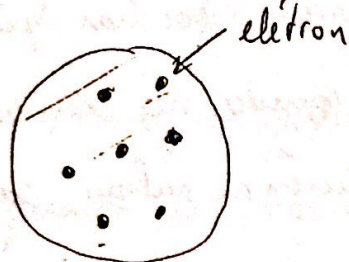


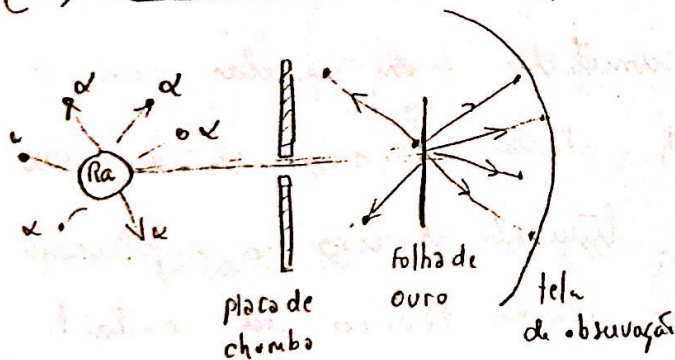
Primeiros modelos dos átomos

(a) Modelo do pudim de passas (J.J. Thomson)



O átomo de acordo com este modelo seria um volume de carga positiva com elétrons embutidos

(b) Modelo de Rutherford



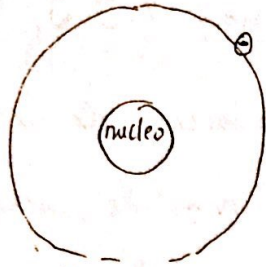
Em 1911, Ernest Rutherford e seus estudantes, Hans Geiger e Ernest Marsden, fizeram a experiência

esquemática na figura ao lado. Para algumas partículas o ângulo de espalhamento era muito grande, chegando a 180° . Isto era incompatível com o modelo de pudim de

(112)

passar.

Rutherford propôs um "modelo planetário" para o átomo, com a carga positiva concentrada em um núcleo bem pequeno. O problema era que os elétrons acelerados em volta do núcleo deviam irradiar, perdendo energia e caindo no núcleo. Esta deficiência abriu caminho



para o modelo seguinte.

(c) Modelo de Bohr e seus aperfeiçoamentos

Conforme já estudamos, no modelo de Bohr as únicas órbitas permitidas eram aquelas para as quais $L = mvr = n\hbar$. Nestas órbitas o elétron não irradiava. Apesar do tremendo sucesso na explicação das raías do H, e no cálculo teórico da constante de Rydberg, o estudo mais detalhado das raías da série de Balmer mostrou as limitações do modelo. Muitas das raías da série de Balmer do H não eram raías simples, eram formadas por um conjunto de raías

muito próximas uma das outras

Arnold Sommerfeld aperfeiçoou a teoria de Bohr introduzindo órbitas elípticas na teoria e tratando o elétron relativisticamente.

Porém, uma solução mais satisfatória só veio com a equação de Schrödinger.

O átomo de H resolvido através da eq. de Schrödinger

A energia potencial no átomo de H é dada por

$$U(r) = -\frac{ke^2}{r},$$

e a equação de Schrödinger por

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{ke^2}{r} \right] \Psi, \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Esta equação a derivadas parciais é resolvida utilizando-se coordenadas esféricas e o método de separação de variáveis.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$$

(114) A solução é

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \Psi_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$$

↑
harmônicos esféricos

n , l e m_l são números quânticos

n : número quântico principal, $n = 1, 2, 3, \dots$;

l : número quântico orbital, $0 \leq l \leq n-1$;

m_l : número quântico magnético orbital, $-l \leq m_l \leq l$.

Cada estado possível é caracterizado por uma tripla (n, l, m_l)

Os níveis de energia, obtidos com a equação de Schrödinger, dependem apenas de n

$$\bar{E}_n = -\left(\frac{ke^2}{2a_0}\right) \frac{1}{n^2} \approx -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$$

Isto significa que se $n \geq 2$ os níveis de energia são degenerados, ou seja, existem vários estados com a mesma energia. Por razões históricas, estados com o mesmo n formam uma camada ^{ou nível}; estados com os mesmos

n e l formam uma subcamada

Exemplos:

nível $n=1$ $\{ l=0, m_l=0 \}$ 1 estado

nível $n=2$ $\left\{ \begin{array}{l} l=0, m_l=0 \\ l=1, m_l=-1, 0, 1 \end{array} \right\}$ 4 estados

nível $n=3$ $\left\{ \begin{array}{l} l=0, m_l=0 \\ l=1, m_l=-1, 0, 1 \\ l=2, m_l=-2, -1, 0, 1, 2 \end{array} \right\}$ 9 estados

As camadas e as subcamadas são denotadas por letras

n	simbolo da camada	l	simbolo da subcamada
1	K	0	s
2	L	1	p
3	M	2	d
4	N	3	f
5	O	4	g
6	P	5	h
:	:	:	:

Para átomos com muitos elétrons usa-se a aproximação do campo central ao invés de $U(r) = \frac{Ze^2}{r}$ usa-se $U(r)$ com simetria esférica. Os elétrons vê os outros como uma nuvem que se concentra no núcleo com simetria esférica. Note que a parte angular não muda apenas a parte radial muda. Pode usar os números quânticos n, l, m_l com as mesmas definições. Apenas $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$

Em geral $E = E_{nl}$ e não apenas $E = E_n$ como no átomo de H.

(116)

O número quântico magnético de spin, m_s

A necessidade de um novo número quântico, além dos conhecidos n, l e m_l , surgiu quando se examinaram com mais cuidado as raias do sódio (vapor). Uma de suas raias mais intensas é na verdade composta de duas:

uma com $\lambda_1 = 589,0 \text{ nm}$ e a outra com $\lambda_2 = 589,6 \text{ nm}$.

Isto era detectado também em outros gases.

Para resolver esta dificuldade Samuel Goudsmit e George Uhlenbeck, por sugestão de Pauli, propuseram a introdução do número quântico de spin, que para o elétron, o próton e o nêutron, pode ter dois valores: $m_s = -\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$. Com isto o número de estados duplica. Por exemplo, para $n=2$

n	l	m_l	m_s	subcamada	Camada	# elétrons
2	0	0	$1/2$	2s	L	2
		0	$-1/2$			
2	1	-1	$1/2$	2p	L	6
		-1	$-1/2$			
		0	$1/2$			
		0	$-1/2$			
		1	$1/2$			

É importante ressaltar que, ao contrário dos números quânticos n, l, m_l , que saem naturalmente da equação de Schrödinger, o número m_s tem de ser colocado à mão. O spin só sai naturalmente da equação relativística para o elétron, proposta por Paul A.M. Dirac.

Funções de onda do H

A função de onda do estado fundamental só depende da distância radial r

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m k e^2} = 0,0529 \text{ nm} \quad (\text{raio de Bohr})$$

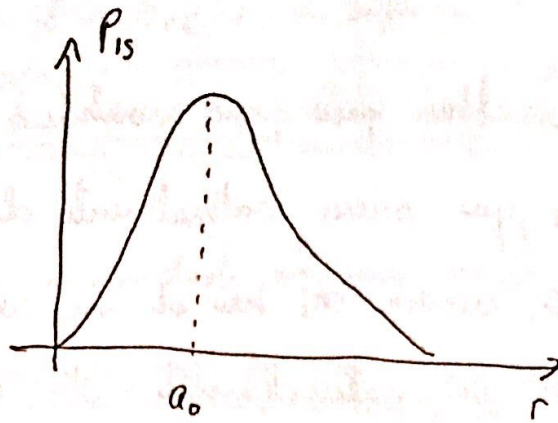
A probabilidade do elétron estar em uma casca esférica de raio r e espessura dr é dada por

$$|\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr \equiv P(r) dr$$

$$\Rightarrow \boxed{P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2}$$

$$\text{Assim, } P_{1s}(r) = \left(\frac{4r^2}{a_0^3} \right) e^{-2r/a_0}$$

(118)



Calcular a probabilidade do elétron, no estado fundamental, estar além do raio de Bohr.

$$P = \int_{r_0}^{\infty} P_{1s}(r) dr = \frac{4}{a_0^3} \int_{a_0}^{\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$$

$$\frac{2r}{a_0} = x$$

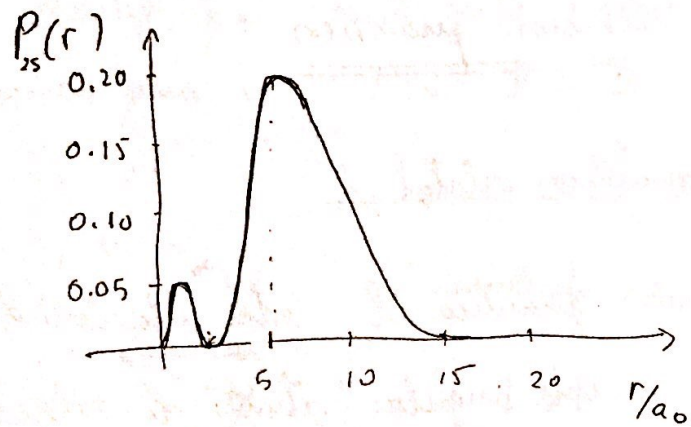
$$= \frac{4}{a_0^3} \frac{a_0^2}{4} \frac{a_0}{2} \int_2^{\infty} x^2 e^{-x} dx$$

$$= \frac{1}{2} (x^2 + 2x + 2) e^{-x} \Big|_2^{\infty} = 5e^{-2} \approx 0,677$$

ou 67,7%.

Todos os estados com função com $l = s$ tem simetria esférica, mas $P(r)$ é mais complicada.

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left[2 - \frac{r}{a_0}\right] e^{-r/2a_0}$$

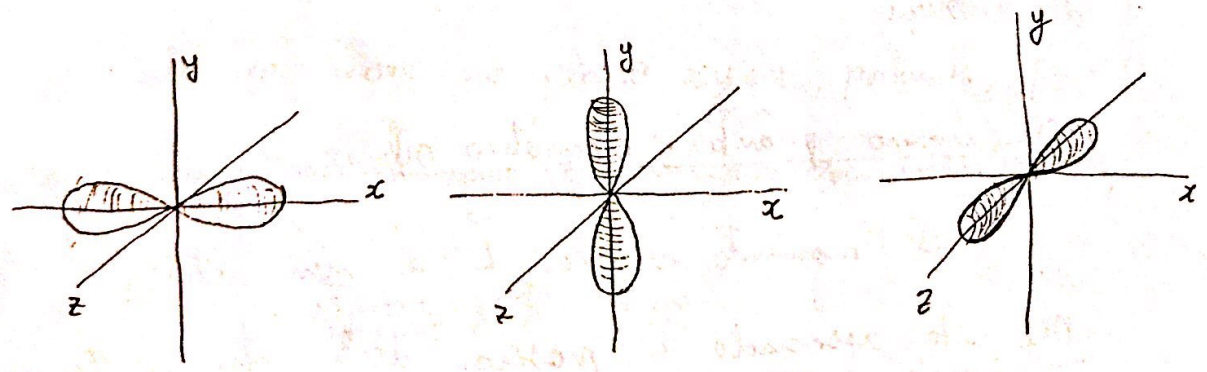


Outros estados não têm funções de onda com simetria esférica, por exemplo,

$$\psi_{2p_x} = x F(r)$$

$$\psi_{2p_y} = y F(r)$$

$$\psi_{2p_z} = z F(r)$$



Os números quânticosO número quântico orbital, l

O número quântico l está relacionado com o módulo do momento angular através da relação

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

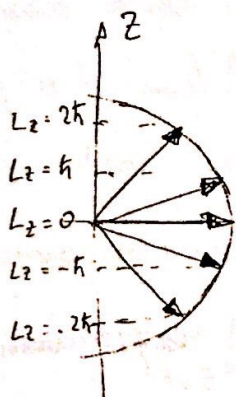
Note que, ao contrário do que ocorre no modelo de Bohr, onde $L = n\hbar$, $n = 1, 2, 3, \dots$, L pode ser nulo. No modelo de Bohr o estado fundamental tem $L = \hbar$, e um $L = 0$ correspondia ao elétron oscilando em uma linha através do núcleo. Na MC a nuvem eletrônica, quando $L = 0$, tem simetria esférica sem nenhum eixo de rotação.

O número quântico magnético orbital, m_l

O momento angular \vec{L} é um vetor. O n.º. m_l está associado à projeção deste vetor ao longo de uma direção, tomada usualmente ao longo de um campo magnético para a direção z .

$$L_z = m_l \hbar \quad ; \quad -l \leq m_l \leq l$$

Observe que existe um número finite de orientações possíveis para \vec{L} . Para $l = 2$, $-2 \leq m_l \leq 2 \Rightarrow$



$L_z = -2\hbar, -\hbar, 0, \hbar, 2\hbar$, como

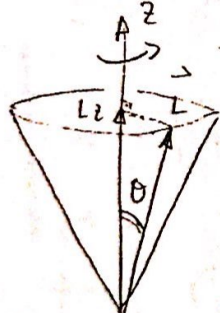
é mostrado na figura ao lado. Como

$|L_z| < L$ ($L_z = m_l \hbar$, $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$)

veremos que \vec{L} nunca está ao

longo do eixo z, mas forma com este um ângulo

θ dado por



$|\cos \theta| = \frac{|L_z|}{L} = \frac{|m_l|}{\sqrt{l(l+1)}} < 1 \Rightarrow \theta \neq 0$

Se \vec{L} pudesse se alinhar com o eixo z saberíamos com certeza que

a partícula se move no plano xy e, portanto, $p_z = 0$.

Isto é incompatível com o princípio da incerteza, que

afirma que

$\Delta p_z \Delta z \gtrsim \hbar$

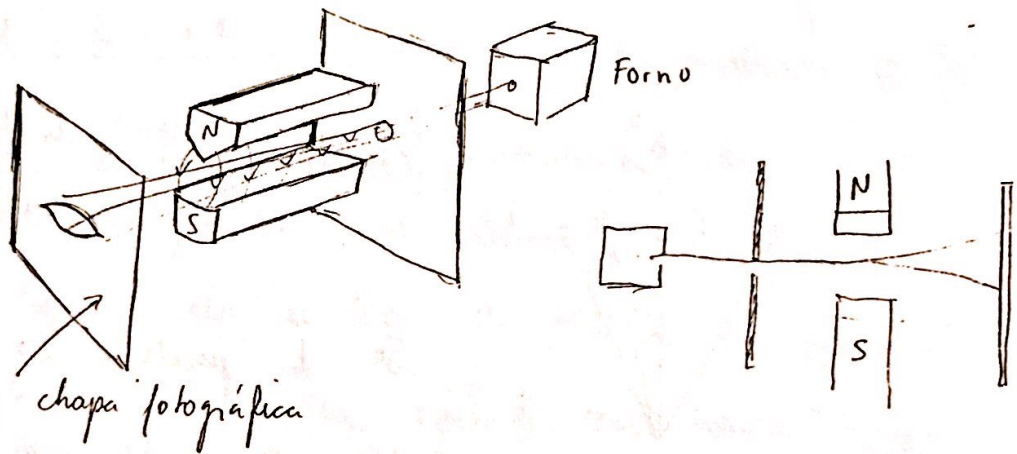
Ou seja, a mecânica quântica nos permite especificar L_x e L_z (ou L_x , ou L_y) mas não L e duas ou mais componentes

simultaneamente. Como \vec{L} precessa em torno de z, $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$.
 $\langle L_z \rangle = m_l \hbar$ // $\vec{\mu} = \frac{e}{2m} \vec{L}$ $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ \rightarrow efeito Zeeman
no dir. de z (1876)

(122) O spin do elétron

O número quântico de spin está associado a um momento magnético intrínseco do elétron (o próton e o nêutron também possuem spin)

A primeira indicação veio com a experiência de Stein e Gerlach em 1921. Nesta experiência foram espalhados átomos de prata $[Kr]4d^{10}5s^1$ em um campo magnético não uniforme, \vec{B} .



Coloqueemos o eixo z ao longo da direção de intensidade máxima de \vec{B} . Se o átomo tem momento magnético $\vec{\mu}$, a teoria clássica prevê uma força magnética proporcional $\mu_z = \mu \cdot \cos \theta$. Assim, deveria haver um borrão na chapa fotográfica:



o que se observa, porém, são dois feixes

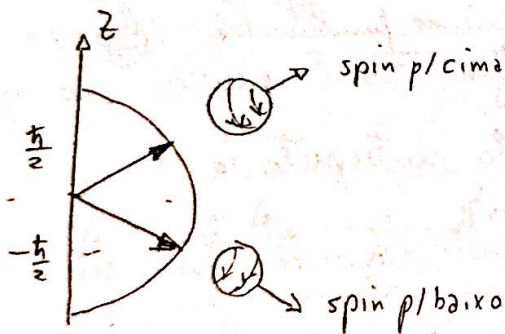


Estas duas componentes de m_l não podem ser devidas ao momento angular orbital $L_z = m_l \hbar$ uma vez que L_z tem $2l+1$ valores ($-l \leq m_l \leq l$), um número ímpar

Em 1925 Goudsmit e Uhlenbeck propuseram que o elétron tivesse um momento angular intrínseco, \vec{S} .

$$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar, \quad s = \frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$$



O modelo clássico, prevê um momento magnético intrínseco se o elétron for

uma bolinha que gira em torno de seu eixo. Porém, para produzir o momento magnético medido a superfície da esfera deveria girar a uma velocidade maior do que a da luz. Além disso, este movimento rotatório deveria diminuir com o passar do tempo. Assim, o efeito não pode ser explicado pela mec. clas.

(124)

A relação entre $\vec{\mu}_s$ e \vec{S} é dada por

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \vec{S}$$

$$\Rightarrow \mu_{sz} = \pm \frac{e\hbar}{2m} \quad (S_z = \pm \frac{\hbar}{2})$$

a grandeza $\frac{e\hbar}{2m} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ é chamada magneton de Bohr.

Assim, na experiência de Stern-Gerlach os momentos magnéticos são os do spin do elétron e não de seu movimento orbital. Esta experiência foi repetida em 1927 por Phipps e Taylor com átomos de hidrogênio, no estado fundamental ($l=0 \Rightarrow \vec{L}$ não há momento angular orbital) bem mais simples do que os de prata, confirmando esta interpretação.

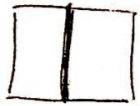
Do ponto de vista teórico, só em 1929, com a equação relativística de Dirac, pode-se obter o spin do elétron.

O momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Os valores possíveis são $J = \sqrt{j(j+1)}\hbar$ c/ $j = |l \pm \frac{1}{2}| < l + \frac{1}{2}$, $\vec{L} \parallel \vec{S}$
 $l - \frac{1}{2}$, $\vec{L} \parallel -\vec{S}$
estrutura fina desdobramento das linhas devida em interação entre os momentos angulares
estrutura hiperfina devida à interação c/ o momento dipolo magnético do núcleo

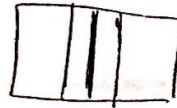
O Efeito Zeeman

→ Peter Zeeman 1896

É o desdobramento dos níveis de energia e das correspondentes linhas espectrais quando os átomos são colocados na presença de um campo magnético

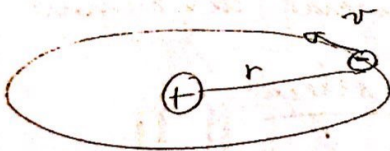


sem campo



com campo

O efeito é produzido pela interação do momento magnético do elétron com o campo.



$$\vec{\mu} = I \vec{A}$$

$$U = - \vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$$\mu = \frac{e A}{T} = \frac{e}{\frac{2\pi r}{v}} \pi r^2 = \frac{1}{2} e v r \frac{m}{m} = \frac{e L}{2m} \Rightarrow \vec{\mu} = \frac{-e}{2m} \vec{L}$$

carga do elétron e
↓
e

Colocando o campo \vec{B} ao longo do eixo z





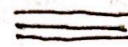


$$U = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = \frac{e}{2m} L_z B = \left(\frac{e \hbar m_l}{2m} \right) B$$

" μ_B (magneton de Bohr)

$$U = -\mu_B m_l B \quad (m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

126

Como existem $2l+1$ valores de m_l ($-l \leq m_l \leq l$)
o nível sempre se desdobra em um número ímpar
de subníveis

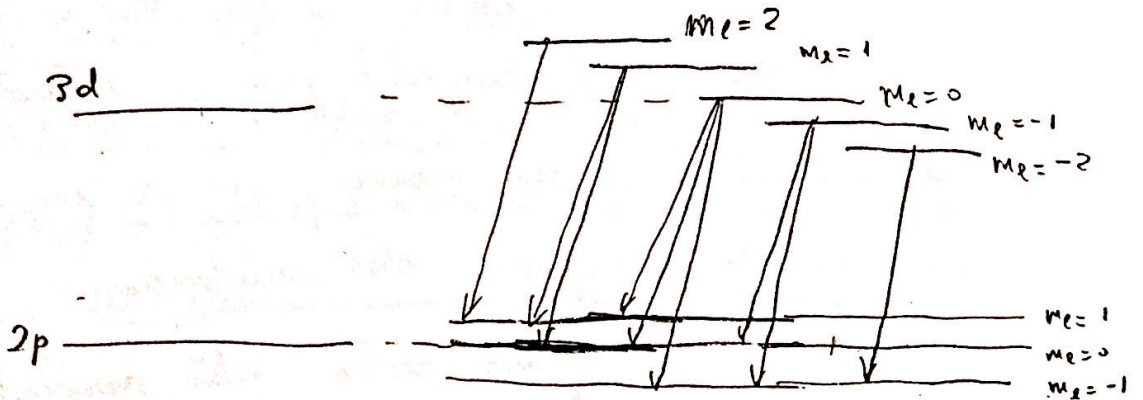
$n=3$			
$n=2$			
$n=1$			
	$l=0$	$l=1$	$l=2$

O número de linhas espectrais que vão ser observadas não é exatamente igual ao número de níveis, devido às regras de seleção.

Como o fóton carrega momento angular \hbar , para que haja conservação do momento angular apenas as transições nas quais $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta m_l = 1, 0, -1$ são permitidas. Assim

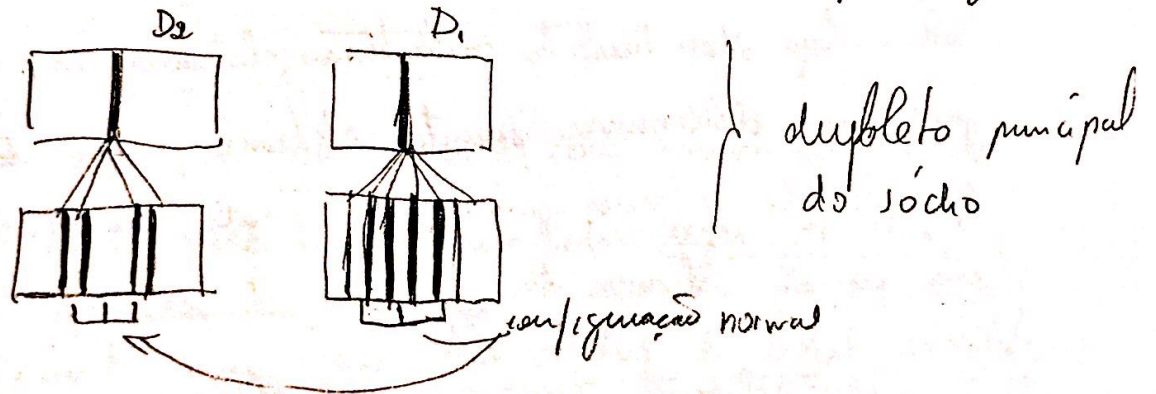
Assim,

(127)



Spin do Elétron \rightarrow Efeito Zeeman anômalo

Desdobramento diferente daquele do efeito Zeeman



Experiência de Otto Stern e Walter Gerlach (1922)

O princípio de exclusão e a tabela periódica

O spin é fundamental para o entendimento da estrutura eletrônica dos átomos, que por sua vez determina as propriedades químicas das substâncias.

Com o spin, a cada elétron estão associados quatro números quânticos: n, l, m_l e m_s . Estes números quânticos podem ser usados para descrever todos os estados eletrônicos de um átomo, independentemente do número de elétrons de sua estrutura.

Para construir a estrutura eletrônica de um átomo precisamos determinar quantos elétrons podem ter o mesmo conjunto de números quânticos. Pauli, em 1925, respondeu esta questão através do princípio de exclusão

Dois elétrons quaisquer num átomo não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos n, l, m_l, m_s , ou seja não podem estar num mesmo estado quântico.

Observe que se isto não ocorresse, todos os elétrons de um átomo acabariam no estado fundamental, alterando completamente as propriedades químicas do átomo.

Antes de mostrar como montar a configuração eletrônica é conveniente definir orbital.

Orbital é o estado de um elétron caracterizado pelo números quânticos n, l e m_l . Em cada orbital há no máximo dois elétrons um $m_s = +\frac{1}{2}$ e o outro com $m_s = -\frac{1}{2}$.

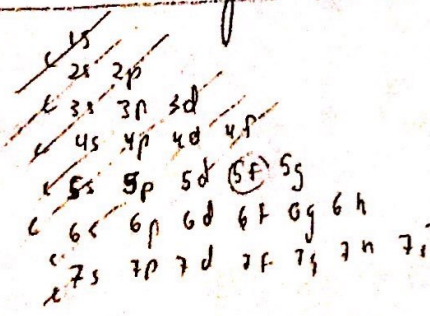
Como já mencionamos, todos os estados com os mesmos valores de n e l formam uma subcamada.

O preenchimento das subcamadas é na ordem crescente de energia. Uma subcamada só começa a ser preenchida quando as de energia inferior tiverem sido preenchidas.

No caso de subcamadas com vários orbitais de mesma energia precisamos ainda da regra de Hund:

Quando um átomo tem orbitais de igual energia, a ordem de preenchimento destes orbitais é o que possibilita o maior número de elétrons com os spins não emparelhados

Porém, existem algumas exceções a esta regra.



(150)

Átomo	1s	2s	2p			
${}^2_2\text{He}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{}$	$\boxed{}$	$\boxed{}$	$\boxed{}$	$1s^2$
${}^6_6\text{C}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{}$	$1s^2 2s^2 2p^2$
${}^8_8\text{O}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$1s^2 2s^2 2p^4$
${}^{10}_{10}\text{Ne}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$\boxed{\uparrow\downarrow}$	$1s^2 2s^2 2p^6$

Como já dissemos, as propriedades químicas dos elementos podem ser entendidas a partir de suas configurações eletrônicas. Os gases raros, por terem camadas completamente cheias, quase não reagem com outras substâncias, são bastante inertes.

A primeira tentativa de encontrar uma ordenação nos elementos foi feita pelo químico russo Dimitri Mendeleev, em 1871. Na tabela de Mendeleev, substâncias com propriedades semelhantes são colocadas em uma mesma coluna vertical. Isto ocorre, por exemplo, para os gases raros: He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn.