

Estrutura atômica (Cap. 43)

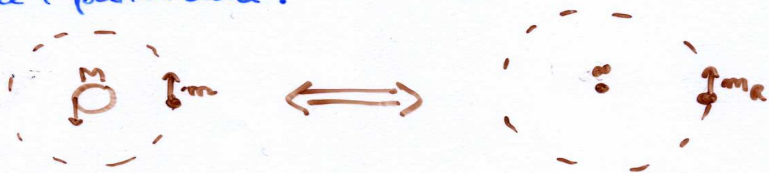
Introdução

Neste capítulo, veremos como, a partir da equação de Schrödinger, podemos entender a estrutura em orbitais dos elétrons de um átomo e a classificação periódica. Isto é um dos maiores triunfos da mecânica quântica.

Solução da equação de Schrödinger para um átomo de um elétron (H, He⁺, Li⁺⁺) §43.2

Procedemos assim:

(i) Este tipo de átomo contém 2 partículas não 1 como na equação de Schrödinger, porém podemos fazer a substituição por um problema equivalente de 1 partícula:



e e núcleo em movimento a redor de seu centro de massa

partícula de massa reduzida $m_r = \frac{Mm}{M+m}$ em movimento a redor de uma partícula de massa infinita

Se $M \gg m$, temos $m_r \approx m$.

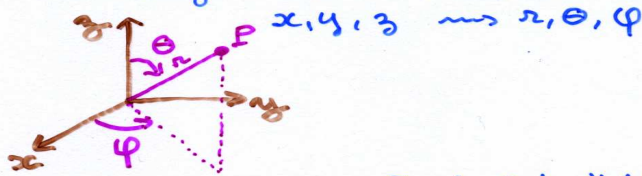
(ii) O problema é 3-dimensional:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - U(x)) \psi \implies \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - U(x, y, z)) \psi$$

(iii) O potencial é:

$$U(x, y, z) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

isto sugere usar as coordenadas esféricas:



de modo que a equação de Schrödinger se re-escreve:

$$\nabla^2 \psi(r, \theta, \varphi) = -\frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)) \psi(r, \theta, \varphi)$$

em coordenadas esféricas!

(iv) Podemos procurar solução do tipo seguinte (usando o método de separação de variáveis):

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

Obtemos 3 equações independentes

$$\begin{cases} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m_l^2 \Phi \\ -\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2 \Theta}{\sin^2 \theta} = l(l+1) \Theta \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m_e}{\hbar^2} [E - U(r)] R = l(l+1) \frac{R}{r^2} \end{cases}$$

m_l e l são constantes que aparecem na hora de implementar a separação de variáveis.

A solução que satisfaz as condições de contorno é:

• Parte que não depende do potencial

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l \varphi}$$

$$\Theta_{l, m_l}(\theta) = \sin^{l-|m_l|} \theta \times Y_{l, |m_l|}^3(\cos \theta)$$

↑ polinômio

• Parte que depende do potencial

$$R_{nl}(r) = e^{-\frac{Zr}{a_0}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^l G_{nl} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)$$

↑ polinômio

com

$$a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2}$$

No processo de procurar as funções de onda que são solução da eq. de Schrödinger e satisfazem as condições de contorno, também determinamos os níveis de energia correspondentes:

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

com

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

$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$; n° quântico orbital

$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$; n° qu. magnético

Se $M \approx m$, $m_R \approx m_e$ e $E_n = -13,6 \text{ eV} \times \left(\frac{Z^2}{n^2}\right)$

60

Vemos que estas energias E_n são as mesmas do modelo de Bohr e em acordo com os dados experimentais. A vantagem é que enquanto o modelo de Bohr mistura ideias clássicas e quânticas (e não podia ser estendido a núcleos mais complexos), agora a derivação foi feita a partir de uma teoria (partículas/ondas, equação de Schrödinger, etc) e poderá ser aplicada a outras situações.

n é ligado à energia. Pode-se mostrar que l é ligado ao valor do módulo do momento angular e m_l à projeção deste sobre um eixo Oz :

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \text{ onde } \vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$$

com

$$l = 0, 1, \dots, n-1$$

$$L_z = m_l \hbar$$

com

$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

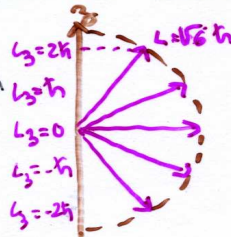
Isto significa que da mesma maneira que a energia é quantizada, L e L_z também o são. Isto sai automaticamente. (No modelo de Bohr L era suposto quantizado com $L = m\hbar$ para o nível n . De modo que $L=0$ era impossível, agora é possível.)

A direção de \vec{L} não é conhecida (senão, ^{como} o movimento de m_e em num plano perpendicular a esta direção, o componente de \vec{p} nesta direção seria nulo em violação do princípio da incerteza)

Graficamente a situação é assim:

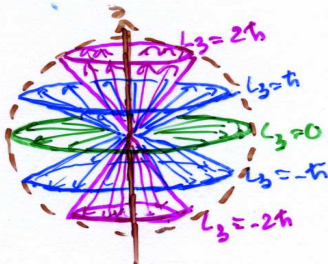
$$l=2 \Rightarrow L = \sqrt{6} \hbar$$

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



Mais precisamente:

Cones de direções possíveis para \vec{L}



os valores de L_x e L_y fluctuam mantendo fixos os valores (quantizados) de L e L_z .
os valores médios de L_x e L_y são nulos.

Obs.: a escolha de um eixo Oz é arbitrária (o átomo não "o conhece"). O ponto central é que L^2 tem uma de seus componentes quantizadas.

Exemplo: Considere os estados $m=4$ do hidrogênio.

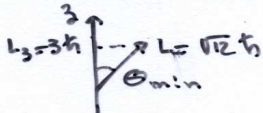
- Qual é o módulo máximo de \vec{L} ?
- Qual é o valor máximo de L_z ?
- Qual é o ângulo mínimo entre \vec{L} e Oz ?

a) $m=4 \Rightarrow l=0, 1, 2$ ou $3 (l=n-1)$

Como $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$, seu valor máximo é $\sqrt{12} \hbar$.

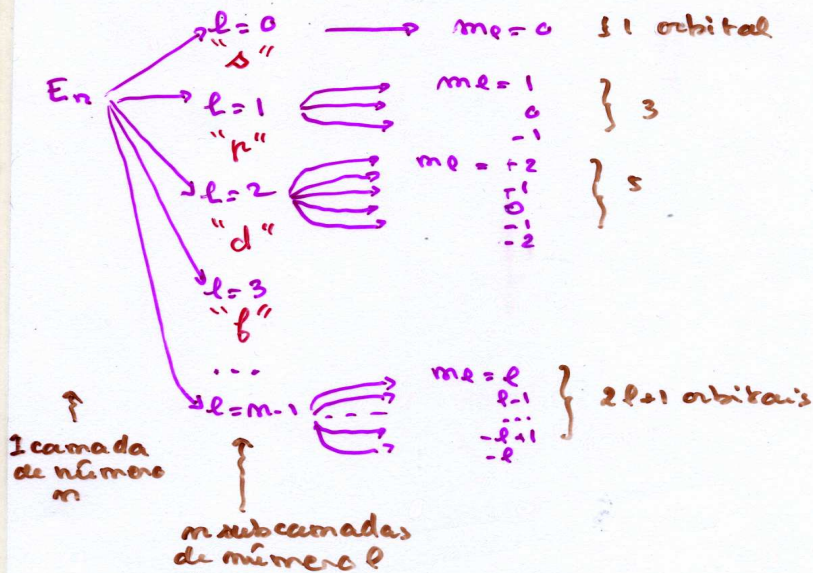
b) Como $L_z = m_l \hbar$ e m_l varia de $-l$ a $+l$, o valor máximo de L_z é $3 \hbar$.

c) O ângulo mínimo entre \vec{L} e Oz acontece quando L_z é máximo



$$\theta_{\min} = \arccos\left(\frac{L_{z \max}}{L}\right) = \arccos\left(\frac{3\hbar}{\sqrt{12}\hbar}\right) = 30,00$$

Para uma energia fixa, então um n fixo, há vários valores de l (0 a $n-1$) e m_l ($-l$ a $+l$)



Obs. 1: a notação s, p, d, f vêm de "sharp", "principal", "diffuse", "fundamental" que vêm do início da espectroscopia. Uma forma comum de notação é:

- 1s para $n=1, l=0$
- 2p para $n=2, l=1$
- etc.

Obs. 2: outra forma de notação é

$n=1$	↔	K
2		L
3		M
4		N
etc.		

7

Obs. 3: vemos que cada orbital pode abrigar $\uparrow\downarrow$ 2 elétrons.

Exemplo: Quantos estados distintos (n, l e m_l) de átomo de hidrogênio existem para $n=3$? Calcule as energias desses estados.

	$l=0, 1, \dots, n-1$	$-l \leq m_l \leq +m_l$	
	$l=0$	$m_l=0$	$\rightarrow 1$
$n=3$	$l=1$	$m_l = +1$ 0 -1	$\rightarrow 3$
	$l=2$	$m_l = +2$ $+1$ 0 -1 -2	$\rightarrow 5$

9 estados

(Na realidade, por causa do spin, serão 9×2 estados)

Todas as energias destes estados são iguais (isto se chama degenerescência) e valem:

$$E_n = \frac{-13,6 \text{ eV}}{3^2} = -1,51 \text{ eV.}$$

Para conduzir nosso estudo dos átomos de elétrons, discutimos as funções de onda:

As primeiras funções de onda normalizadas são:

n	l	m_l		dependência
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} e^{-2r/a_0}$	r
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{2r}{a_0}\right) e^{-r/a_0}$	r
		1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos\theta$
	1	± 1	$\psi_{21\pm 1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{2}{a_0}\right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin\theta e^{\pm i\phi}$	r, θ, ϕ
3	0	0	ψ_{300}	r
etc				

De modo geral, Ψ_{nlm} só depende de r se $l=0$
 depende de r e θ se $l>0$, $m=0$
 depende de r, θ, φ nos outros casos.

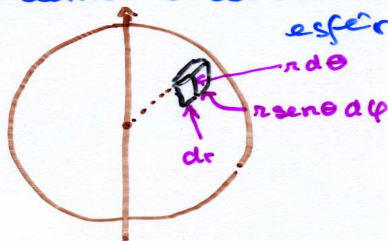
A probabilidade de encontrar o elétron num
 centro dV é:

$$|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 dV = |R_{nl}(r)|^2 |\Theta_{lm}(\theta)|^2 dV$$

(pois $|\Phi_{m\ell}(\varphi)|^2 = |e^{im\varphi}|^2 = 1$).

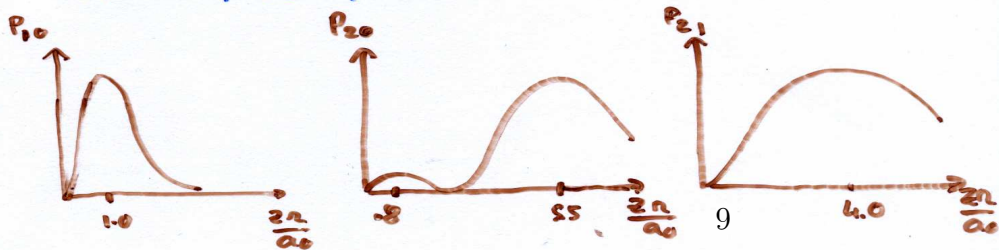
\Rightarrow Só depende de r e θ .

O elemento de volume dV em coordenadas
 esféricas é: $r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$.



É útil introduzir a probabilidade de encontrar
 o elétron entre r e $r+dr$:

$$P_{nl}(r) dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr$$



\Rightarrow somente se $l=0$, o elétron tem chance apreciável
 de estar perto do núcleo (: r pequeno)

o átomo não tem fronteira nítida.

Obs: no diâo (e nas outras) $P(r) dr = |\Psi|^2 4\pi r^2 dr$
 (mas isto é pouco rigoroso).

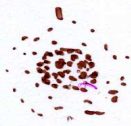
Podemos considerar ambas as dependências em r e θ :

$$|\psi|^2 dV = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$$

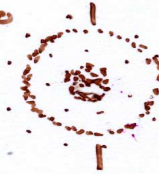
Contes transversais de $|\psi|^2$ são mostrados abaixo:

Se $l=0$, tem simetria esférica:

$n=1, l=0$



$n=2, l=0$



Se $l > 0$, a estrutura é mais complicada:

$n=2, l=1, m=±1$



$n=2, l=1, m=0$



tipo "donut"

Nestes desenhos, as regiões mais densas em pontinhos são aquelas com maiores densidades de probabilidade de encontrar o elétron. Vemos que isto é totalmente diferente do modelo de Bohr, onde o elétron se encontra sobre uma trajetória circular de raio definido $r_n = n^2 a_0 / Z$.

Exemplo: a função de onda para o estado fundamental do hidrogênio é dada por:

$$\psi_{10}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

10

- mostre que esta função de onda é normalizada.
- Qual é a probabilidade de um elétron se encontrar a uma distância menor do que a_0 em relação ao núcleo?

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \int |r|^2 dv &= \iiint \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \sin\theta d\theta d\varphi r^2 dr \\
 &= \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} r^2 dr \\
 &= \frac{4}{a_0^3} \left[\left(-\frac{a_0^2 r^2}{2} - \frac{a_0^3 r}{2} - \frac{a_0^3}{4} \right) e^{-2r/a_0} \right]_0^\infty \\
 &= \frac{4}{a_0^3} \frac{a_0^3}{4} = 1
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{b) } \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{a_0} \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} r^2 dr \\
 &= \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \left[\left(-\frac{a_0^2 r^2}{2} - \frac{a_0^3 r}{2} - \frac{a_0^3}{4} \right) e^{-2r/a_0} \right]_0^{a_0} \\
 &= \frac{4}{a_0^3} \left[-\left(\frac{a_0^3}{2} + \frac{a_0^3}{2} + \frac{a_0^3}{4} \right) e^{-2} + \frac{a_0^3}{4} \right] \\
 &= 1 - 5e^{-2}
 \end{aligned}$$

COMPARAÇÃO

Modelo de Bohr

en. quantizada

$$E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$

1 órbita de n fixo

$$L = n\hbar$$

órbitas de raio r_n

fóton emitido ou absorvido
p/ mudar de nível de en. E_n



baseado em axiomas

Modelo de Schrödinger

en. quantizada

$$E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$

$l=0$ $l=1$ $l=2$
 $0 + 3 + 5 + \dots + [2(n-1)+1]$
órbitas de mesmo n
 \equiv degenerescência

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

$$L_z = m_l \hbar \quad l/m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$$

proba. de encontrar
o electron (nuvem)

fóton emitido ou absorvido
p/ mudar de nível de en. E_n



12

baseado na noção de
partícula/onda obedecendo
à eq. de Schrödinger

Questão 3A

Um elétron de um átomo de hidrogênio tem os seguintes números quânticos: $n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1$, $m_s = 1/2$. Sabendo que a energia de ionização do átomo de hidrogênio é $13,6 \text{ eV}$,

- (0,5 ponto) (a) Quanto vale a energia desse elétron?
- 0,5 ponto) (b) Quanto vale o módulo do momento angular orbital ($|\vec{L}|$) e sua componente L_z ?
- 0,5 ponto) (c) Quanto vale o módulo do momento angular de spin ($|\vec{S}|$) e sua componente S_z ?

Questão 3B

A função de onda normalizada de um elétron num átomo de hidrogênio, em seu estado de menor energia, é dada por $\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$, onde $a_0 = 0,053 \text{ nm}$ é o raio de Bohr.

- 0,5 ponto) (d) Esboce um gráfico da função ^{distribuição} densidade de probabilidade radial desse elétron em função da coordenada r . $\rightarrow P(r) = 4\pi r^2$
- 0,5 ponto) (e) Determine o valor mais provável da posição radial do elétron nesse estado.

Questão 3

- (a) [1.0] A função de onda de um elétron do hidrogênio no estado $1s$ é dada por

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0},$$

onde a_0 é o raio de Bohr. Calcule as distâncias, medidas a partir do centro do núcleo, onde a probabilidade de encontrar um elétron $1s$ é máxima e onde a probabilidade é mínima.

- (b) [1.0] Para preencher com elétrons as subcamadas de um átomo usa-se a seguinte regra: as subcamadas que têm o menor valor de $n + l$ são preenchidas antes; se duas subcamadas têm o mesmo valor de $n + l$, preenche-se antes a subcamada com menor valor de n . Use esta regra para escrever a configuração eletrônica do Sc , que é o átomo com número atômico mais baixo que apresenta um elétron em uma subcamada d .