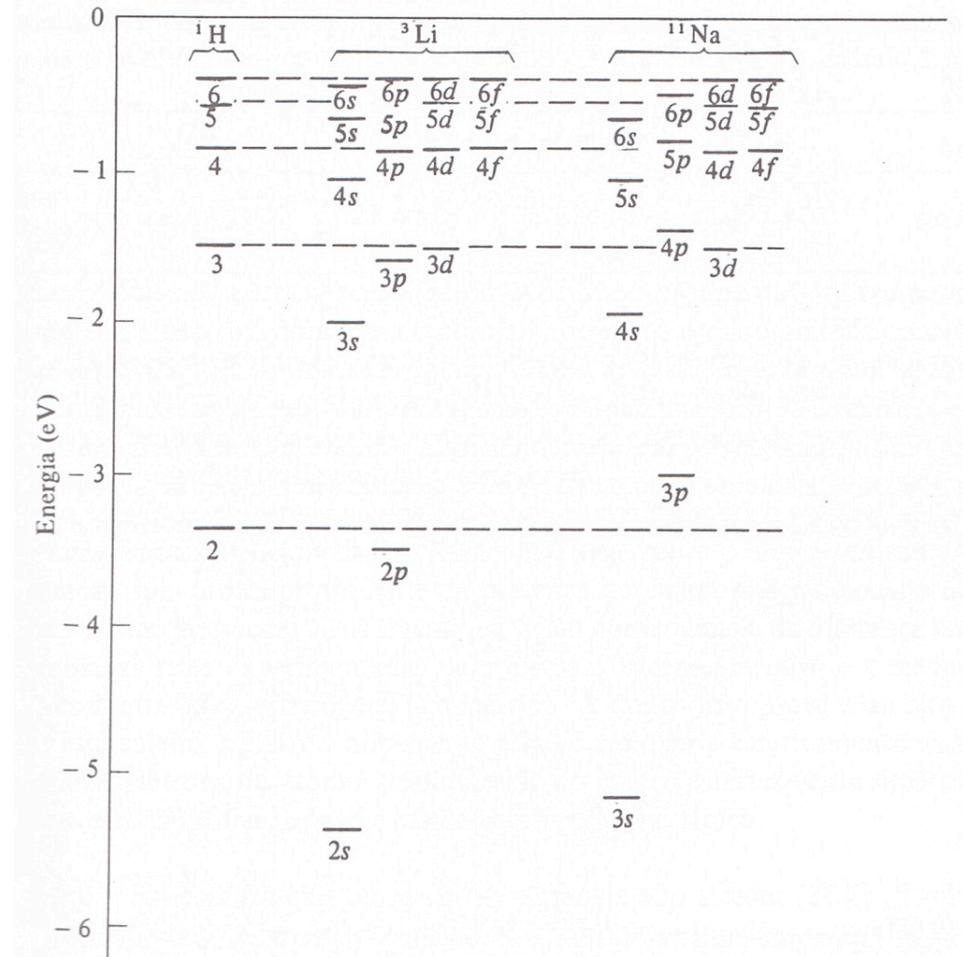
Elementos Alcalinos

- 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

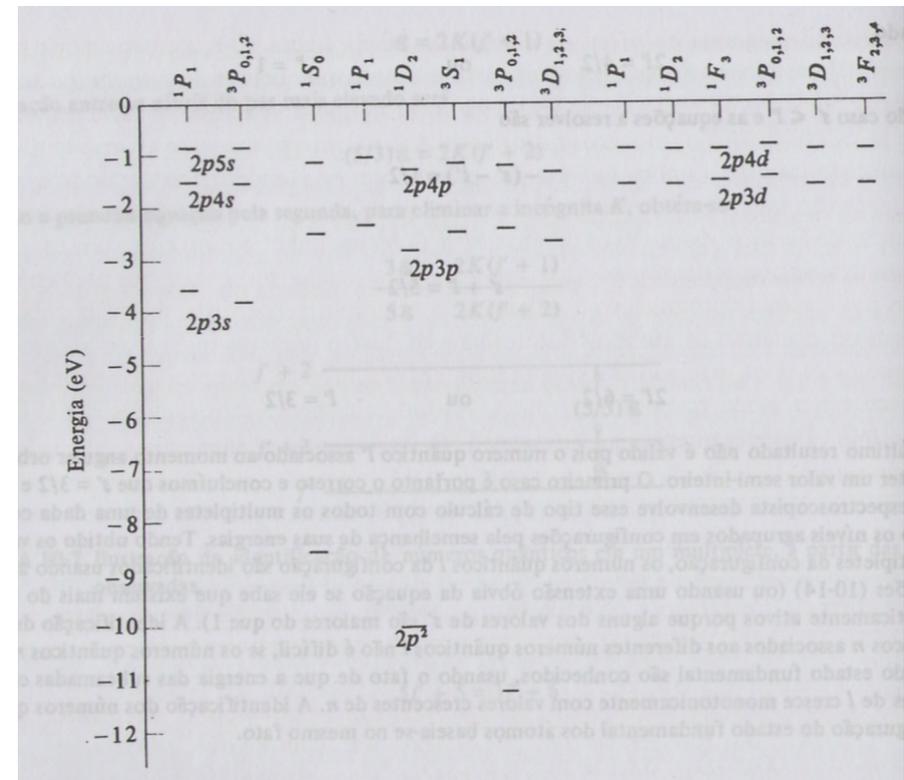
- Além disso, há uma quebra de degenerescência desses estados devido à interação *spin*-órbita, tornando a energia deles dependente do momento angular total, que não é mostrada na figura ao lado:



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

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

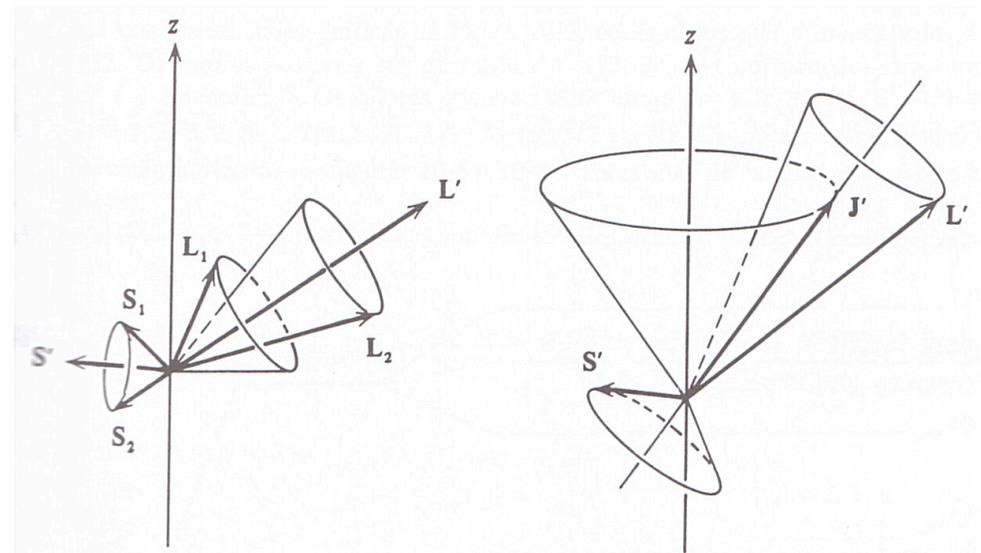


Interações Residuais

- 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

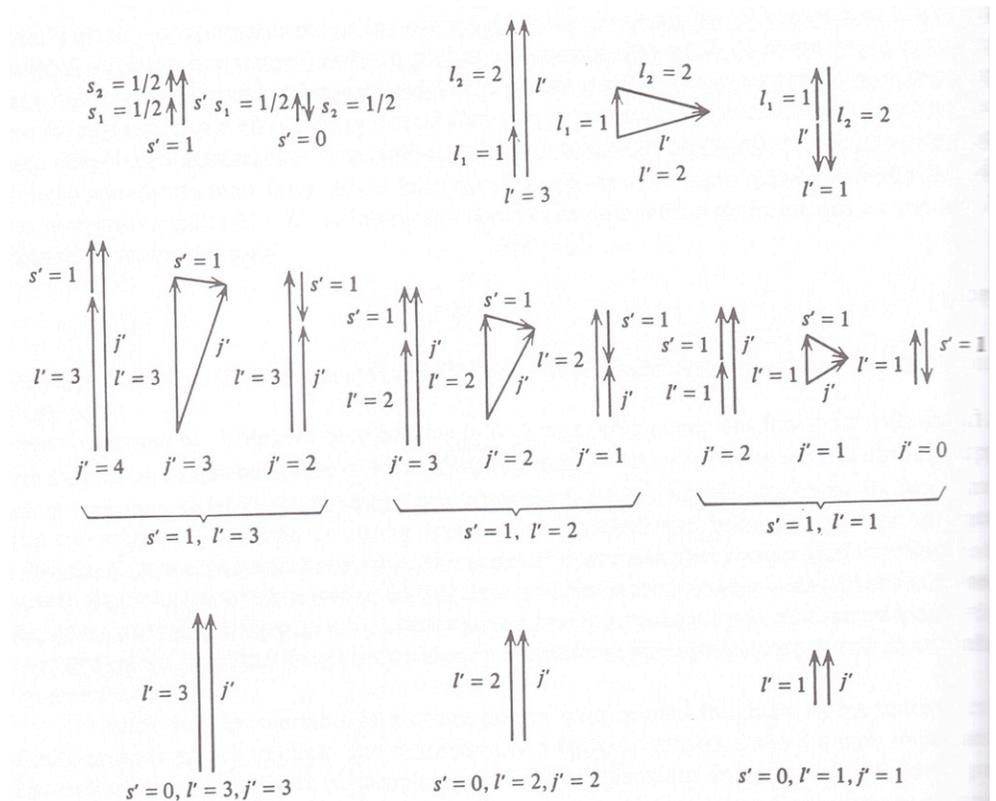
Acoplamento LS

- 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



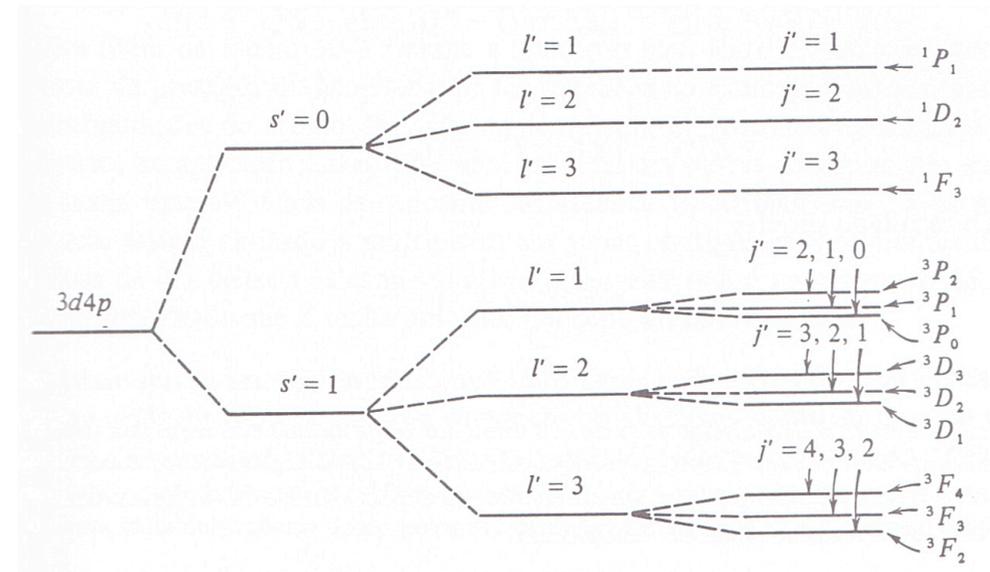
Acoplamento LS

- 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



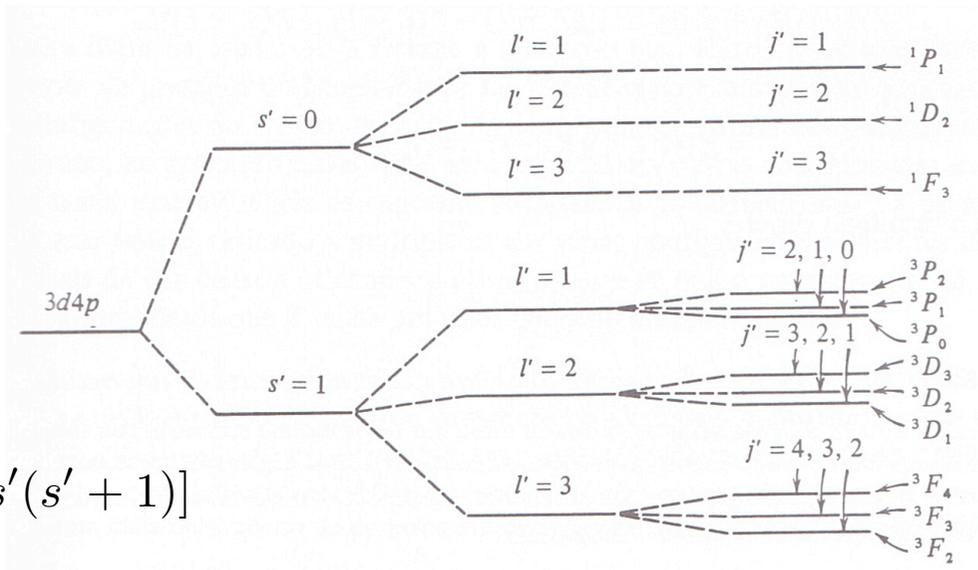
Acoplamento LS

- 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

