

Estrutura da Matéria

Semana 04: Texto-Base Aula07

Átomos

Introdução à Estrutura Eletrônica

Prof. Marcio T. do N. Varella

Sumário

1	Introdução	2
2	Átomos Hidrogenoides	2
2.1	Níveis de Energia, Orbitais e Camadas Eletrônicas	2
3	Átomo de Hélio	4
3.1	Hamiltoniana Eletrônica	4
3.2	Em Busca de uma Boa Aproximação	5
3.2.1	Spin	5
3.2.2	Princípio de Pauli	7
3.3	Estado Fundamental	7
3.4	Estados Excitados e Configurações Eletrônicas	9
4	Átomos Multieletrônicos	11
4.1	Princípio de Exclusão, Valência e Penetração	11
4.2	Princípio de Construção	13
4.3	Multipletos e Regras de Hund	14

1 Introdução

O entendimento das propriedades dos átomos se relaciona estreitamente ao desenvolvimento da Mecânica Quântica, valendo mencionar o estudo dos espectros atômicos, o modelo de Bohr para o átomo de hidrogênio, e a explicação de Einstein para a interação entre átomos e fótons (efeito fotoelétrico). A Física Atômica, entendida como aplicação da equação de Schrödinger ao estudo dos átomos, é um assunto vasto, que se estende dos primórdios da teoria quântica a problemas contemporâneos, tais como a produção de átomos frios e de condensados de Bose-Einstein, experimentos sobre informação e computação quântica baseados em redes óticas de átomos frios, ou mesmo a síntese de novos elementos em aceleradores de íons.

O átomo de hidrogênio, revisitado brevemente, será o ponto de partida desta aula. Iremos abordar aspectos básicos do átomo de hélio e de átomos multieletrônicos, com ênfase na estrutura eletrônica, ressaltando ser impossível esgotar a Física Atômica em apenas uma aula. Será importante revisar conceitos abordados no curso de Física Quântica (FQT001), a saber Momento Angular (Aula 18), Spin (Aula 19), Átomo de Hidrogênio (Aula 21), e Sistemas Quânticos com Muitas Partículas (Aula 23).

2 Átomos Hidrogenoides

A descrição que faremos do átomo irá considerar o núcleo uma carga puntiforme de massa infinita. Essa aproximação se baseia em dois fatos: (i) o núcleo concentra praticamente toda a massa atômica. Por exemplo, o átomo de hidrogênio, em sua forma mais abundante, é formado por um próton (núcleo) e um elétron, sendo a relação entre as massas $m_e/m_p \approx 1/1836 \approx 5 \times 10^{-4}$. (ii) O núcleo constitui uma pequena fração do volume do átomo. Raios nucleares típicos são da ordem de $\lesssim 10^{-14}$ m, enquanto os raios atômicos da ordem de 10^{-10} m. O hidrogênio, por exemplo, tem raio nuclear 1.2×10^{-15} m e raio atômico $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ (raio de Bohr), onde $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10}$ m. Finalmente, sendo $-q_{\text{ele}}$ a carga do elétron, o núcleo atômico tem carga Zq_{ele} . O número atômico Z , por definição o número de prótons contidos no núcleo, será referido como carga nuclear (em unidades de q_{ele}).

Os *átomos hidrogenoides* são constituídos por apenas um elétron, além do núcleo de carga Z . Como exemplos, podemos mencionar o átomo de hidrogênio, H ($Z = 1$), o átomo de hélio ionizado, He^+ ($Z = 1$), ou o átomo de lítio duplamente ionizado, Li^{2+} ($Z = 3$), salientando que ionizar significa remover elétrons. A Hamiltoniana que descreve a dinâmica do elétron em um átomo hidrogenoide é dada por

$$H_{\text{ele}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Ze^2}{r}. \quad (1)$$

Na expressão acima, $-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 / (2m_e)$ representa a energia cinética do elétron, sendo m_e e \mathbf{r} , respectivamente, sua massa e posição relativa ao núcleo, admitido fixo na origem do sistema de coordenadas, em consistência com a aproximação de massa nuclear infinita (grandezas vetoriais, tais como \mathbf{r} , são indicadas em negrito). O termo $-Ze^2/r$ é a energia potencial elétrica associada à interação do elétron com o núcleo, onde $r = |\mathbf{r}|$ é a distância entre as partículas, enquanto $e^2 = q_{\text{ele}}^2 / (4\pi\epsilon_0)$.

2.1 Níveis de Energia, Orbitais e Camadas Eletrônicas

A solução da Hamiltoniana do átomo hidrogenoide, eq. (1), é essencialmente idêntica à do átomo de hidrogênio (FQT001, Aula 21), que corresponde ao caso particular $Z = 1$. Descrevendo a posição do elétron em coordenadas esféricas, $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$, e utilizando

o método de separação das variáveis, obtemos um conjunto de soluções (autofunções) e energias (autovalores),

$$H_{\text{ele}} \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = E_n \psi_{nlm}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

onde

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (3)$$

e

$$E_I = \frac{(Ze)^2}{2a_0}. \quad (4)$$

As expressões acima caracterizam as possíveis energias do átomo de hidrogênio, valendo lembrar que $a_0 = \hbar^2/(m_e e^2)$ é o raio de Bohr, enquanto E_I é uma constante, cujo valor é 13.606 eV para $Z = 1$. Os autovalores da Hamiltoniana, dados na eq. (3), são denominados *níveis de energia*. As autofunções da Hamiltoniana, $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$, denominadas *orbitais eletrônicos*, têm a forma geral

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (5)$$

As autofunções radiais, $R_{nl}(r)$, são produtos de exponenciais por polinômios associados de Laguerre, enquanto os harmônicos esféricos, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, são autofunções dos operadores de momento angular (FQT001, Aula 18),

$$\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad l = 0, 1, 2, \dots, \infty, \quad (6)$$

e

$$L_z Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = m\hbar Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad -l \leq m \leq l, \quad (7)$$

onde foi utilizada a notação $\hat{\mathbf{r}} = (\theta, \varphi)$. Nas soluções da eq. (2), o número quântico de momento angular (l) está sujeito ao vínculo

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1), \quad (8)$$

enquanto o número quântico magnético (m , projeção sobre o eixo de quantização do momento angular) tem a propriedade geral dada na eq. (7). Uma vez que as energias são estabelecidas apenas pelo *número quântico principal* (n), tal como em (3), percebemos que pode haver mais de um orbital eletrônico (ψ_{nlm}) com a mesma energia (E_n). As soluções com mesma energia são ditas degeneradas, sendo deixado como exercício demonstrar, utilizando (7) e (8), que há n^2 orbitais degenerados para o nível de energia E_n , donde concluímos que apenas o estado fundamental ($n = 1$) não é degenerado. Diz-se que cada nível de energia, isto é, cada valor de n , define uma *camada eletrônica*, por sua vez composta por *subcamadas* associadas ao número quântico de momento angular, $0 \leq l \leq (n-1)$. Cada subcamada, por sua vez, é composta por estados associados ao número quântico magnético, $-l \leq m \leq l$. A *notação espectroscópica* convencional denota as camadas atômicas por letras maiúsculas em ordem alfabética, seguindo o esquema K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), N ($n = 4$), etc. As subcamadas são denotadas por letras minúsculas, utilizando s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), seguindo em ordem alfabética (g, h, \dots) para $l \geq 4$. Os estados do átomo hidrogenoide, ilustrados na Fig. 1, são denotados por, nl , isto é, $1s, 2s, 2p$, etc., valendo enfatizar que todos os estados em uma dada camada são degenerados, e que há $(2l+1)$ estados, correspondendo a $-l \leq m \leq l$, em cada subcamada.

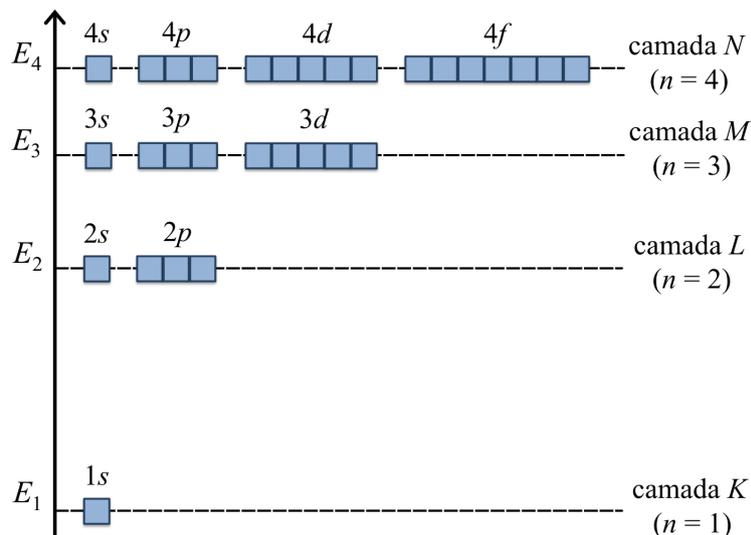


Figura 1: Representação esquemática dos estados eletrônicos do átomo de hidrogênio para $n \leq 4$. São indicados os níveis de energia, que definem as camadas eletrônicas (K, L, M, N), bem como as subcamadas degeneradas associadas ao número quântico de momento angular (s, p, d, f). Os orbitais são indicados por “caixas”, valendo ressaltar que existem $(2l + 1)$ estados degenerados por subcamada, associados ao número quântico magnético.

3 Átomo de Hélio

Nos átomos hidrogenoides (monoeletrônicos), o elétron interage com um núcleo de grande massa e carga Z . A variação da carga nuclear não traz qualquer dificuldade à solução da equação de Schrödinger (2), embora a rigor modifique as propriedades físicas dos átomos monoeletrônicos. O átomo de hélio neutro, por sua vez, introduz complicação muito importante: um elétron adicional.

3.1 Hamiltoniana Eletrônica

Em sua forma mais abundante, o núcleo do átomo de hélio é formado por dois prótons e dois nêutrons, de sorte que a massa nuclear é quase quatro mil vezes maior que a massa dos dois elétrons, $m_{\text{nuc}}/(2m_e) = 3673$. Será legítimo, portanto, utilizar a aproximação de massa infinita descrita anteriormente, e escrever a Hamiltoniana eletrônica do átomo de hélio na forma

$$H_{\text{ele}} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{Ze^2}{r_1} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{Ze^2}{r_2} \right] + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \equiv H_1 + H_2 + V_{12}, \quad (9)$$

onde \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 são as coordenadas dos elétrons 1 e 2 em relação ao núcleo, como mostrado na Fig. 2. $H_1 = [-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 / (2m_e) - Ze^2 / r_1]$ corresponde à soma da energia cinética do elétron 1 com a energia potencial de sua interação com o núcleo, havendo termo análogo, H_2 , para o elétron 2. Finalmente, $e^2 / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ descreve a energia potencial da interação entre os elétrons 1 e 2 (repulsão eletrônica).

Cabe salientar que a Hamiltoniana do átomo de hélio pode ser decomposta em duas Hamiltonianas hidrogenoides, H_1 e H_2 , acrescidas da energia de repulsão eletrônica, V_{12} . Uma vez que H_1 depende apenas da posição e momento linear do elétron 1, enquanto H_2 apenas da posição e momento do elétron 2, é trivial obter as autofunções da Hamiltoniana

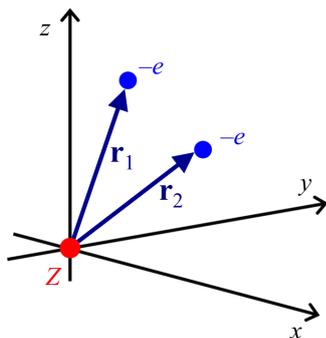


Figura 2: O núcleo (Z), descrito como carga puntual de massa infinita, está estacionário na origem. As coordenadas \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 localizam os elétrons ($-e$) em relação ao núcleo.

$H_{\text{ele}}^0 = (H_1 + H_2)$, que desconsidera o termo repulsivo. Sendo conhecidas as autofunções das Hamiltonianas hidrogenoides,

$$H_1\psi_{n_1l_1m_1} = E_{n_1}\psi_{n_1l_1m_1} \quad \text{e} \quad H_2\psi_{n_2l_2m_2} = E_{n_2}\psi_{n_2l_2m_2}, \quad (10)$$

as autofunções de H_{ele}^0 serão dadas por produtos,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{n_1l_1m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2l_2m_2}(\mathbf{r}_2). \quad (11)$$

Para verificá-lo, basta perceber que H_1 não opera sobre a posição e o momento linear do elétron 2, nem H_2 sobre o elétron 1:

$$\begin{aligned} H_{\text{ele}}^0 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= (H_1 + H_2)\psi_{n_1l_1m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2l_2m_2}(\mathbf{r}_2) = \\ &= [H_1\psi_{n_1l_1m_1}(\mathbf{r}_1)] \psi_{n_2l_2m_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{n_1l_1m_1}(\mathbf{r}_1) [H_2\psi_{n_2l_2m_2}(\mathbf{r}_2)] = \\ &= (E_{n_1} + E_{n_2}) \psi_{n_1l_1m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2l_2m_2}(\mathbf{r}_2) = (E_{n_1} + E_{n_2}) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (12)$$

A Hamiltoniana H_{ele}^0 , que descreve dois átomos hidrogenoides não interagentes, tem por autofunções produtos de orbitais, $\psi_{n_1l_1m_1}\psi_{n_2l_2m_2}$, e por autovalores somas de energias atômicas, $(E_{n_1} + E_{n_2})$.

3.2 Em Busca de uma Boa Aproximação

Seria o produto $\psi_{n_1l_1m_1}\psi_{n_2l_2m_2}$ uma boa solução aproximada para a Hamiltoniana com interação eletrônica, $H_{\text{ele}} = H_{\text{ele}}^0 + V_{12}$? O produto descreve elétrons que não interagem entre si, sendo razoável esperar que sua validade dependa da razão entre a energia de interação e a energia dos átomos isolados. Em qualquer caso, adotaremos a forma de produto para facilitar os cálculos, procedimento esse denominado *aproximação de partícula independente*,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2). \quad (13)$$

Antes, porém, será necessário considerar o spin, Princípio de Pauli e efeitos de blindagem.

3.2.1 Spin

O spin (FQT001, Aula 19) está acoplado à dinâmica orbital do elétron, pois o movimento da partícula ocorre na presença do campo elétrico gerado pelo núcleo estacionário. Segundo a Teoria da Relatividade, no referencial do elétron haverá um campo magnético (\mathbf{B}), e portanto interação com momento magnético de spin eletrônico ($\boldsymbol{\mu}_s$), dada por

$V_{\text{SO}} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}$. Uma vez que o campo magnético pode ser relacionado ao momento angular orbital do elétron (\mathbf{l}), e que o momento magnético é proporcional ao seu spin (\mathbf{s}), o acoplamento spin-órbita é usualmente escrito na forma $V_{\text{SO}} = \xi(r) \mathbf{s} \cdot \mathbf{l}$, onde $\xi(r)$ é uma função da coordenada radial. Para átomos hidrogenoides, a intensidade do acoplamento é proporcional a $\alpha^2 Z^4$, onde $\alpha \approx \frac{1}{137}$ é a constante de estrutura fina, sendo a interação spin-órbita de particular importância para átomos pesados (tipicamente $Z \gtrsim 30$). Iremos negligenciar o acoplamento V_{SO} , mantendo a Hamiltoniana eletrônica independente do spin. Essa aproximação permite escrever o estado de um sistema de elétrons como produto do estado orbital pelo estado de spin,

$$\Psi = \psi_{\text{orb}} \times \psi_{\text{spin}} . \quad (14)$$

Evitando discutir em detalhe o fundamento matemático dessa afirmação, nos limitaremos a observar que (14) é legitimado pelo fato de que a Hamiltoniana eletrônica não depende do spin, apenas contabiliza as energias cinética e potencial eletrostática.

A Mecânica Quântica descreve o spin como momento angular associado ao momento magnético intrínseco das partículas,

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^2 \psi_{s,m_s} &= s(s+1)\hbar^2 \psi_{s,m_s} \\ S_z \psi_{s,m_s} &= m_s \hbar \psi_{s,m_s} , \quad -s \leq m_s \leq s \end{aligned} \quad (15)$$

onde ψ_{s,m_s} é um auto-estado de spin. É fato conhecido que o elétron é uma partícula com spin $s = \frac{1}{2}$, havendo duas projeções possíveis sobre o eixo de quantização, $m_s = \pm \frac{1}{2}$, por vezes referidas como spin “para cima” (+) e “para baixo” (-). Havendo dois elétrons no átomo de hélio, ambos com spin $s = \frac{1}{2}$, é necessário efetuar a soma vetorial $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ para obter os estados de spin eletrônico do átomo. A abordagem rigorosa desse tema está disponível em praticamente todos os livros-textos de Mecânica Quântica, mas se encontra além dos propósitos desta aula. Será suficiente utilizar dois resultados bem conhecidos. Denotemos por \mathbf{j}_1 e \mathbf{j}_2 dois momentos angulares, orbitais ou de spin, cuja soma é $\mathbf{J} = (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2)$. Sendo a soma \mathbf{J} ainda um momento angular, o operador \mathbf{J}^2 terá autovalores $J(J+1)\hbar^2$. As propriedades de interesse da soma de momentos angulares, não demonstradas aqui, são:

P1) Sendo j_1 e j_2 os números quânticos de momento angular associados aos operadores \mathbf{j}_1 e \mathbf{j}_2 , os valores permitidos para o número quântico J satisfazem

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq (j_1 + j_2) . \quad (16)$$

P2) As projeções dos operadores sobre o eixo de quantização somam-se escalarmente, em analogia à soma de componentes vetoriais na Mecânica Clássica,

$$M_J = m_{j_1} + m_{j_2} . \quad (17)$$

Sendo $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$, a relação (16) admite dois resultados, $S = 0$ e $S = 1$. Isso implica haver quatro autoestados de spin para o átomo de hélio, pois $S = 0$ tem apenas a projeção $M_S = 0$, ao passo que $S = 1$ permite $M_S = -1, 0, 1$. Por causa disso, o estado $S = 0$ é denominado *singlete*, enquanto $S = 1$ é denominado *triplete*. (Em geral, o estado com spin S é referido como $(2S+1)$ -eto, isto é, *singlete*, *dublete*, *triplete*, *quarteto*, etc.) Em vista da propriedade (17), no estado *singlete* ($S = 0, M_S = 0$) os elétrons têm, necessariamente, *spins opostos* ou *antiparalelos*, isto é, um dos elétrons tem spin para baixo enquanto o outro tem spin para cima, de sorte que $m_{s_1} + m_{s_2} = 0$. Já no estado *triplete*, ambos os elétrons podem ter spin para cima ($m_{s_1} = m_{s_2} = \frac{1}{2} \implies M_S = 1$) ou

para baixo ($m_{s_1} = m_{s_2} = -\frac{1}{2} \implies M_S = -1$), sendo usual referir $S = 1$ como estado de *spins paralelos*, embora a rigor se trate de uma imagem clássica da soma vetorial.

Tendo em vista o Princípio de Pauli, é fundamental salientar, embora sem demonstração, que o estado singleto é *anti-simétrico* (troca o sinal) frente à permutação dos elétrons,

$$\psi_{\text{singleto}}(2, 1) = -\psi_{\text{singleto}}(1, 2), \quad (18)$$

enquanto qualquer das três componentes do estado tripleto ($M_S = -1, 0, 1$) é *simétrica* (preserva o sinal) frente à mesma permutação,

$$\psi_{\text{tripleto}}(2, 1) = \psi_{\text{tripleto}}(1, 2). \quad (19)$$

A notação utilizada para os estados singleto e tripleto, embora pouco convencional, será suficiente para os propósitos desta aula. Autofunções de spin são brevemente discutidas no Apêndice A (texto de apoio), enquanto uma descrição alternativa, mais adequada ao entendimento das relações (18) e (19), é apresentada em um dos exercícios resolvidos.

3.2.2 Princípio de Pauli

Um dos postulados da Mecânica Quântica diz respeito à indistinguibilidade de partículas do mesmo tipo, por vezes referidas como partículas idênticas, por terem a mesma massa, carga elétrica, spin, etc. Apenas são fisicamente aceitáveis estados quânticos simétricos ou anti-simétricos frente à permutação de duas partículas idênticas (FQT001, Aula 23). É fato empírico que as partículas com estados simétricos têm números quânticos de spin inteiros ($s = 0, 1, 2, \dots$), sendo denominadas *bósons*, enquanto partículas com estados anti-simétricos têm números quânticos de spin semi-inteiros ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$) sendo denominadas *férmions*. O elétron ($s = \frac{1}{2}$) é, portanto, um exemplo de férmion, e seus estados devem ser anti-simétricos. Entretanto, o estado eletrônico corresponde ao produto dos estados orbital e de spin, tal como em (14), sendo necessário garantir que esse produto, denominado estado *spin-orbital*, seja anti-simétrico (troque de sinal frente à permutação dos elétrons).

3.3 Estado Fundamental

Admitindo que o hélio tenha níveis de energia semelhantes ao do átomo de hidrogênio, construiremos o estado fundamental do hélio admitindo que os dois elétrons estejam no nível de energia mais baixo ($1s$), resultando no estado orbital

$$\psi_{\text{orb}}(1, 2) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2), \quad (20)$$

onde foi utilizada a notação abreviada ϕ_{1s} para o orbital $\psi_{n=1, l=0, m=0}$. Claramente, ψ_{orb} simétrico frente à permutação,

$$\psi_{\text{orb}}(2, 1) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_1) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) = \psi_{\text{orb}}(1, 2). \quad (21)$$

A fim de garantir a anti-simetria do estado fundamental, que indicaremos por Ψ_{1s^2} (dois elétrons no nível $1s$), nos vemos forçados a considerar o estado de spin singleto,

$$\Psi_{1s^2}(1, 2) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \times \psi_{\text{singleto}}(1, 2). \quad (22)$$

Em vista das propriedades (18) e (21), o estado spin-orbital $\Psi_{1s^2}(1, 2)$, dado pelo produto de um estado orbital simétrico por um estado de spin anti-simétrico, respeita o Princípio de Pauli (ou seja, é anti-simétrico frente à permutação dos elétrons).

Como demonstrado no Apêndice A (texto de apoio), a energia do estado fundamental pode ser expressa na forma

$$E_{1s^2} = 2h + J, \quad (23)$$

onde h é a energia do átomo hidrogenoide,

$$h = \int d^3\mathbf{r} \phi_{1s}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \phi_{1s}(\mathbf{r}), \quad (24)$$

enquanto a energia de repulsão eletrônica entre os elétrons no orbital $1s$ é dada por

$$J = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2. \quad (25)$$

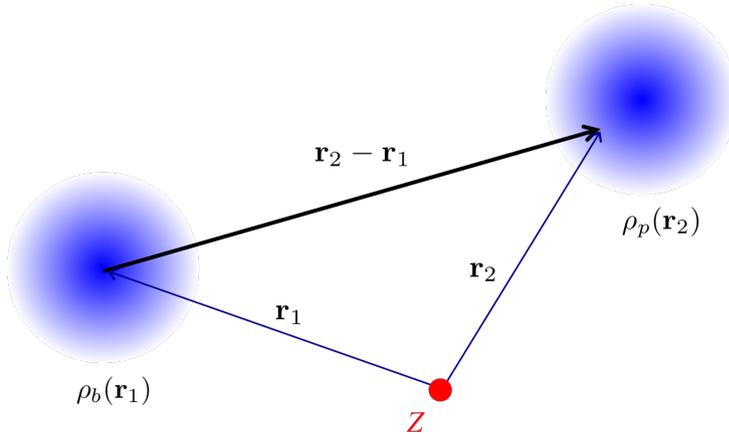


Figura 3: Representação da integral de Coulomb, eqs. (25) e (32). J corresponde à energia potencial de interação entre as densidades de carga $\rho_b(\mathbf{r})$ e $\rho_p(\mathbf{r})$. As densidades de carga são associadas às densidades de probabilidade dos orbitais eletrônicos, $\rho_{b,p}(\mathbf{r}) = -q_{\text{ele}}|\phi_{b,p}(\mathbf{r})|^2$. Os orbitais são centrados no núcleo (Z), mas suas densidades de probabilidade são apresentadas com centros distintos por clareza.

Nas expressões acima, $\int d^3\mathbf{r}$ denota a integração sobre todo o espaço (\mathbb{R}^3) das coordenadas de um elétron. J é denominada *integral de Coulomb*, e tem interpretação baseada no eletromagnetismo clássico. Uma vez que o módulo ao quadrado da função de onda representa a densidade de probabilidade de localização da partícula, $\rho_{1s}(\mathbf{r}) = -q_{\text{ele}}|\phi_{1s}(\mathbf{r})|^2$ pode ser interpretado como densidade de carga (distribuição da carga eletrônica associada à probabilidade de encontrar o elétron), como mostrado na Fig. 3. Dessa forma,

$$U_1(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}_1 (-q_{\text{ele}}) |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{1s}(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

corresponde ao potencial elétrico gerado pela densidade de carga do elétron 1, $\rho_{1s}(\mathbf{r}_1)$, na posição \mathbf{r}_2 . Como também podemos associar a densidade de carga $\rho_{1s}(\mathbf{r}_2) = -q_{\text{ele}}|\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2$ ao elétron 2, a energia potencial de interação entre as distribuições de carga $\rho(\mathbf{r}_1)$ e $\rho(\mathbf{r}_2)$ será dada pela integral de Coulomb,

$$\int d^3\mathbf{r}_2 U_1(\mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2) = J.$$

As eqs. (23), (24) e (25) fornecem a energia do estado fundamental em termos do orbital ϕ_{1s} . Temos, portanto, uma solução de valor formal, pois desconhecemos a expressão para o orbital $1s$ do átomo hélio. Uma vez que conhecemos esse orbital para átomos hidrogenoides (FQT001, Aula 21),

$$\phi_{1s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right), \quad (26)$$

podemos considerá-lo como ponto de partida, mas como aprimorar o orbital para descrever o átomo de hélio? Um meio de realizar essa tarefa é levar em conta *efeitos de blindagem* e utilizar o *Método Variacional*. Efeitos de blindagem dizem respeito ao potencial efetivo sobre os elétrons no átomo de hélio. No hidrogênio, o elétron interage apenas com o núcleo, atrativamente. Já no hélio, o elétron 1 interage simultaneamente com o núcleo (carga Z , atração) e com o elétron 2 (carga -1 , repulsão), sendo razoável admitir que o elétron 1 está sujeito a uma carga atrativa efetiva menor do que a carga nuclear. Nesse sentido, o elétron 2 blinda a interação do elétron 1 com o núcleo (o mesmo argumento vale para o elétron 2, cuja interação com o núcleo é blindada pelo elétron 1).

Observando que o orbital $1s$ do átomo hidrogenoide foi obtido em função da carga nuclear, poderemos escolher um valor de Z , na eq. (26), que incorpore os efeitos de blindagem do átomo de hélio. A carga efetiva, denotada por Z' , pode ser estimada pelo Método Variacional, pormenorizado no Apêndice B (texto de apoio). Em termos simples, ao utilizar uma forma aproximada para a função de onda ϕ_{1s} , obteremos uma aproximação para a energia do estado fundamental, E_{1s^2} , na eq. (23). É possível demonstrar que o valor mínimo de E_{1s^2} corresponde à função de onda Ψ_{1s^2} exata, de forma que uma função de onda aproximada será tão melhor quanto menor for a energia dela obtida. Por esse argumento, o melhor valor para a carga efetiva será aquele que fornecer a menor energia para o estado fundamental. Substituindo a expressão (26) nas eqs. (23) a (25), escreveremos a energia em função do número atômico efetivo Z' ,

$$E_{1s^2} = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} Z'^2 - \frac{2Ze^2}{a_0} Z' + \frac{5e^2}{8a_0} Z', \quad (27)$$

estando a resolução das integrais detalhada no Apêndice C (texto de apoio). Para obter o valor de Z' que minimiza a energia do estado fundamental do átomo, basta impor a condição de extremo,

$$\begin{aligned} \frac{dE_{1s^2}}{dZ'} = 0 &\implies \frac{d}{dZ'} \left[\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} Z'^2 - \frac{2Ze^2}{a_0} Z' + \frac{5e^2}{8a_0} Z' \right] = 0 \implies \\ &\implies Z' = Z - \frac{5}{16} = \frac{27}{16} = 1.6875 \quad (\text{para } Z = 2). \end{aligned} \quad (28)$$

Embora a carga nuclear do átomo de hélio seja $Z = 2$, a carga efetiva à qual cada elétron está sujeito é 1.6875, em razão dos efeitos de blindagem. Substituindo $Z' = \frac{27}{16}$ na eq. (27), e utilizando $Z = 2$ no segundo termo, chegamos ao resultado

$$E_{1s^2} = - \left(\frac{27}{16} \right)^2 \left(\frac{e^2}{a_0} \right) = -2.8477 \text{ Hartree} = -77.490 \text{ eV}. \quad (29)$$

O valor experimental para a energia do estado fundamental do hélio é -2.9033 Hartree (-79.003 eV). O erro de 1.8% indica que a estimativa teórica é razoável.

3.4 Estados Excitados e Configurações Eletrônicas

A *configuração eletrônica* do estado fundamental do átomo de hélio é denotada por $1s^2$, indicando ocupação dupla do orbital $1s$. Podemos construir estados excitados pela promoção de um dos elétrons desde o orbital $1s$ até algum dos orbitais excitados, $1s^1 2s^1$, $1s^1 2p^1$, $1s^1 3s^1$, etc., onde se indica que cada orbital é ocupado por um elétron. Também podem ser consideradas excitações duplas, isto é, a promoção de dois elétrons, $2s^2$, $2s^1 2p^1$, etc. Não discutiremos mecanismos de excitação nem excitações duplas, apenas aspectos importantes de estados formados pela ocupação simples de orbitais distintos.

É usual utilizar a terminologia *orbital buraco* para referir orbitais dos quais se retiram elétrons, e *orbital partícula* para orbitais aos quais elétrons são adicionados. Por exemplo, na excitação $1s^2 \rightarrow 1s^1 2p^1$, os orbitais $1s$ e $2p$ são, respectivamente, buraco e partícula. Os estados excitados do átomo de hélio serão indicados por $1s^1 n l^1 \equiv \phi_b \phi_p$, onde b e p denotam orbitais buraco e partícula. O estado orbital de menor energia, dado em (20), é simétrico frente à permutação, o que impõe o estado de spin singlete (anti-simétrico). Todavia, havendo ocupação simples de dois orbitais, há duas possibilidades para construção do estado orbital de dois elétrons,

$$\psi_{\text{orb}}^{\pm}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_2) \pm \phi_b(\mathbf{r}_2)\phi_p(\mathbf{r}_1)], \quad (30)$$

onde o fator $2^{-1/2}$ apenas garante a normalização. O essencial é perceber que, de acordo com (14), podemos formar os estados spin-orbitais ${}^1\Psi_{bp}(1, 2) = \psi_{\text{orb}}^+(1, 2)\psi_{\text{singlete}}(1, 2)$ e ${}^3\Psi_{bp}(1, 2) = \psi_{\text{orb}}^-(1, 2)\psi_{\text{tripleto}}(1, 2)$, pois ambos respeitam o Princípio de Pauli. Como detalhado no Apêndice A (texto de apoio), as energias dos estados com spin singlete (${}^1\Psi_{bp}$) e tripleto (${}^3\Psi_{bp}$) são dadas por

$$E_{\text{trip}} = h_b + h_p + J_{bp} - K_{bp} \quad \text{e} \quad E_{\text{sing}} = h_b + h_p + J_{bp} + K_{bp}, \quad (31)$$

onde h_b e h_p denotam a energia dos orbitais b e p do átomo hidrogenoide, dada em (24) para o orbital $\phi_{1s} = \phi_b$, enquanto J_{bp} é a integral de Coulomb para as densidades eletrônicas dos orbitais buraco e partícula,

$$J_{bp} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 |\phi_b(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_p(\mathbf{r}_2)|^2. \quad (32)$$

Finalmente,

$$K_{bp} = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \phi_b^*(\mathbf{r}_1)\phi_p^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_p(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) \quad (33)$$

é denominada *integral de troca* e resulta da anti-simetria do estado eletrônico. Vale mencionar, *troca* deve ser entendido como sinônimo de permutação. Assim, o termo K_{bp} é genuinamente quântico (sem análogo ou interpretação clássica), seja por não haver análogo clássico do Princípio de Pauli, ou pela interpretação da integral de troca como efeito de interferência entre as amplitudes de probabilidade ϕ_b e ϕ_p , para ambos os elétrons.

Concluimos, da discussão acima, que a diferença de energia entre os estados singlete e tripleto, $(E_{\text{sing}} - E_{\text{trip}}) = 2K_{bp}$, é um fenômeno quântico. Porém, como explicar tal diferença se a Hamiltoniana eletrônica do átomo de hélio, na eq. (9), não envolve o spin? A resposta encontra-se na anti-simetria do estado eletrônico. No caso do estado singlete, a função de onda orbital é simétrica, havendo probabilidade apreciável de encontrar um elétron próximo ao outro, enquanto a anti-simetria do estado orbital associado ao tripleto diminui essa probabilidade. Para ilustração do princípio, tomemos as funções de onda $\psi_{\text{orb}}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ para um valor comum das coordenadas eletrônicas, $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}$,

$$\begin{aligned} \lim_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}} \psi_{\text{orb}}^+ &= \lim_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_2) + \phi_b(\mathbf{r}_2)\phi_p(\mathbf{r}_1)] = \sqrt{2}\phi_b(\mathbf{r})\phi_p(\mathbf{r}), \\ \lim_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}} \psi_{\text{orb}}^- &= \lim_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_2) - \phi_b(\mathbf{r}_2)\phi_p(\mathbf{r}_1)] = 0. \end{aligned} \quad (34)$$

Havendo maior probabilidade de encontrar os elétrons próximos ($\mathbf{r}_1 \approx \mathbf{r}_2$) no estado singlete do que no tripleto, a repulsão eletrônica será mais efetiva no primeiro, aumentando a energia do singlete ($J_{bp} + K_{bp}$) em relação ao tripleto ($J_{bp} - K_{bp}$). A redução da probabilidade na região $\mathbf{r}_1 \approx \mathbf{r}_2$ para a função de onda anti-simétrica é denominada *buraco de*

Fermi, ilustrado na Fig. 4. Também é usual definir a *correlação de spin* afirmando que elétrons com spins paralelos (triplete) tendem a se afastar. Aqui é preciso cautela para evitar confusão. O que leva os elétrons a se evitarem no estado triplete não é a repulsão coulombiana, mas a anti-simetria da função de onda. Haveria buracos de Fermi mesmo se a carga eletrônica fosse nula!

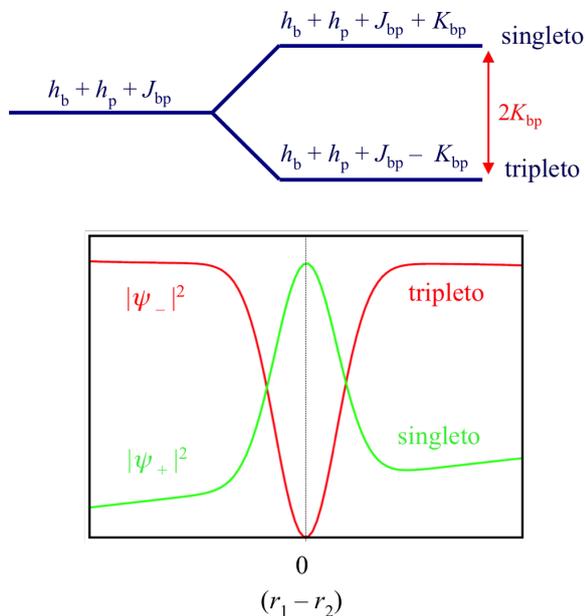


Figura 4: O painel superior mostra um esquema para a diferença de energia entre os estados excitados singlete e triplete do átomo de hélio. A energia da interação eletrônica é composta pelo termo de Coulomb (J_{bp}) que pode ser interpretado classicamente (ver Fig. 3), e pelo termo de troca (K_{bp}), genuinamente quântico. O painel inferior representa o buraco de Fermi. Se fixarmos coordenada \mathbf{r}_2 em um dado valor, e variarmos a coordenada \mathbf{r}_1 ao longo de uma direção que contenha \mathbf{r}_2 , haverá redução da probabilidade da função de onda anti-simétrica, que corresponde ao estado de spin triplete, na região $\mathbf{r}_1 \approx \mathbf{r}_2$. A menor probabilidade de um elétron na vizinhança do outro limita a repulsão eletrônica no orbital anti-simétrico, reduzindo a energia do estado triplete em relação ao singlete.

4 Átomos Multieletrônicos

A discussão sobre o átomo de hélio evidenciou que a presença de um elétron adicional, e conseqüentemente da repulsão eletrônica, traz importante complicação à descrição dos estados e energias atômicas. Para um átomo contendo N elétrons, a Hamiltoniana eletrônica é dada por

$$H_{\text{ele}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (35)$$

onde o primeiro termo é um somatório de Hamiltonianas hidrogenoides, e o segundo representa a repulsão entre todos os pares eletrônicos. A descrição dos estados de átomos multieletrônicos exige métodos numéricos sofisticados, além dos propósitos desta aula. Iremos nos concentrar em obter a configuração eletrônica do estado fundamental, explorando regras empíricas que podem ser interpretadas com base nos conceitos discutidos acima.

4.1 Princípio de Exclusão, Valência e Penetração

A construção do estado fundamental dos átomos multieletrônicos deve obedecer o Princípio de Pauli, ou seja, os orbitais eletrônicos devem ser ocupados em ordem crescente de energia, por elétrons com spins opostos (estado singlete). Como primeiro exemplo, tomemos o átomo de lítio (Li), que contém três elétrons. Para obter o estado fundamental, ocuparemos o orbital $1s$ com elétrons de spins opostos (singlete), exatamente como no estado fundamental do átomo de hélio. Posto de outra forma, um dos elétrons terá estado spin-orbital dado por $\phi_{1s} \times \psi_{s=\frac{1}{2}, m_s=\frac{1}{2}}$, enquanto o do outro elétron, por $\phi_{1s} \times \psi_{s=\frac{1}{2}, m_s=-\frac{1}{2}}$. O

terceiro elétron, cujo estado de spin será $\psi_{s=\frac{1}{2},m_s=\frac{1}{2}}$ ou $\psi_{s=\frac{1}{2},m_s=-\frac{1}{2}}$, não poderá ocupar o orbital $1s$, pois isso implicaria dois elétrons com o mesmo estado spin-orbital. É deixado como exercício verificar ser impossível construir um estado anti-simétrico no qual dois elétrons tenham o mesmo estado spin-orbital. Essa consequência do Princípio de Pauli é denominada *Princípio de Exclusão de Pauli* ou simplesmente *Princípio de Exclusão*. Assim, a configuração eletrônica do estado fundamental do Li é $1s^2 2s^1$.

Passemos às configurações eletrônicas dos átomos de carbono ($Z = 6$) e sódio ($Z = 11$), dadas por

$$\begin{aligned} \text{C} : \quad & 1s^2 2s^2 2p^2 \equiv [\text{He}] 2s^2 2p^2 \\ \text{Na} : \quad & 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \equiv [\text{Ne}] 3s^1 \end{aligned} \quad (36)$$

O carbono tem a camada eletrônica K completamente preenchida por dois elétrons com spins opostos. Já a camada L encontra-se parcialmente preenchida, pois a subcamada $2p$, que pode acomodar três pares de elétrons, é ocupada por apenas dois elétrons. Já o átomo de sódio tem duas camadas eletrônicas, K e L , completamente preenchidas, e uma camada (M) com preenchimento parcial (apenas um elétron no orbital $3s$, embora as subcamadas $3s$, $3p$ e $3d$ possam acomodar 9 pares eletrônicos). A camada eletrônica preenchida, parcial ou completamente, com número quântico mais alto é denominada *camada de valência*, enquanto as demais, com números quânticos menores, são ditas *de caroço*. Também é usual referir as partículas que ocupam essas camadas como elétrons de caroço e de valência. Assim, o átomo de carbono tem dois elétrons de caroço e 4 de valência, ao passo que o sódio tem dez elétrons de caroço e apenas 1 de valência. Os gases nobres se caracterizam por camadas de valência completamente preenchidas, sendo usual indicar configurações eletrônicas por meio de um gás nobre (caroço completamente preenchido) e da configuração de valência. Em (36), $1s^2$ é a configuração eletrônica do átomo de hélio, enquanto $1s^2 2s^2 2p^6$ a configuração do neônio.

Os átomos hidrogenoides têm camadas eletrônicas com n^2 níveis degenerados. O mesmo ocorre com átomos multieletrônicos? Veremos que não, e implicitamente já nos valemos dessa informação em (36), pois as subcamadas $2p$ são indicadas após as camadas $2s$, implicando maior energia dos elétrons em $2p$, uma vez que os orbitais são preenchidos em ordem crescente de energia. A Fig. 5 mostra a densidade de probabilidade associada aos elétrons de caroço do átomo de sódio, além das densidades de probabilidade $r^2 |R_{3l}(r)|^2$ dos orbitais de valência, onde $R_{3l}(r)$ é a função de onda radial dos orbitais. Havendo um raio característico da densidade eletrônica de caroço, $r_c \approx 4a_0$, percebemos haver maior *penetração* do orbital $3s$ na região do caroço, seguido dos orbitais $3p$ e $3d$. A penetração, que pode ser estimada por $\int_0^{r_c} |R_{3l}(r)|^2 r^2 dr$ para funções radiais normalizadas, também pode ser apreendida da Fig. 5, pela comparação entre as probabilidades dos orbitais de valência (áreas sob as curvas) nas regiões $0 \leq r \leq r_c$ e $r > r_c$. Um elétron que ocupe o orbital $3s$ estará sujeito a uma carga nuclear efetiva maior do que elétrons que ocupassem os orbitais $3p$ ou $3d$, em decorrência da maior penetração na região de caroço. Em geral, a energia aumenta em função do momento angular das subcamadas, $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} \dots$, pois maior a penetração (menor blindagem) favorece a interação elétron-núcleo, que reduz a energia do átomo, por ser atrativa. Essa regra simples funciona razoavelmente bem, e conceitos igualmente simples como blindagem e penetração permitem entender porque as subcamadas não são degeneradas em átomos multieletrônicos. A diminuição da penetração com o aumento do momento angular pode ser interpretada com base na barreira centrífuga, $L^2/2\mu r^2$, que na verdade resulta do termo angular da energia cinética, tanto na Mecânica Clássica quanto na Mecânica Quântica. Partículas com maiores momentos angulares orbitais estão sujeitas a forças inerciais (centrífugas) mais intensas.

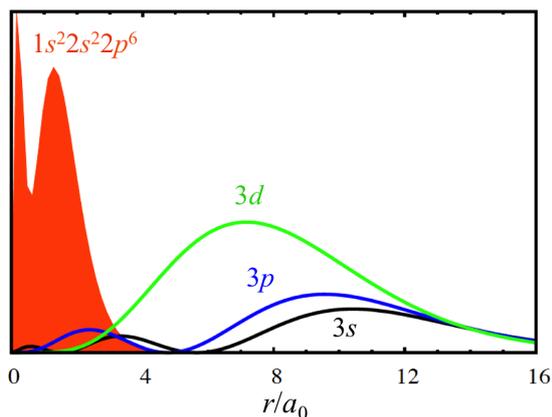


Figura 5: A curva preenchida indica a densidade de probabilidade associada aos elétrons de caroço ($1s^2 2s^2 2p^6$) do átomo de sódio. As linhas preta, azul e verde correspondem às densidades de probabilidade dos orbitais $3s$, $3p$ e $3d$, respectivamente. As curvas são apresentadas em escalas diferentes para facilitar a visualização da penetração dos orbitais de valência na região do caroço, caracterizada pelo raio $r_c \approx 4a_0$. A penetração é maior para o orbital $3s$ e menor para o orbital $3d$.

4.2 Princípio de Construção

A regra discutida acima permite estabelecer, por exemplo, as energias relativas das subcamadas $3s$ e $3p$, mas qual seria mais estável entre $3p$ e $4s$? O Princípio de Construção, também denominado Princípio *Aufbau*, oferece uma regra simples para obter a configuração eletrônica do estado fundamental, que funciona bem na maioria dos casos. O Princípio afirma que o ordenamento em energia reflete a estrutura da tabela periódica, tal como indicado na Fig. 6, sendo frequentemente representado por diagramas de energia de Pauling. É interessante perceber que os conceitos simples de penetração e blindagem são tipicamente consistentes com as energias das subcamadas atômicas. Exceções conhecidas do Princípio de Construção ocorrem no bloco d da tabela periódica, mas sua aplicação aos elementos mais leves é consistente.

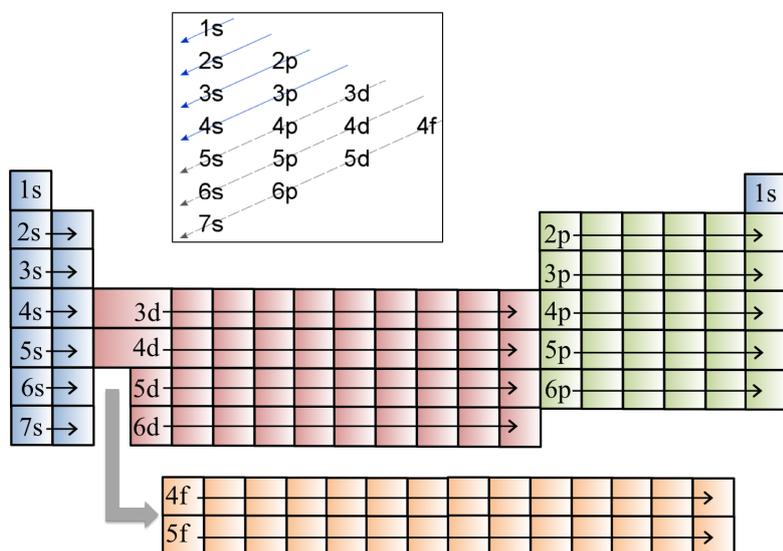


Figura 6: Representação do Princípio de Construção. Ao fim de cada período, a ordenação recomeça no período seguinte. O quadro, no alto, mostra o diagrama de energia de Pauling, construído de acordo com as Regras de Madelung.

O Princípio de Construção também pode ser obtido das Regras de Madelung: (i) elétrons devem ocupar orbitais na ordem crescente da soma $(n+l)$; e (ii) caso duas subcamadas tenham valores iguais de $(n+l)$, os elétrons devem ocupar primeiro a subcamada com menor n . Assim, entre as subcamadas $3p$ e $4s$, ambas com $(n+l) = 4$, $3p$ deve ter menor energia.

Em subcamadas parcialmente preenchidas, os elétrons devem ocupar orbitais desocupados antes de iniciar a ocupação dupla. Por exemplo, o átomo de carbono, cuja configuração eletrônica é dada em (36), tem dois orbitais com ocupação simples na subcamada $2p$, ao invés de um orbital duplamente ocupado. De forma semelhante, no nitrogênio,

cuja configuração é $[\text{He}]2s^22p^3$, haverá três orbitais $2p$ com ocupação simples, ao invés de um duplamente ocupado e outro com ocupação simples. A Regra de Hund afirma que o estado de menor energia em uma subcamada incompleta é o que maximiza o spin total. Assim, no estado fundamental do átomo de carbono os dois elétrons na subcamada $2p$ devem ter acoplamento tripleto. Essas regras empíricas podem ser qualitativamente entendidas por argumentos físicos: a ocupação simples de orbitais distintos tende a minorar a repulsão eletrônica em relação à ocupação dupla de um orbital, e a regra de Hund é compatível com a discussão sobre correlação de spin.

4.3 Multipletos e Regras de Hund

A Regra de Hund enunciada acima é apenas a primeira de três regras empíricas sobre a estabilidade dos estados de momento angular dos átomos. A soma vetorial de momentos angulares ($\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$) não será discutida aqui, cabendo mencionar que subcamadas completamente preenchidas contribuem com $\mathbf{L} = \mathbf{S} = \mathbf{0}$ para o momento angular do átomo, enquanto subcamadas com ocupação parcial exigem a contabilização de diferentes estados de momento angular, denominados *termos de multipletos*. Estes são denotados na forma $^{(2S+1)}L_J$, onde S e L são os momentos angulares de spin e orbital do átomo, enquanto J é o momento angular total. As Regras de Hund afirmam que:

- (a) O multipletos de menor energia será aquele com maior spin (S);
- (b) Entre multipletos com mesmo spin, o de maior momento angular orbital (L) terá a menor energia;
- (c) Entre multipletos com mesmo S e L , o de menor momento angular total (J) será o mais estável, caso menos da metade da subcamada esteja preenchida. Se pelo menos a metade dos estados disponíveis na subcamada estiverem ocupados, o multipletos mais estável será o de maior J .