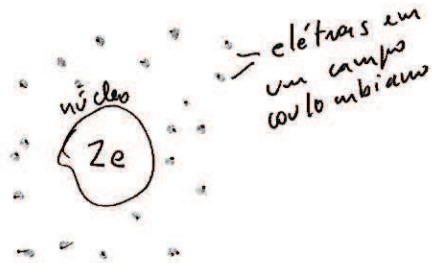
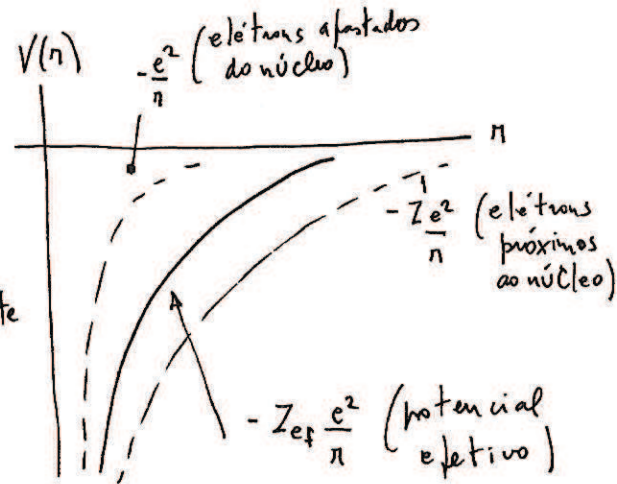


átomos multieletrônicos



aproximação de
partícula independente
em um campo
central



Z_{ef} $\begin{cases} Z \text{ (próximos)} \\ 1 \text{ (afastados)} \end{cases}$

$$Z_{ef}(n) \approx (Z-1)e^{-\frac{n}{2a_B}} + 1$$



estado eletrônico (n, l, m_l, m_s) → estado de cada elétron

(funções radiais + esféricas harmônicas)

espectro do hidrogênio
não depende de l

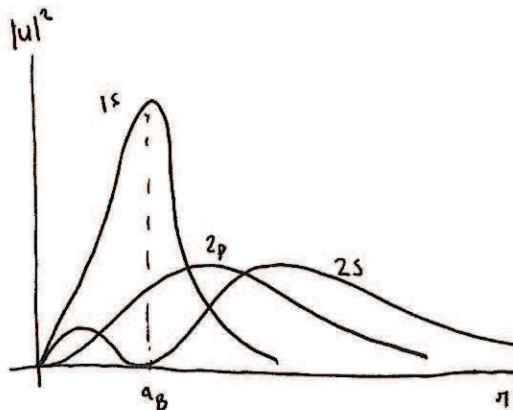
<u>4s</u>	<u>4p</u>	<u>4d</u>	<u>4f</u>
<u>3s</u>	<u>3p</u>	<u>3d</u>	
<u>2s</u>	<u>2p</u>		

multieletrônico (depende de l)

<u>6s</u>	<u>5p</u>	<u>5d</u>	<u>4f</u>
<u>5s</u>		<u>4d</u>	
	<u>4p</u>		
<u>4s</u>		<u>3d</u>	
	<u>3p</u>		
<u>3s</u>			
	<u>2p</u>		
<u>2s</u>			

$$-Z_{ef}^2 E_R \quad \underline{1s}$$

$$-E_R \quad \underline{1s}$$



• elétron no estado 2s mais próximo do núcleo que no estado 2p



$$Z_{ef}(2s) > Z_{ef}(2p)$$



$$E(2s) < E(2p)$$

• energia aumenta ligeiramente com l .

Princípio de Exclusão de Pauli

- a hipótese principal para a construção dos estados de um átomo foi expressa por Pauli (1925) como

"Dois elétrons não podem ocupar um mesmo estado quântico".

- O princípio de exclusão de Pauli só foi elucidado com os trabalhos de Fermi, Dirac, Bose e Einstein, como consequência da propriedade de que todas as partículas subatômicas de mesma espécie são completamente indistinguíveis uma das outras.

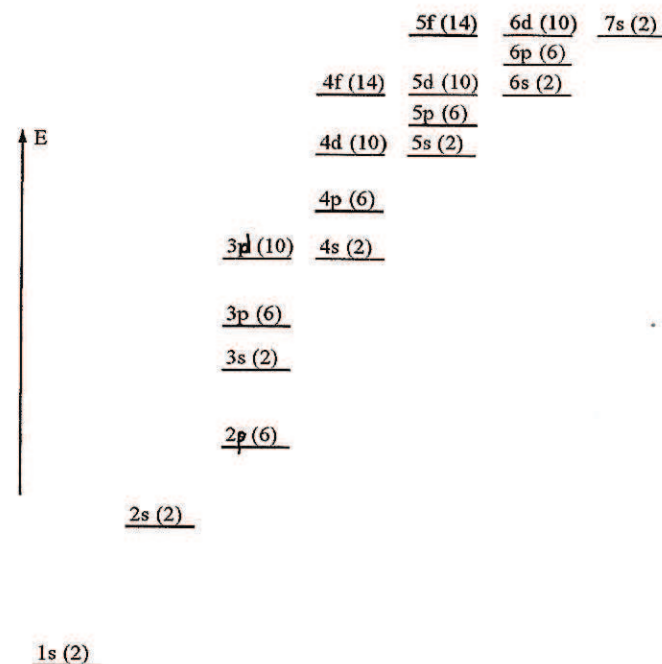


Fig. 11.4 A schematic representation of the sequence of energy levels for electron orbitals in an atom. The number in the brackets is the degeneracy of the level which equals the maximum number of electrons that can be assigned to the level. The order of the levels depends, to a limited extent, on the atomic number Z of the atom. For example, the 4s level is lower than the 3d level for calcium with $Z = 20$, but the 4s level is higher than the 3d level for scandium with $Z = 21$.

Modelo de Camadas

no máximo de
elétrons no nível n $\rightarrow 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$

(n, l, m_l) - orbital

{ camada (shell) - elétrons c/ mesma energia (n)

{ sub-camada - elétrons c/ mesmo momento angular orbital (l)

ocupação máxima

	n	l	m_l	m_s
$n=1$	1	0	0	$\frac{1}{2}$
	1	0	0	$-\frac{1}{2}$

K shell $\rightarrow (1s)^2$
(2 elétrons)

$n=2$	2	0	0	$\frac{1}{2}$
	2	0	0	$-\frac{1}{2}$
	2	1	1	$\frac{1}{2}$
	2	1	1	$-\frac{1}{2}$
	2	1	0	$\frac{1}{2}$
	2	1	0	$-\frac{1}{2}$
	2	1	-1	$\frac{1}{2}$
	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$

L shell $\rightarrow (2s)^2 (2p)^6$
(8 elétrons)

$$n = 3 \Rightarrow 2 \times 9 = 18$$

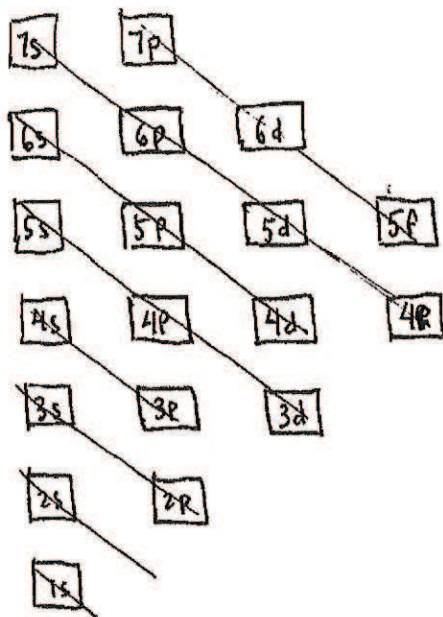
M shell — $(3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10}$
(18 electrons)

$$n = 4 \Rightarrow 2 \times 16 = 32$$

N shell — $(4s)^2 (4p)^6 (4d)^{10} (4f)^{14}$
(32 electrons)

Dependência da energia c/ l ($E_{n,l}$)

p/ átomos multieletrônicos



$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$$

$$E_{2s} < E_{2p}$$

$$E_{1s}$$

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s

(c/ poucos excessos)

CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS ELEMENTOS

	K	L		M			N				O				P			Q
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1 H	1																	
2 He	2																	
3 Li	2	1																
4 Be	2	2																
5 B	2	2	1															
6 C	2	2	2															
7 N	2	2	3															
8 O	2	2	4															
9 F	2	2	5															
10 Ne	2	2	6															
11 Na	2	2	6	1														
12 Mg	2	2	6	2														
13 Al	2	2	6	2	1													
14 Si	2	2	6	2	2													
15 P	2	2	6	2	3													
16 S	2	2	6	2	4													
17 Cl	2	2	6	2	5													
18 Ar	2	2	6	2	6													
19 K	2	2	6	2	6					1								
20 Ca	2	2	6	2	6					2								
21 Sc	2	2	6	2	6	1				2								
22 Ti	2	2	6	2	6	2				2								
23 V	2	2	6	2	6	3				2								
24 Cr	2	2	6	2	6	5				1								
25 Mn	2	2	6	2	6	5				2								
26 Fe	2	2	6	2	6	6				2								
27 Co	2	2	6	2	6	7				2								
28 Ni	2	2	6	2	6	8				2								
29 Cu	2	2	6	2	6	10				1								
30 Zn	2	2	6	2	6	10				2								
31 Ga	2	2	6	2	6	10				1								
32 Ge	2	2	6	2	6	10				2								
33 As	2	2	6	2	6	10				3								
34 Se	2	2	6	2	6	10				4								
35 Br	2	2	6	2	6	10				5								
36 Kr	2	2	6	2	6	10				6								
37 Rb	2	2	6	2	6	10				6								1
38 Sr	2	2	6	2	6	10				2								2
39 Y	2	2	6	2	6	10				6								2
40 Zr	2	2	6	2	6	10				2								2
41 Nb	2	2	6	2	6	10				4								1
42 Mo	2	2	6	2	6	10				5								1
43 Tc	2	2	6	2	6	10				5								2
44 Ru	2	2	6	2	6	10				7								1
45 Rh	2	2	6	2	6	10				8								1
46 Pd	2	2	6	2	6	10				10								
47 Ag	2	2	6	2	6	10				10								1
48 Cd	2	2	6	2	6	10				10								2
49 In	2	2	6	2	6	10				10								2
50 Sn	2	2	6	2	6	10				10								2
51 Sb	2	2	6	2	6	10				10								3

TABLE 11.1. The lowest-energy electron configurations and ionization energies E_I of the first 30 elements

Element		Z	Electron configuration	E_I (eV)
Hydrogen	H	1	(1s)	13.6
Helium	He	2	(1s) ²	24.6
Lithium	Li	3	(1s) ² (2s)	5.4
Beryllium	Be	4	(1s) ² (2s) ²	9.3
Boron	B	5	(1s) ² (2s) ² (2p)	8.3
Carbon	C	6	(1s) ² (2s) ² (2p) ²	11.3
Nitrogen	N	7	(1s) ² (2s) ² (2p) ³	14.5
Oxygen	O	8	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁴	13.6
Fluorine	F	9	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁵	17.4
Neon	Ne	10	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶	21.6
Sodium	Na	11	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s)	5.1
Magnesium	Mg	12	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ²	7.6
Aluminium	Al	13	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p)	6.0
Silicon	Si	14	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ²	8.1
Phosphorus	P	15	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ³	10.5
Sulfur	S	16	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁴	10.4
Chlorine	Cl	17	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁵	13.0
Argon	Ar	18	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶	15.8
Potassium	K	19	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (4s)	4.3
Calcium	Ca	20	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (4s) ²	6.1
Scandium	Sc	21	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d)(4s) ²	6.5
Titanium	Ti	22	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d) ² (4s) ²	6.8
Vanadium	V	23	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d) ³ (4s) ²	6.7
Chromium	Cr	24	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d) ⁵ (4s)	6.8
Manganese	Mn	25	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d) ⁵ (4s) ²	7.4
Iron	Fe	26	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d) ⁶ (4s) ²	7.9
Cobalt	Co	27	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d) ⁷ (4s) ²	7.9
Nickel	Ni	28	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d) ⁸ (4s) ²	7.6
Copper	Cu	29	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d) ¹⁰ (4s)	7.7
Zinc	Zn	30	(1s) ² (2s) ² (2p) ⁶ (3s) ² (3p) ⁶ (3d) ¹⁰ (4s) ²	6.7

Sistemas de partículas idênticas

- a impossibilidade de diferenciar um elétron de outro elétron, bem como diferenciar um próton (ou um quark) de outro, implica restrições para a função de onda que descreve o comportamento de um sistema de partículas, como um átomo multieletrônico, um núcleo, ou um hádron.
- Para um sistema constituído pelas partículas 1 e 2, caracterizado pela função de onda $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$, tal que a probabilidade de presença da partícula 1 em torno de $\vec{r}_a$, e da partícula 2 em torno de $\vec{r}_b$ é dada por

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

se as partículas são indistinguíveis (como elétrons, prótons ou quarks), a probabilidade de presença da partícula 2 em torno de $\vec{r}_a$, e a partícula 1 em torno de $\vec{r}_b$ deve ser igual ao caso anterior, ou seja,

$$|\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 = |\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t)|^2 \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(\vec{r}_b, \vec{r}_a, t) = \psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, t) \quad (\text{simétrica}) \\ \psi(\vec{r}_b, \vec{r}_a, t) = -\psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, t) \quad (\text{antissimétrica}) \end{array} \right.$$

"A função de onda de um sistema de partículas idênticas deve ser simétrica ou antissimétrica quanto a troca de partículas."

- Para partículas independentes, uma solução matemática para a função de onda total de 2 partículas pode ser expressa como

$$\Psi(1,2) = \Psi_1(\vec{r}) \Psi_2(\vec{r}') \rightarrow \text{partícula 1 em torno de } \vec{r} \text{ e partícula 2 em torno de } \vec{r}'$$

No entanto, ao permutar as partículas, a solução não satisfaz o critério de simetria ou antissimetria.

$$\Psi(2,1) = \Psi_2(\vec{r}) \Psi_1(\vec{r}') \neq \Psi(1,2)$$

- Para 2 partículas independentes, a função de onda do sistema deve ser

$$\boxed{\Psi^S_{(1,2)} \propto \Psi_1(\vec{r}) \Psi_2(\vec{r}') + \Psi_2(\vec{r}) \Psi_1(\vec{r}')} \quad (\text{simétrica})$$

$$\boxed{\Psi^A_{(1,2)} \propto \Psi_1(\vec{r}) \Psi_2(\vec{r}') - \Psi_2(\vec{r}) \Psi_1(\vec{r}')} \quad (\text{antissimétrica})$$

- Na aproximação de campo central, as funções de onda de cada elétron só diferem por seus números quânticos (n, l, m_l, m_s) .

- Na aproximação de campo central, as funções de onda de cada elétron só diferem por seus nos quânticos (n, l, m_l, m_s) .

- Representando cada conjunto de nos quânticos por

$$\begin{cases} \alpha = (n, l, m_l, m_s) \\ \beta = (n', l', m_l', m_s') \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \rightarrow \text{estado do elétron 1 c/ nos quânticos } (n, l, m_l, m_s) \text{ e elétron 2 c/ nos quânticos } (n', l', m_l', m_s') \\ \psi_\alpha(2) \psi_\beta(1) \rightarrow \text{elétron 2 c/ nos quânticos } (n, l, m_l, m_s) \text{ e elétron 1 c/ nos quânticos } (n', l', m_l', m_s') \end{cases}$$

Assim, para um átomo com 2 elétrons (hélio), a função de onda deve ser

$$\psi_{(1,2)}^A \propto \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2) \psi_\beta(1) \quad (\text{função de onda antissimétrica})$$

$$\& (n=n', l=l', m_l=m_l', m_s=m_s') \iff \alpha = \beta$$



$$\boxed{\psi_{(1,2)}^A \propto \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2) \psi_\beta(1) = 0 \quad (\alpha = \beta)} \rightarrow \text{Princípio de Pauli}$$

- Para um átomo com N elétrons, a solução antissimétrica é dada por

$$\chi^A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{determinante de Slater})$$

- De acordo com o princípio de Pauli, o enunciado mais geral para a restrição da função de onda dos elétrons de um átomo é expresso como

"A função de onda dos elétrons de um átomo deve ser antissimétrica."

- separando as partes espaciais e de spin, a função de onda de um elétron pode ser expressa como

$$\psi(i) = \psi_{n,l,m}(\vec{r}) \chi(m_s)$$

$\left\langle \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \right.$

$\chi(1/2) = \chi_+ = |\uparrow\rangle = |\text{up}\rangle = |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (m_s = 1/2)$

 $\chi(-1/2) = \chi_- = |\downarrow\rangle = |\text{down}\rangle = |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (m_s = -1/2)$

- Como a função de onda total de um sistema de elétrons deve ser antissimétrica, quanto a troca de partículas, para o átomo de hélio pode ser fatorizada como

$$\begin{array}{ccc}
 \psi^s(1,2) \chi^A(1,2) & & (\text{para hélio}) \\
 \text{parte} \swarrow & \text{ou} & \searrow \text{parte de} \\
 \text{espacial} & & \text{spin} \\
 \psi^A(1,2) \chi^s(1,2) & & (\text{orto hélio})
 \end{array}$$

onde para o para hélio ($\psi^s \chi^A$) está associado um único estado de spin,

$$(\text{singlete}) \quad \chi_{0,0}(1,2) \propto \chi_+(1) \chi_-(2) - \chi_+(2) \chi_-(1) \quad (s=0, m_s=0)$$

e para o orto hélio ($\psi^A \chi^s$) estão associados três estados de spin.

$$(\text{triplete}) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \chi_{1,1}(1,2) \propto \chi_+(1) \chi_+(2) & (s=1, m_s=1) \\ \chi_{1,0}(1,2) \propto \chi_+(1) \chi_-(2) + \chi_+(2) \chi_-(1) & (s=1, m_s=0) \\ \chi_{1,-1}(1,2) \propto \chi_-(1) \chi_-(2) & (s=1, m_s=-1) \end{array} \right.$$

Interação de troca = acoplamento entre spin e posição

- Se dois elétrons com spins paralelos ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), associados a um dos tripletos limitados (χ^S) estão tão próximos tal que

$$\psi_a(1) \approx \psi_a(2) \quad \text{e} \quad \psi_b(1) \approx \psi_b(2)$$

a componente espacial da função de onda (antissimétrica) é praticamente nula,

$$\psi^A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_a(1) \psi_b(2) - \underbrace{\psi_a(2)}_{\psi_a(1)} \underbrace{\psi_b(1)}_{\psi_b(2)} \right] \approx 0$$

e, portanto, a densidade de probabilidade de presença será muito pequena, como os elétrons se repelem (independentemente da força coulombiana)

- Se os dois elétrons têm spins antiparalelos ($\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$), como no estado singlete (χ^A), a componente espacial (simétrica) é praticamente igual a

$$\psi^S(1,2) = \sqrt{2} \psi_a(1) \psi_b(2)$$

e a densidade de probabilidade de presença será muito maior, como os elétrons se atraem.

- Esse fenômeno tipicamente quântico, devido ao spin e às propriedades coletivas das partículas é responsável pela resistência de um sólido à compressão, e pela ligação covalente na formação de uma molécula.

Bósons e férmions

- a relação entre o spin das partículas e o caráter da função de onda de um sistema implica a divisão das partículas em duas categorias:

- férmions: sistemas de partículas de spin semi-inteiro, como elétrons, múons, neutrinos. Prótons e nêutrons são representados por funções de onda antissimétricas pela troca de partículas, e obedecem a estatística de Fermi-Dirac.
- + bósons: sistemas de partículas de spin inteiro, como píons (0), fótons (1), deúterons (1) e partícula α (1), são representados por funções de onda simétricas pela troca de partículas, e obedecem a estatística de Bose-Einstein.