

Átomos polieletrônicos

AULA

11

Metas da aula

Introduzir o conceito de modelo de partícula independente para o tratamento de átomos polieletrônicos; introduzir o conceito de configuração eletrônica; relacionar configuração eletrônica de um elemento com suas propriedades; introduzir os conceitos de momento angular e de *spin* para átomos polieletrônicos; introduzir as regras de Hund.

objetivos

Espera-se que, após estudar o conteúdo desta aula, você seja capaz de:

- entender o significado da função de onda para um átomo polieletrônico;
- ordenar orbitais atômicos em ordem crescente de energia;
- escrever configurações eletrônicas para átomos;
- relacionar a configuração eletrônica de um elemento com as suas propriedades;
- ordenar, por energia, os estados eletrônicos associados a uma configuração eletrônica.

O MODELO DE SCHROEDINGER PARA ÁTOMOS POLIELETRÔNICOS

Na Aula 10, discutimos as soluções da equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio, sem entrarmos nos detalhes matemáticos. Na verdade, nem mesmo mostramos qual a forma daquela equação. Nesta aula, adotaremos este mesmo procedimento para os átomos polieletrônicos. Mais à frente, no nosso curso, após você ter feito todas as disciplinas de cálculo, vou poder lhe apresentar a equação de Schroedinger e mostrar como foram obtidos todos os resultados mostrados na aula passada, em relação ao átomo de hidrogênio.

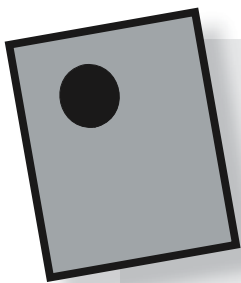
Em princípio, é muito simples escrever a equação de Schroedinger para um átomo com mais de um elétron. Analogamente ao caso do átomo de hidrogênio, a resolução dessa equação para um átomo com N elétrons forneceria suas autofunções, ou seja, as funções que descreveriam os *possíveis estados do átomo*, e os respectivos autovalores, isto é, os *possíveis valores de energia dos estados do átomo*. Da mesma forma que no caso do átomo de hidrogênio, conhecidas as autofunções para o átomo, podemos calcular todas as suas propriedades.

Entretanto, as autofunções para um átomo com N elétrons serão agora função das coordenadas de posição dos N elétrons do átomo, $\Psi(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_N)$, em que, para simplificar a notação, \mathbf{g}_i representa o *conjunto de coordenadas* do elétron i , que pode ser expresso no *sistema de coordenadas* mais apropriado para representar a posição dos elétrons no átomo: cartesianas ($\mathbf{g}_i = x_i, y_i, z_i$) ou polares ($\mathbf{g}_i = r_i, \theta_i, \varphi_i$).

A interpretação probabilística de $\Psi(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_N)$ envolve agora todos os N elétrons do átomo, sendo expressa da seguinte maneira:

$$\Psi(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_N) \Psi^*(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \dots, \mathbf{g}_N) \delta_1 \delta_2 \dots \delta_N \quad (1).$$

A expressão anterior representa a *probabilidade* de, num *certo tempo* t , encontrar *simultaneamente* o elétron 1, numa região muitíssimo pequena do volume total do átomo, δ_1 , o elétron 2, numa outra região muitíssimo pequena do volume total do átomo, δ_2 , ..., e o elétron N numa região muitíssimo pequena do volume total do átomo, δ_N . E, como o produto em (1) expressa uma probabilidade, se calcularmos o seu valor em todo o volume do átomo, o resultado deverá ser igual a 1. Por quê?



ATIVIDADE

1. Interpretação probabilística da função de onda

Explique por que o resultado deve ser igual a 1.

RESPOSTA COMENTADA

Como indicado no texto, a função (1) representa a probabilidade de encontrar cada um dos elétrons em uma dada região do volume do átomo, em um determinado instante. Se considerarmos todo o espaço, ou seja, todo o volume disponível, a probabilidade de encontrar cada elétron é de 100%, pois eles têm de estar em algum lugar, no volume total do átomo. Assim a probabilidade é $100/100$, ou seja, é igual a 1.

Embora seja muito simples escrever a equação de Schroedinger para qualquer átomo (ou mesmo para qualquer molécula), não conseguimos obter uma *solução exata* dessa equação para átomos com *mais de um elétron!*

Caramba! Parece que estamos rodando em círculos. Sempre que achamos ter encontrado o modelo de átomo, a partir do qual poderíamos construir as moléculas e finalmente começar a entender os fenômenos químicos, aparece um novo problema. Bem, ciência é assim mesmo. Estamos sempre nos defrontando com novos problemas que irão exigir soluções criativas da nossa parte. Portanto, vamos em frente, sem desanimar.

O modelo de Schroedinger para o átomo de hidrogênio foi capaz de dar conta de todas as observações experimentais (desde que desconsideremos a influência do *spin*), além de fazer importantes previsões sobre o comportamento de sistemas quânticos (veja a última seção da Aula 10). Portanto, temos motivos de sobra para considerá-lo um excelente ponto de partida para a construção de um modelo para átomos com vários elétrons.

Se não podemos achar as soluções exatas da equação de Schroedinger para átomos com mais de um elétron, talvez possamos achar *soluções aproximadas, mas que ainda contenham informações suficientes para que possamos entender o comportamento do átomo e fazer previsões quanto às suas propriedades*. Vamos tentar.

MODELOS DE PARTÍCULAS INDEPENDENTES

Vejamos qual a origem do problema com relação à resolução da equação de Schroedinger para mais de um elétron e como podemos contorná-lo. Como mencionado em aulas anteriores, a energia total de uma partícula pode sempre ser escrita como a soma de duas parcelas: energia cinética e potencial. A energia cinética depende exclusivamente da massa e da velocidade da partícula ($E_c = (1/2) mv^2 = p^2/2m$, em que $p = mv$), enquanto a energia potencial depende do tipo de força que está agindo sobre a partícula.

Em um átomo isolado, a força que atua sobre seus constituintes (núcleo e elétrons) é de origem coulombiana. Neste caso, com já vimos, a expressão da energia potencial é dada por $E_p = k q_1 q_2 / R_{12}$, em que q_1 e q_2 representam as cargas das partículas 1 e 2, R_{12} , a distância entre elas e k é uma constante (veja Aula 9).

Para o átomo de hidrogênio, considerando o movimento do elétron em relação ao núcleo fixo na origem de um sistema de coordenadas, a energia total é dada por:

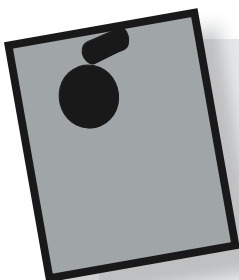
$$\text{Átomo de hidrogênio: } E_t = E_c + E_p = (p^2/2m) - ke^2/R \quad (2).$$

O primeiro termo corresponde à energia cinética do elétron e o segundo, ao potencial de atração elétron-núcleo. Lembre-se de que o átomo de hidrogênio só tem um próton, que tem carga igual, mas de sinal contrário, à do elétron.

Para escrever a equação de Schroedinger de um sistema quântico qualquer, necessitamos da expressão da sua energia total. Para um átomo com N elétrons, teríamos N termos idênticos a (2), mas teríamos também que levar em consideração a energia de repulsão entre cada par de elétrons do átomo. Por exemplo, para $N=3$, teríamos:

$$E_t = (p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + (p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + (p_3^2/2m) - kZe^2/R_3 + ke^2/R_{12} + ke^2/R_{13} + ke^2/R_{23} \quad (3),$$

onde R_{ij} representa a distância entre os elétrons i e j do átomo e Z é o número atômico.



ATIVIDADE

2. Energia total de um átomo polieletrônico

Usando, de forma apropriada, o símbolo de somatório (Σ), escreva a expressão da energia total de um átomo com N elétrons.

RESPOSTA COMENTADA

O primeiro, o terceiro e o quinto termos do lado direito da equação (3) são semelhantes. A diferença está somente no índice da grandeza p (p_1, p_2, p_3). Então, poderíamos descrevê-los de forma mais compacta segundo a notação $\sum_{i=1}^3 p_i^2 / 2m$, que representa os três termos, pois o índice i varia de 1 a 3. Seguindo o mesmo raciocínio, poderíamos escrever a equação (3) da seguinte forma:

$$E_t = \sum_{i=1}^3 (p_i^2 / 2m + kZe^2 / R_i) + \sum_{\substack{i=1, \\ j>1}}^3 ke^2 / R_{ij}.$$

No último termo da equação anterior, vemos que i pode variar de 1 a 3, mas j deve ser sempre maior que i .

Examinando a equação (3) não é difícil perceber, com relação à primeira linha da expressão, que os dois primeiros termos estão associados ao movimento do *elétron 1* sob a influência unicamente da atração nuclear. Analogamente, os dois termos seguintes representam o mesmo para o *elétron 2*, e os dois últimos estão associados ao movimento do *elétron 3*. Em outras palavras, os dois primeiros termos só dependem das *coordenadas* do elétron 1, os dois seguintes somente das coordenadas do elétron 2, e os dois últimos das coordenadas do *elétron 3*.

Por outro lado, os três termos da *segunda linha* da equação envolvem a distância entre pares de elétrons e , portanto, dependem das coordenadas de dois elétrons. Este tipo de termo não existe na equação de Schroedinger para o átomo de hidrogênio, pela razão óbvia de que ele só possui um elétron. *É a presença de termos deste tipo que nos impede de resolver, de forma exata, a equação de Schroedinger (ES) para átomos com mais de um elétron.*

Localizamos o problema. Agora resta-nos buscar uma maneira de resolvê-lo. Bem, se são os termos de repulsão eletrônica que impedem a solução da ES, então que tal simplesmente ignorá-los e tentar obter uma solução aproximada? Tudo bem, podemos tentar. Mas, antes disso, seria interessante entender as implicações dessa aproximação que vamos fazer.

A repulsão eletrônica é um fator de instabilidade, pois tende a aumentar a energia do átomo. Assim, os elétrons de um átomo polieletrônico devem procurar se manter o mais afastados possível, dentro da região que define o volume do átomo. Para que isso aconteça, o movimento dos elétrons deve ser *correlacionado* de tal forma que, quando qualquer um deles mudar de posição, os demais *instantaneamente* vão reajustar as suas respectivas posições, de forma a se manterem, todos, o mais afastados possível. Portanto, ao desprezarmos os termos de repulsão, estaremos dando a cada elétron a possibilidade de se deslocar *livremente por todo o volume do átomo*, sem se importar com a presença dos demais *elétrons*. Em outras palavras, os elétrons passam a se mover *independentemente* uns dos outros.

Qual o resultado de se adotar esta aproximação? Desastroso. Para o átomo de hélio ($Z = 2$) o erro na energia do estado fundamental, em relação ao valor experimental, é de cerca de 35%. Isso é inadmissível para uma teoria que pretende descrever corretamente o comportamento dos sistemas quânticos. *Conclusão: não podemos desprezar a repulsão entre os elétrons.*

Estamos, portanto, diante do seguinte dilema: não podemos desprezar a repulsão entre os elétrons, mas também não podemos manter os termos que representam essas repulsões (e^2/R_{ij}) na equação de Schroedinger, o que nos impede de resolvê-la exatamente. Alguma sugestão?

O MODELO DE HARTREE

Em 1927, Hartree propôs uma solução bastante engenhosa para este dilema. Segundo sua proposta, os elétrons de um átomo se moveriam *independentemente uns dos outros*, sob a ação atrativa do núcleo. Entretanto, além desse potencial atrativo, cada elétron estaria se movimentando também sob ação de um *potencial repulsivo médio*, devido à sua interação com todos os demais elétrons do átomo. Hartree propôs também um procedimento para determinar esse potencial médio que atua sobre cada elétron do átomo.

A maneira proposta por Hartree, para a determinação dos potenciais efetivos, é um tanto elaborada, mas podemos desenvolver um tratamento simplificado, fiel à idéia original. Esse tratamento será ilustrado para o átomo de lítio, com três elétrons, e depois generalizado para um átomo qualquer. Vamos fixar a posição do elétron 1 e calcular a repulsão, e^2/R_{12} , entre os elétrons 1 e 2, para diferentes valores da distância entre eles, R_{12} . Na **Figura 11.1**, com o elétron 1 na origem do sistema de coordenadas, posicionamos o elétron 2, aleatoriamente, em diferentes posições em relação ao elétron 1.

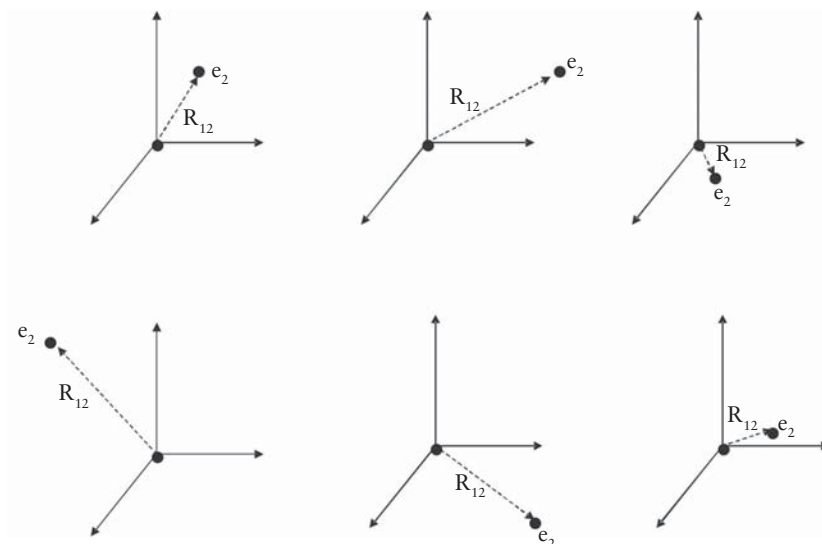


Figura 11.1: Cálculo da energia de repulsão média entre dois elétrons. O elétron 1 está na origem do sistema de eixos coordenados.

Para cada posição distinta do elétron 2, podemos calcular o valor da energia de repulsão, e^2/R_{12} . Se fizermos este cálculo para um número muito grande de diferentes valores da posição do elétron 2, poderemos obter uma *energia potencial de interação média* entre esses dois elétrons: $\langle V_{1,2} \rangle$. É claro que o elétron 1 não está parado na origem. Porém, como consideramos todas as possíveis distâncias R_{12} , o potencial médio reflete a interação entre os dois elétrons *para qualquer posição do elétron 1*, independente da posição do elétron 2. Assim, esse potencial médio só *depende da posição do elétron 1*, ou seja $\langle V_{1,2} \rangle = \langle V_{1,2}(1) \rangle$.

Podemos repetir esse mesmo raciocínio para os elétrons 1 e 3, o que nos fornecerá um potencial médio de interação $\langle V_{1,3} \rangle = \langle V_{1,3}(1) \rangle$. Portanto, com essa aproximação, a energia potencial de interação do elétron 1 com os demais elétrons do átomo pode ser escrita como $V(1) = \langle V_{1,2} \rangle + \langle V_{1,3} \rangle$, e a energia total do elétron 1 fica igual a:

$$(p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + V(1) \quad (4).$$

Essa energia de repulsão média, $V(1)$, é também chamada de *potencial efetivo*. Note que agora todos os termos na expressão da energia do elétron 1 só dependem das coordenadas deste elétron.

Podemos repetir toda essa construção fixando a posição do elétron 2 para obter um potencial médio de interação entre ele e os elétrons 1 e 3. Isso feito, podemos escrever a energia total do elétron 2 no átomo de lítio da seguinte maneira: $(p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + V(2)$. A interpretação é a mesma que para o elétron 1. Analogamente teríamos, para o elétron 3, a seguinte expressão para a sua energia: $(p_3^2/2m) - kZe^2/R_3 + V(3)$.

Com essa aproximação, a energia total do átomo de lítio passa a ter a seguinte expressão:

$$E_t = (p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + V(1) + (p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + V(2) + (p_3^2/2m) - kZe^2/R_3 + V(3). \quad (5)$$

Nessa expressão, os *três primeiros termos* representam a energia do elétron 1 deslocando-se pelo volume do átomo, sob a ação atrativa do núcleo, representada pelo termo $-kZe^2/R_1$, e repulsiva dos elétrons 2 e 3, representada pelo termo $V(1)$. Os *três termos seguintes* têm a mesma interpretação para o elétron 2, e os *três últimos*, interpretação análoga para o elétron 3.

Comparando esta última expressão com a equação (3), fica evidente que, com a *aproximação do potencial efetivo*, eliminamos, daquela expressão, os termos (e^2/R_{ij}) , que nos impediam de resolver exatamente a ES, *mas sem desprezar a interação entre os elétrons*. Nossa próxima etapa seria então resolver a ES para o átomo de lítio partindo da expressão (4).

Antes disso, vamos generalizar esse resultado para um átomo com um número qualquer, N , de elétrons. O potencial efetivo para cada um, i , dos N elétrons será dado por:

$$V(i) = \sum_{j \neq i}^N \langle V(i,j) \rangle \quad (6),$$

e a energia total do átomo, na aproximação de Hartree, pode ser escrita como:

$$E_t(N) = \sum_{i=1}^N \{ (p_i^2/2m) - kZe^2/R_i + V(i) \} \quad (7).$$

A EQUAÇÃO DE SCHROEDINGER E O MODELO DE PARTÍCULAS INDEPENDENTES

Nossa próxima etapa seria escrever, e tentar resolver, a equação de Schroedinger para um átomo com N elétrons, usando a expressão de energia (7), derivada do modelo de partículas independentes (MPI). Ao escrever essa equação, descobrimos que, na verdade, ela é composta de N *termos idênticos*, do tipo da equação (4), cada um deles representando o movimento independente de um dos N elétrons do átomo.

Isso não chega a ser uma surpresa porquanto, ao introduzir os potenciais efetivos, eliminamos da equação os termos (e^2/R_{ij}) , responsáveis pelo movimento correlacionado dos elétrons. Por outro lado, o fato de a equação de Schroedinger passar a ser igual à soma de N *termos idênticos, mas independentes*, significa que ela pode ser parcelada em N equações, uma para cada elétron do átomo. Em outras palavras, no lugar de resolver a equação que nos daria a energia total do átomo, e a função de onda total $\Psi(g_1, g_2, \dots, g_N)$, podemos agora resolver N equações, uma para cada elétron. E o que nos daria cada uma dessas equações?

Vamos examinar o caso do hélio, com dois elétrons, para que você perceba claramente o que foi dito antes. A energia total do átomo, no modelo de partículas independentes, seria:

$$E_1 + E_2 = E_t = (p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + V(1) + (p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + V(2) \quad (8).$$

Com essa expressão de energia, podemos escrever a equação de Schroedinger que forneceria a autofunção $\Psi(g_1, g_2)$. Mas essa equação é a soma de outras duas:

$$E_1 = (p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + V(1) \quad (9a)$$

$$+ E_2 = (p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + V(2) \quad (9b)$$

$$E_t = (p_1^2/2m) - kZe^2/R_1 + V(1) + (p_2^2/2m) - kZe^2/R_2 + V(2)$$

Entretanto, as equações (9a) e (9b) são independentes e podem ser resolvidas separadamente, uma vez que o movimento do elétron 1 é independente do movimento do elétron 2. Em consequência disso, a equação de Schroedinger, que resultaria da expressão (8), pode ser separada em duas outras, uma para o elétron 1 e outra para o elétron 2. Essas equações seriam construídas a partir das expressões (9a) e (9b). Esse resultado pode ser generalizado para qualquer número de elétrons.

Voltemos agora à pergunta: o que obteríamos dessas N equações? Bem, obteríamos N autofunções, $\{\varphi_i\}$ $i = 1, N$, e N autovalores, $\{\epsilon_i\}$ $i = 1, N$. Sim, mas como interpretá-los? Cada autofunção descreve o *estado individual*, φ_i , de um dos N elétrons do átomo, e seu autovalor correspondente, ϵ_i , é igual à *energia do elétron i no estado* descrito pela autofunção φ_i .

AUTOFUNÇÕES, ORBITAIS E FUNÇÕES DE ONDA

Na aula passada, quando examinamos o átomo de hidrogênio, comentamos que a equação de Schroedinger era de um tipo especial, que os matemáticos chamam de equação de autovalor. Para o caso particular da ES, os autovalores representam energias, enquanto os quadrados dos módulos das autofunções representam probabilidades.

Na discussão do átomo de hidrogênio, usamos indistintamente os termos autofunção, função de onda e orbital para designar as soluções da ES, e não há nada de errado com isso. Entretanto, para sistemas com mais de um elétron, temos de ter cuidado com essa terminologia.

O termo *autofunção* é genérico. Serve para designar as soluções de qualquer equação de autovalor. Por isso, pode sempre ser usado.

O termo *função de onda* é usado, em particular, para soluções da ES, de qualquer sistema quântico. Entretanto, o termo *orbital* é reservado para designar soluções da ES para *uma única partícula*. Ou seja, enquanto a função de onda depende das coordenadas de *todas as partículas* do sistema quântico, o orbital só depende das coordenadas de *uma única partícula*. Em outras palavras, *orbital é sinônimo de função de onda de uma única partícula*.

Assim, para o caso do átomo de hidrogênio (ou de qualquer íon com um elétron, por exemplo, He^+ , Li^{2+}), podemos usar tanto o termo função de onda como o termo orbital para designar qualquer estado possível do átomo. E no caso do hélio? Neste caso, se pudéssemos resolver exatamente a ES, obteríamos as *funções de onda*, $\Psi(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2)$, que descreveriam os possíveis estados do átomo.

Entretanto, ao utilizarmos o modelo de Hartree, substituímos o problema de achar $\Psi(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2)$ pelo de determinar as funções φ_1 e φ_2 , que descrevem o *comportamento individual dos elétrons*. Ou seja, no lugar de tentar determinar a *função de onda* $\Psi(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2)$, tentamos obter os *orbitais* φ_1 e φ_2 . *É importante que você não confunda esses termos*.

Os orbitais atômicos obtidos a partir do modelo de Hartree, embora aproximados, guardam a mesma interpretação probabilística. Por exemplo, qual seria o significado do produto $\varphi^*(1) \varphi(1) \delta 1$, sendo $\delta 1$ uma região muitíssimo pequena do volume do átomo? Esse produto mede a probabilidade de num instante t , achar o elétron 1 na região do átomo especificada por $\delta 1$. Se calcularmos o valor desse produto em todo o volume do átomo, o resultado final deverá ser igual a 1. Você concorda? Esse resultado, é claro, vale para qualquer um dos $\{\varphi_i\} i = 1, N$ orbitais e para qualquer um dos N elétrons.

A FUNÇÃO DE ONDA POLIELETRÔNICA NO MODELO DE PARTÍCULAS INDEPENDENTES

A idéia dos potenciais efetivos de Hartree foi de extrema importância para que pudéssemos aplicar a ES no estudo sistemas polieletrônicos, átomos e moléculas. Entretanto, a *solução aproximada* da ES nos fornece os orbitais atômicos $\{\varphi_i\} i = 1, N$, que descrevem o *comportamento aproximado* de cada um dos elétrons do átomo, mas não a *função de onda*, a partir da qual podemos calcular todas as *propriedades dos átomos*. Será que podemos construir uma *função de*

onda aproximada $\Psi(1, 2, \dots, N)$ a partir dos orbitais $\{\varphi_i\}$ $i = 1, N$? Se isso for possível, está resolvido o problema.

Embora possa parecer simples, esse problema não é nada trivial, e a sua solução exige um conhecimento profundo de teoria de grupos (um ramo da matemática), o que está muito além dos objetivos do nosso curso. Entretanto, para um átomo com dois elétrons (He, por exemplo), eu posso dar um tratamento bastante simples, que lhe permitirá entender por que o problema de se construir a função de onda $\Psi(1, 2, \dots, N)$ a partir dos orbitais $\{\varphi_i\}$ $i = 1, N$ não é fácil como pode parecer. Ah! Repare que, para simplificar, não usarei mais a notação $\Psi(g_1, g_2, \dots, g_N)$, mas $\Psi(1, 2, \dots, N)$. Nesta última, fica subentendido que a função Ψ depende das coordenadas dos elétrons 1, 2 ... N.

Voltemos ao *átomo de hélio*. Veja só. Começamos esta aula reforçando o conceito probabilístico da função Ψ . De acordo com a equação (1), $\Psi(1, 2) \Psi^*(1, 2) \delta_1 \delta_2$ mede a probabilidade de, num tempo qualquer, encontrar *simultaneamente* o elétron 1 numa região muitíssimo pequena do volume total do átomo, δ_1 , e o elétron 2 numa outra região muitíssimo pequena do volume total do átomo, δ_2 . Lembre-se de que a função de onda exata descreve o movimento *correlacionado* dos dois elétrons. Portanto, a probabilidade de encontrarmos o elétron 1 numa certa região do átomo, num tempo t , *vai depender da posição do elétron 2 nesse instante*, e vice-versa.

Entretanto, ao adotarmos o modelo de Hartree, tornamos o *movimento do elétron 1 totalmente independente do elétron 2*, e vice-versa. Assim, se φ_1 descreve o comportamento do elétron 1 no átomo, a probabilidade de se encontrar este elétron numa região δ_1 qualquer do átomo, num tempo t , dada por $\varphi_1(1) \varphi_1^*(1) \delta_1$, *independe do que esteja fazendo o elétron 2*. Da mesma maneira, com o elétron 2 no orbital φ_2 , a probabilidade de encontrá-lo numa região δ_2 do átomo, naquele mesmo instante, dada por $\varphi_2(2) \varphi_2^*(2) \delta_2$, *independe da posição do elétron 1*.

Agora atenção! Qual seria então a probabilidade, P_{12} , de se encontrar o elétron 1 numa região δ_1 do átomo, e, no mesmo instante, o elétron 2, numa região δ_2 ? Ora, como os movimentos são independentes, as probabilidades individuais são igualmente independentes. E a probabilidade de se observar simultaneamente dois eventos independentes é igual ao produto das probabilidades de se observar cada um dos eventos separadamente. Assim, a probabilidade P_{12} seria dada por:

$$\begin{aligned}
 P_{1,2} &= \varphi_1(1) \varphi_1^*(1) \delta_1 \times \varphi_2(2) \varphi_2^*(2) \delta_2 \\
 &= [\varphi_1(1) \varphi_2(2)] [\varphi_1^*(1) \varphi_2^*(2)] \delta_1 \delta_2 \\
 &= [\varphi_1(1) \varphi_2(2)] [\varphi_1(1) \varphi_2(2)]^* \delta_1 \delta_2 \quad (10).
 \end{aligned}$$

Por outro lado, se a função de onda $\Psi(1,2)$ fosse conhecida, essa probabilidade seria dada por:

$$P_{1,2} = [\Psi(1, 2)] [\Psi^*(1, 2)] \delta_1 \delta_2 \quad (11).$$

Começamos esta seção com a pergunta: será que podemos construir a *função de onda aproximada* $\Psi(1, 2, \dots, N)$ a partir dos orbitais $\{\varphi_i\}_{i=1,N}$? Neste ponto, você teria como responder a esta pergunta?

Se você comparar as equações (10) e (11), – eu até coloquei os colchetes na equação (11) para facilitar a comparação – não será difícil concluir que a função de onda $\Psi(1, 2)$ pode ser construída a partir dos orbitais φ_1 e φ_2 da seguinte maneira:

$$\Psi(1, 2) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \quad (12).$$

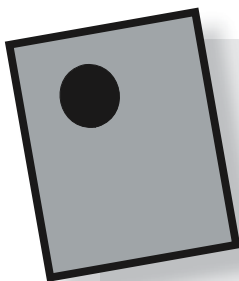
Simples, não é? A generalização para N elétrons seria então:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \varphi_3(3) \dots \varphi_N(N) \quad (13).$$

Infelizmente, tanto a expressão (12) quanto a (13) *estão erradas!* Mas como? Do ponto de vista matemático, a equação (12), que resulta da comparação entre as equações (10) e (11), está absolutamente correta! Do ponto de vista matemático até pode estar, mas essas expressões matemáticas estão descrevendo o comportamento de um *sistema quântico*, o *átomo de hélio*, e isso precisa ser levado em consideração.

Qual o problema, afinal? O problema é que, até prova em contrário, *todos os elétrons do universo são iguais e, portanto, indistinguíveis!* Logo, não há como garantir que o elétron 1 esteja no orbital φ_1 e o elétron 2 no orbital φ_2 : $\varphi_1(1)\varphi_2(2)$. *Igualmente válido* seria dizer que o elétron 2 está no orbital φ_1 e o elétron 1 no orbital φ_2 : $\varphi_1(2) \varphi_2(1)$. Assim, a função de onda aproximada $\Psi(1, 2)$ para o átomo de hélio teria que ser escrita da seguinte maneira:

$$\Psi(1, 2) = (1/\sqrt{2}) [\varphi_1(1) \varphi_2(2) + \varphi_1(2) \varphi_2(1)] \quad (13).$$

**ATIVIDADE****3. Constante de normalização**

De onde surge o fator $(1/\sqrt{2})$ da equação (13)?

RESPOSTA COMENTADA

Vimos que $P_{12} = [\Psi(1, 2)] [\Psi^*(1, 2)] \delta_1 \delta_2$. Como foi explicado no texto, se considerarmos todo o volume do átomo, a probabilidade deve ser igual a 1. Se $\Psi(1, 2)$ for dada pela equação (13), temos de garantir que ela seja normalizada (veja Aula 10), ou seja, que $P_{12} = [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)] [\varphi_1(1)^* \varphi_2(2)^* + \varphi_1(2)^* \varphi_2(1)^*] \delta_1 \delta_2 = 1$. Isso é conseguido introduzindo o fator de normalização $(1/\sqrt{2})$.

A nossa discussão de como construir a função de onda aproximada $\Psi(1, 2, \dots, N)$ a partir dos orbitais $\{\varphi_i\}_{i=1, N}$ se encerra neste ponto, pois, como disse anteriormente, este é um tópico muito avançado e foge aos objetivos deste curso. O exemplo do hélio foi apresentado para que você pelo menos fique ciente de um dos aspectos deste problema.

OS ORBITAIS DOS ÁTOMOS POLIELETRÔNICOS

A partir deste instante e durante toda a discussão que se segue, examinaremos a estrutura de átomos polieletrônicos usando um modelo de partículas independentes. Isso significa dizer que tentaremos entender as *semelhanças e diferenças* entre as propriedades dos átomos a partir do *comportamento individual dos elétrons do átomo*. Por outro lado, como este comportamento individual é descrito pelos orbitais atômicos, isso significa dizer que tentaremos entender as *semelhanças e diferenças* entre as propriedades dos átomos a partir da natureza dos *seus orbitais atômicos*.

Nesse ponto, é também importante mencionar que o modelo de Hartree não é o único MPI para sistemas quânticos que usa a idéia de potencial efetivo. Ele foi o primeiro, e é o mais simples, dentre os modelos propostos, razão pela qual foi utilizado para ilustrar a idéia de potencial efetivo. Entretanto, é o menos acurado. Os resultados que mostraremos ao longo desta aula foram obtidos com um MPI muito mais acurado, conhecido pela sigla GVB (*Generalized Valence-Bond ou Modelo da Ligação de Valência Generalizado*).

Ao resolvermos a ES para o átomo de hidrogênio, obtemos, de uma só vez, os orbitais que descrevem o *estado fundamental*, o de mais baixa energia, e todos os demais, que descrevem os *estados excitados*. Entretanto, quando usamos um modelo de partículas independentes, temos que fazer *cálculos separados* para obter os orbitais que descrevem o comportamento dos elétrons no estado fundamental e em cada um dos estados excitados. Isso pode parecer trabalhoso, mas hoje, com o auxílio de computadores, essa tarefa fica bastante facilitada.

A exemplo da aula passada, não vamos entrar nos detalhes matemáticos de como obter esses orbitais atômicos, mas sim em como usá-los para entender as propriedades dos átomos.

O ÁTOMO DE HÉLIO E ÍONS DE OUTROS ELEMENTOS

Começemos pelo hélio, já que ele representa o sistema polieletrônico mais simples possível. A aplicação do MPI fornece, para o estado fundamental, os orbitais φ_1 e φ_2 . Com esses orbitais, podemos construir a função de onda do estado fundamental, $\Psi_0(1, 2)$, em que o subscrito em Ψ foi incluído para indicar tratar-se do estado de menor energia. Mas como são esses orbitais? Será que eles se parecem com o orbital 1s do átomo de hidrogênio?

Bem, no instante em que consideramos que os dois elétrons do hélio se movem de forma independente, tudo se passa como se cada um deles estivesse se movendo num “átomo de hidrogênio”, só que com carga nuclear $Z=2$. Tudo bem, mas não se esqueça de que sobre cada um deles atua também um potencial efetivo, que não está presente no átomo de hidrogênio. Portanto, em princípio, não há nada que obrigue que os orbitais do estado fundamental do átomo de hélio sejam parecidos com o orbital 1s do átomo de hidrogênio.

Outra pergunta? Quão diferentes são os orbitais φ_1 e φ_2 do átomo de hélio? A resposta a esta pergunta depende do MPI que usarmos para calculá-los. Se usarmos o método mais acurado, *GVB*, obteremos dois orbitais bem *distintos*. Se usarmos um método menos acurado, conhecido pela sigla *HF* (Hartree-Fock) eles serão *exatamente iguais*, mas *diferentes* dos dois orbitais *GVB*. Na **Figura 11.2**, mostramos as distribuições radiais para os orbitais *HF* e *GVB* do estado fundamental do átomo de hélio. Veja que elas são realmente bem diferentes.

! Após as referências, você encontrará esta figura colorida.

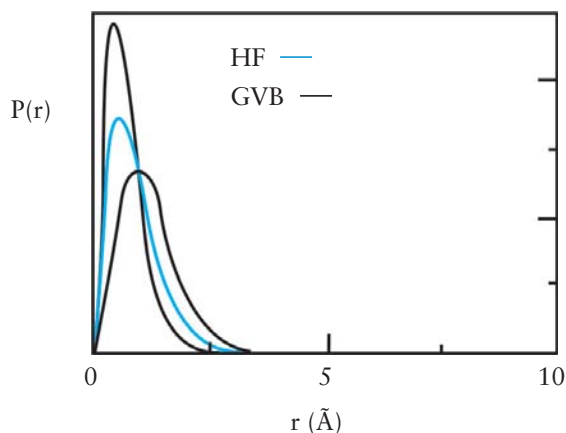


Figura 11.2: Distribuição radial para os orbitais *HF* e *GVB* do átomo de He.

A diferença entre os orbitais *GVB* e *HF* vai influenciar, em muito, no valor da energia do átomo. Entretanto, como nossa intenção é fazer uma *discussão qualitativa*, podemos adotar a descrição mais simplificada, em que os dois orbitais são iguais. Mas lembre-se de que isto é uma aproximação a mais, dentro do modelo de partículas independentes.

O que aconteceria com os orbitais φ_1 e φ_2 se a carga nuclear fosse aumentada? A resposta para essa pergunta pode ser obtida examinando-se outras espécies, com dois elétrons, mas com *maior carga nuclear*. Que espécies seriam essas? Muito simples. Seriam íons dos elementos lítio, berílio, boro, carbono etc. Se tirarmos um elétron do lítio, ficamos com o íon Li^+ , que tem dois elétrons e carga nuclear +3. Se tirarmos 8 elétrons do neônio, criamos o íon Ne^{8+} , que também tem só dois elétrons, mas carga nuclear +10. Na **Figura 11.3**, comparamos as distribuições radiais, dos dois orbitais *GVB* e do orbital *HF*, para o átomo de hélio e os íons de dois elétrons de todos os elementos da primeira fila da tabela periódica com *dois elétrons*.

Da **Figura 11.3**, fica claro que, à medida que a carga nuclear aumenta, os dois orbitais GVB vão ficando cada *vez mais parecidos*, mas *sempre diferentes* do orbital HF. Por outro lado, este resultado justifica, pelo menos para átomos com maior carga nuclear, a aproximação de que os orbitais ϕ_1 e ϕ_2 podem ser considerados iguais.

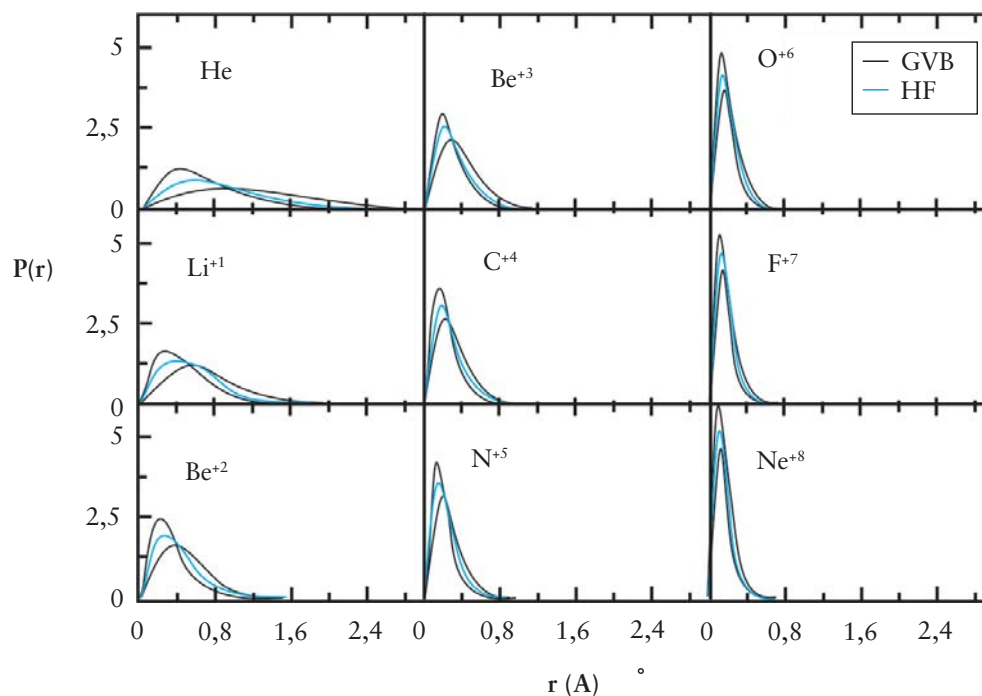


Figura 11.3: Distribuição radial para os orbitais GVB e HF para sistemas atômicos com dois elétrons.

! Após as referências, você encontrará esta figura colorida.

Vamos em frente. No átomo de hidrogênio, podemos identificar o estado onde o elétron se encontra pelos valores dos números quânticos (n, l, m, m_s), está lembrado? Por exemplo, o estado de menor energia do átomo, o estado fundamental, é caracterizado pelos números (1,0,0, $\pm 1/2$). Numa notação mais compacta para o orbital, só fazemos uso dos valores de n e l , $\Psi_{1,0}$, ou ainda, Ψ_{1s} . Podemos simplificar mais ainda a notação, eliminando a letra grega Ψ . Assim, na notação mais compacta possível, dizemos que, no estado fundamental do átomo de hidrogênio, o elétron está no estado 1s.

E, em relação ao átomo de hélio, como fazer? Antes de tudo, lembre-se de que aqueles números quânticos surgiram da resolução exata da ES para o *átomo de hidrogênio*. Para o caso do hélio, e todos os demais átomos, não temos como resolver exatamente a ES. E, mesmo que tivéssemos essa possibilidade, as funções de onda descreveriam

o movimento *coletivo* de todos os elétrons. Portanto, não existiriam números quânticos para especificar o *estado de cada elétron do átomo*, mas sim para especificar *os estados do átomo*.

Entretanto, em um modelo de partículas independentes, supomos que os estados individuais dos elétrons possam ser especificados por meio dos orbitais $\{\varphi_i\}_{i=1,N}$. Mas, como cada um desses orbitais descreve o comportamento *de um único elétron* do átomo, podemos adotar os números quânticos n , l e m para especificar esses estados. Assim, poderíamos dizer que, no estado fundamental do átomo de hélio, e na *aproximação HF*, os dois elétrons estariam no estado $1s$.



Agora atenção! O estado $1s$ do átomo de hélio *nada tem a ver com o estado* $1s$ do átomo de hidrogênio. Só estamos usando a mesma notação. Usando essa notação, os orbitais que descrevem estados de maior energia dos elétrons no átomo de hélio seriam também designados por $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$ etc., exatamente como no átomo de hidrogênio.

O SPIN ENTRA EM CENA

O parágrafo anterior parece contraditório. Por um lado, dissemos que cada orbital descreve o comportamento *de um único elétron*. De outro, dissemos que, na aproximação HF, os dois elétrons estão no *mesmo orbital!* E agora? Bem, este é o preço que pagamos por utilizar o modelo HF. Os dois elétrons teriam os mesmos números quânticos $n=1$, $l=0$ e $m=0$.

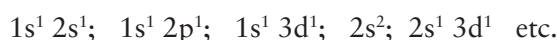
Para solucionar essa contradição, podemos incluir o número quântico de *spin*, que, como já sabemos, não tem como ser obtido da solução, exata ou aproximada, da ES. Como este número só pode adquirir dois valores, $\pm 1/2$, poderíamos dizer que os elétrons ocupam o mesmo orbital, mas que um deles ocupa o estado $(1,0,0, +1/2)$ enquanto o outro ocuparia o estado $(1,0,0, -1/2)$. Qual deles ocupa o estado com spin $+1/2$ ou $-1/2$ não sabemos, pois os elétrons são *indistinguíveis*.

Portanto, quando usamos o modelo HF, necessitamos usar os quatro números quânticos para especificar o estado de cada elétron do átomo. Note que, se estivéssemos utilizando o modelo GVB, não haveria necessidade, neste momento, da introdução do *spin*, uma vez que os elétrons já estariam ocupando estados distintos, φ_1 e φ_2 . Só precisaríamos incluir o *spin* na hora de escrever a função de onda completa, a partir dos orbitais φ_1 e φ_2 .

CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA

Usando esta notação, podemos construir o que se denomina de *configurações eletrônicas* do átomo. Uma configuração eletrônica nada mais é do que uma seqüência de orbitais, dispostos em *ordem crescente de energia*, com um índice superior, indicando quantos elétrons “*ocupam*” cada um dos orbitais. A notação normalmente usada para os orbitais de uma configuração eletrônica é a mais compacta possível, onde só o valor do número quântico n e a letra correspondente ao valor de l são indicados. Como a energia do átomo depende de quantos e quais orbitais estão “ocupados”, a configuração eletrônica serve para indicar diferentes estados do átomo.

Por exemplo, o estado *fundamental do átomo* de hélio tem configuração eletrônica $1s^2$. Ou seja, os dois elétrons ocupam o orbital de mais baixa energia, $1s$. Estados excitados necessariamente terão um ou dois elétrons ocupando orbitais de maior energia. Veja a seguir alguns exemplos de configurações eletrônicas correspondentes a *estados excitados* do átomo de hélio:



Na definição de configuração eletrônica, dissemos que os orbitais devem ser dispostos em *ordem crescente de energia*. Para o átomo de hidrogênio, isto é muito fácil, uma vez que a energia do orbital só depende de n e aumenta com o valor de n . Entretanto, não há nenhuma garantia de que, para átomos polieletrônicos, a energia dos orbitais só dependa de n .

Nos exemplos de configuração eletrônica dados anteriormente, há uma grande chance de que a ordenação esteja correta porque o número quântico n , do segundo orbital, é sempre maior do que o do primeiro orbital da configuração. Entretanto, as configurações eletrônicas $1s^1 2s^1$ e $1s^1 2p^1$ envolvem orbitais com os mesmos valores de n . Os estados do átomo de hélio, correspondentes a essas duas configurações, teriam energias iguais ou diferentes? Se diferentes, qual delas corresponderia ao estado de menor energia? Esta pergunta pode ser reformulada da seguinte maneira: no átomo de hélio, os orbitais $2s$ e $2p$ têm a mesma energia ou energias distintas?

A ORDENAÇÃO DA ENERGIA DOS ORBITAIS ATÔMICOS

Para responder a esta pergunta, poderíamos resolver a ES, para os dois casos, e determinar qual das duas configurações, $1s^1 2s^1$ e $1s^1 2p^1$, corresponde ao estado de menor energia. É importante lembrar que, quando falamos em resolver a ES, estamos nos referindo a soluções aproximadas, usando um MPI.

Perfeito, isso seria uma forma de responder à pergunta formulada na seção anterior. Mas será que não haveria uma maneira de *prever* a ordenação das energias dos orbitais atômicos, sem fazer nenhum tipo de cálculo? A resposta é *sim*. Vejamos como isto pode ser feito. Para isso, vamos fazer uso das curvas de distribuição radial dos orbitais atômicos. Se você não se lembra do significado dessas curvas, consulte a aula passada antes de prosseguir.

Na **Figura 11.4**, reproduzimos as distribuições radiais dos orbitais $1s$, $2s$ e $2p$, do átomo de hidrogênio. Neste ponto, você poderia questionar, com certa razão, o uso desses orbitais na discussão do átomo de hélio, uma vez que os orbitais desse átomo certamente são diferentes daqueles do hidrogênio. É verdade. Entretanto, para sabermos como são esses orbitais para o átomo de hélio, teríamos que resolver a ES para os estados $1s^1 2s^1$ e $1s^1 2p^1$, o que queremos evitar.

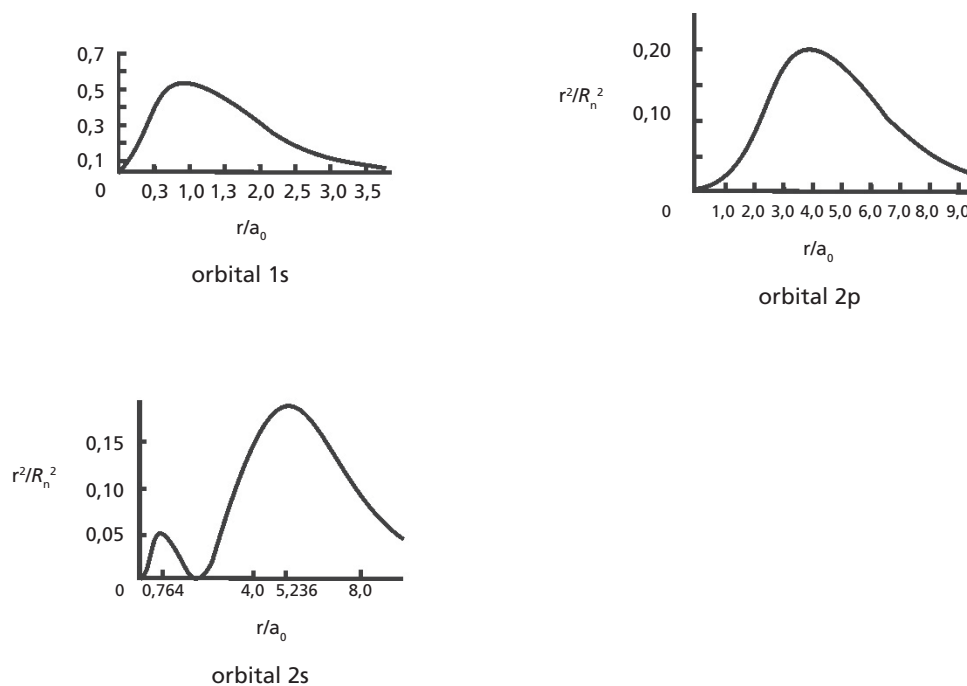


Figura 11.4: Distribuição radial para os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ do átomo de hidrogênio.

Mas eu posso lhe adiantar um resultado. Caso resolvamos a ES, na aproximação HF, para todos os estados possíveis do hélio, vamos achar orbitais atômicos com o mesmo tipo de comportamento dos orbitais do hidrogênio. As posições dos máximos e dos mínimos, bem como os valores das probabilidades nesses pontos, serão certamente diferentes. Entretanto, os perfis dessas distribuições seguem as regras que estabelecemos para os orbitais do átomo de hidrogênio:

- a. para um dado valor do número quântico l , um aumento do valor de n causa um deslocamento do máximo da distribuição para maiores valores de r , e um aumento da probabilidade de o elétron ser encontrado em regiões mais próximas do núcleo;
- b. para um dado valor de n , um aumento do valor de l causa um deslocamento do máximo da distribuição para menores valores de r , e uma diminuição da probabilidade de o elétron ser encontrado em regiões mais próximas do núcleo.

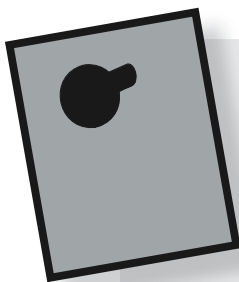
Voltemos à **Figura 11.4** e às configurações $1s^1 2s^1$ e $1s^1 2p^1$. Nas duas configurações, temos um dos elétrons no orbital $1s$. Esse elétron está fortemente atraído pelo núcleo, o que estabiliza a energia do orbital $1s$. Porém, enquanto na primeira configuração o outro elétron ocupa o orbital $2s$, na segunda, este elétron ocupa o orbital $2p$. Comparando as distribuições radiais dos orbitais $2s$ e $2p$, não é difícil perceber que, embora o máximo da distribuição do orbital $2s$ esteja a uma distância um pouco maior do que para o orbital $2p$ (e isso é também verdade para os orbitais do He), no orbital $2s$ o elétron tem uma probabilidade de se aproximar de *regiões próximas ao núcleo*, enquanto para o elétron no orbital $2p$ esta probabilidade é nula. Em consequência disso, na média, o elétron em um orbital $2s$ será mais fortemente atraído pelo núcleo do que o elétron em um orbital $2p$.

Maior atração nuclear significa, como já vimos, maior estabilidade. Portanto, a energia do elétron num orbital $2s$ será menor do que no orbital $2p$, e a configuração $1s^1 2s^1$ corresponderá a um estado de menor energia do átomo de hélio do que o da configuração $1s^1 2p^1$. Seguindo esta linha de raciocínio, e com base nas distribuições radiais mostradas

na aula passada, podemos chegar à seguinte ordenação para a energia dos orbitais do átomo de hélio:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p...$$

Fica evidente que, para átomos com mais de um elétron, a energia dos orbitais passa também a depender do número quântico l .



ATIVIDADE

4. Ordenação de energia dos orbitais atômicos

A partir da análise das distribuições radiais para os orbitais 3d e 4s (Aula 10), ordene esses orbitais em ordem crescente de energia.

RESPOSTA COMENTADA

Um elétron no orbital 4s pode ser encontrado em regiões próximas ao núcleo, o que não ocorre com um elétron no orbital 3d. Por isso, um elétron no orbital 4s deve ser mais fortemente atraído pelo núcleo do que um elétron no orbital 3d. Logo, a ordenação de energia seria $4s < 3d$.

CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA PARA ATÓMOS COM MAIS DE DOIS ELÉTRONS

Vamos prosseguir nossa discussão sobre átomos polieletrônicos, seguindo a mesma linha de raciocínio empregada para o átomo de hélio e íons de dois elétrons. Isso implica dizer que estaremos fazendo uso de um modelo de partículas independentes, em particular, o modelo HF. Além disso, vamos levar em conta o fato de que as distribuições radiais dos orbitais de átomos polieletrônicos são similares àquelas do átomo de hidrogênio. Com esta informação, podemos imediatamente estender a regra de ordenação das energias dos orbitais do hélio para todos os demais elementos:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p...$$

A partir dessa ordenação, poderemos construir as configurações eletrônicas dos diferentes átomos.

Neste ponto, é importante recordar que, para um dado valor do número quântico l , existem $(2l+1)$ orbitais, correspondentes aos $(2l+1)$ valores do número quântico m . Porém, quando escrevemos as configurações eletrônicas, esses diferentes orbitais não são discriminados. Por exemplo, para $n = 2$ e $l = 1$, teríamos os orbitais $2p_{-1}$, $2p_0$ e $2p_{+1}$ (ou $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$), mas na configuração eletrônica usamos a notação $2p$ para representar esses três orbitais. Da mesma forma, usamos a notação nd para representar cinco orbitais do tipo d , e nf para representar sete orbitais do tipo f .

Para o átomo de lítio, com três elétrons, a solução aproximada da ES nos forneceria três orbitais, φ_1 , φ_2 e φ_3 , e as respectivas energias, ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 . Entretanto, como decidimos usar o modelo HF, *pelo menos dois desses orbitais* seriam iguais, assim como as suas energias. E, para o estado fundamental do átomo, os orbitais seriam todos do tipo $1s$, que é sempre o orbital de menor energia. A configuração eletrônica associada a este estado seria então $1s^3$? E que números quânticos usaríamos para especificar o estado de cada elétron? Poderíamos usar $(1,0,0, +1/2)$ para um deles e $(1,0,0, -1/2)$ para outro. Mas, para o elétron restante, teríamos de forçosamente usar um dos dois conjuntos anteriores porque o número quântico de *spin* só pode ser igual a $\pm 1/2$! Porém, isso nos remeteria ao problema inicial, que é o de *ter dois elétrons em um mesmo estado*.

Não temos mais como escapar desta pergunta, que, na verdade, decorre de estarmos usando um modelo de partícula independente: *dois elétrons podem ou não ocupar o mesmo estado em um átomo?*

Este problema foi examinado por Pauli, em 1925, antes mesmo de Schroedinger ter inventado a sua equação. O contexto era um pouco diferente, porque todos ainda pensavam em termos do modelo atômico de Bohr, com suas órbitas e trajetória. Mas, na verdade, o problema era o mesmo, ou seja, o de como distribuir os elétrons nas órbitas. Quantos elétrons poderiam ocupar uma mesma órbita?

Na tentativa de explicar o espectro dos metais alcalinos e o efeito Zeeman no espectro desses metais, Pauli sugeriu a introdução do número quântico de *spin*, que só poderia ter os valores de $\pm 1/2$. Entretanto, Pauli percebeu que, com a introdução deste novo número, ele poderia também explicar a periodicidade dos elementos químicos, desde que o seguinte

princípio fosse obedecido: “Em um átomo não podem existir dois elétrons com os quatro números quânticos (n , l , m e m_l) iguais”.



Este princípio passou para a história como *princípio da exclusão de Pauli*. Mas atenção! Ele não demonstrou este princípio; e, caso pudéssemos resolver a ES exatamente para qualquer átomo, ele seria totalmente desnecessário. Isso porque não mais existiriam estados individuais dos elétrons e números quânticos para cada elétron.

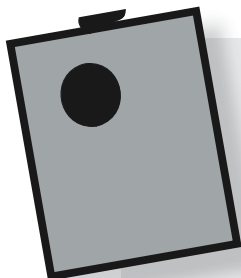
Entretanto, ao adotarmos o modelo de partículas independentes, incorporamos a idéia de que o estado de cada elétron do átomo pode ser especificado por quatro números quânticos. Portanto, de acordo com o princípio da exclusão de Pauli, num átomo qualquer, *não podemos ter dois elétrons no mesmo estado*.

Voltemos então ao problema da configuração eletrônica do estado fundamental do lítio. De acordo com o princípio de Pauli, a configuração $1s^3$ está eliminada. O terceiro elétron terá de ocupar um orbital com $n = 2$, e as possibilidades seriam: $1s^2 2s^1$ ou $1s^2 2p^1$. Da nossa discussão anterior, baseada nas distribuições radiais, sabemos que o orbital $2s$ tem energia menor do que o $2p$. Portanto, a configuração eletrônica associada ao *estado fundamental* é $1s^2 2s^1$, enquanto a configuração $1s^2 2p^1$ corresponde a um *estado excitado*.

O princípio de Pauli nos obrigou, portanto, a colocar um dos elétrons do átomo de lítio num orbital com $n = 2$. Que implicações isso teria para as propriedades do átomo? Compare as distribuições radiais para os orbitais $1s$ e $2s$ e pense um pouco. Ao colocarmos um elétron no orbital $2s$, estamos ampliando consideravelmente a região em torno do núcleo que este elétron pode ocupar. Em outras palavras, estamos *aumentando o volume do átomo*. Além disso, o fato de um dos elétrons poder estar, em média, mais afastado do núcleo e, portanto, menos atraído por ele, facilita a sua retirada do átomo. Ou seja, estamos *diminuindo o potencial de ionização do átomo*.

Acho que você está começando a perceber a profunda influência que esse princípio tem na definição das propriedades dos átomos. Mas, na verdade, o que esse princípio define é a maneira de como distribuir os elétrons nos orbitais atômicos, e assim gerar as configurações eletrônicas.

Portanto, as propriedades dos átomos devem ser uma consequência direta da forma como os seus elétrons estão distribuídos em torno do núcleo, ou seja, devem ser um reflexo da sua configuração eletrônica. Vejamos se isso é verdade.



ATIVIDADE

5. Configuração eletrônica associada ao estado fundamental

Qual seria a configuração eletrônica do estado fundamental do átomo de berílio ($Z=4$)? Forneça também os números quânticos que definem o estado de cada elétron do átomo.

RESPOSTA COMENTADA

A configuração é $1s^2 2s^2$. No orbital $1s$, um elétron tem número quântico $(1,0,0, +1/2)$ e o outro, $(1,0,0 -1/2)$. Já no orbital $2s$, os elétrons têm números quânticos $(2,0,0, +1/2)$ e $(2,0,0, -1/2)$.



ATIVIDADE

6. Configuração eletrônica associada a estados excitados

Escreva três configurações eletrônicas para o átomo de Be, que corresponderiam a estados excitados do átomo, e forneça os números quânticos de cada elétron nos vários estados excitados.

RESPOSTA COMENTADA

Primeira configuração: $1s^2 2s^1 2p^1$. Os números quânticos dos elétrons $1s$ forma dados na atividade anterior. Os do elétron $2s$ podem ser tanto $(2,0,0, +1/2)$ quanto $(2,0,0, -1/2)$. O elétron no orbital $2p$ pode ter os seguintes conjuntos de números quânticos: $(2,1,0, +1/2)$, $(2,1,0, -1/2)$, $(2,1,-1, +1/2)$, $(2,1,-1, -1/2)$, $(2,1,1, +1/2)$ e $(2,1,1, -1/2)$. Segunda configuração: $1s^2 2p^2$. Os elétrons $1s$ teriam os mesmos números quânticos da configuração anterior. Os elétrons $2p$ poderiam ter qualquer dos seis conjuntos de números quânticos anteriores, desde que diferentes. Terceira configuração: $1s^2 2s^1 3d^1$. O elétron no orbital $3d$, poderá ter qualquer um dos seguintes conjuntos de números quânticos: $(3,2,-2,+1/2)$, $(3,2,-2,-1/2)$, $(3,2,-1,+1/2)$, $(3,2,-1,-1/2)$, $(3,2,0,+1/2)$, $(3,2,0,-1/2)$, $(3,2,1,+1/2)$, $(3,2,1,-1/2)$, $(3,2,2,+1/2)$ e $(3,2,2,-1/2)$.

A ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS ÁTOMOS E A TABELA PERIÓDICA

A tabela periódica é um dos grandes marcos da Química. Embora tenha sido construída de forma empírica, foi a primeira tentativa de se organizar, de maneira sistemática, os elementos de acordo com as suas propriedades químicas. Na próxima aula, examinaremos a tabela em detalhe.

No início desta aula, eu comentei que não deveríamos desanimar pelo fato de só podermos obter solução exata da ES para o átomo de hidrogênio. Talvez pudéssemos achar *soluções aproximadas, mas que contivessem informações suficientes para nos permitir entender o comportamento dos átomos e fazer previsões quanto às suas propriedades.*

Creio que estamos bem próximos desse objetivo. Se, através das configurações eletrônicas, oriundas das soluções aproximadas da ES, formos capazes de entender a estrutura da tabela periódica, teremos dado um grande passo para atingir o nosso objetivo. Vamos tentar.

Antes de prosseguirmos, seria importante lembrar que podemos obter, a partir da resolução aproximada da ES, informações sobre a estrutura eletrônica do estado fundamental dos átomos, bem como dos vários possíveis estados excitados. Porém, para estabelecermos alguma

relação com a estrutura da tabela periódica, só precisamos nos preocupar com a *configuração eletrônica do estado fundamental* dos átomos.

Algumas das características mais marcantes da tabela periódica são as seguintes:

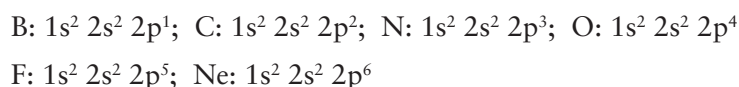
- a tabela contém períodos (filas) com 2, 8, 8, 18, 18, 32 e 32 elementos;
- elementos em uma mesma coluna da tabela (mesmo grupo) possuem propriedades químicas e espectroscópicas similares.

Veamos se é possível entender essas características a partir das configurações eletrônicas do estado fundamental.

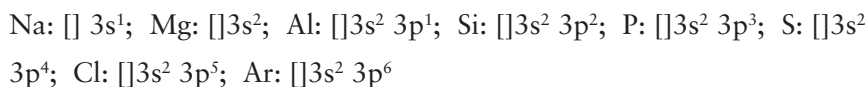
Até o momento, estabelecemos configurações eletrônicas para o estado fundamental dos seguintes elementos:

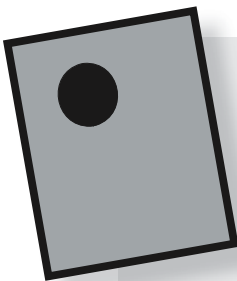


A partir do elemento boro (B), pelo princípio da exclusão de Pauli, teremos que começar a colocar elétrons nos orbitais do tipo *p*, mais especificamente, nos orbitais 2*p*. Quantos elétrons poderíamos colocar nesses orbitais? No máximo *seis* elétrons, *dois* em cada um dos *três* orbitais 2*p* do átomo do elemento químico. Assim procedendo, teríamos, para os átomos dos elementos boro (B), carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O), flúor (F) e neônio (Ne):



A partir do neônio, teremos que passar a ocupar os orbitais com $n = 3$, pois já esgotamos todos os estados com $n = 1$ e 2 . O próximo elemento na tabela periódica seria o átomo de sódio (Na), cuja configuração eletrônica do estado fundamental é Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Para economizar espaço, vou introduzir uma notação simplificada, Na: $[\text{Ne}] 3s^1$. O símbolo $[\text{Ne}]$ representa todos os orbitais, de menor energia, que já estão com a sua *ocupação máxima*. Usando esta notação podemos continuar a gerar todas as configurações eletrônicas que fazem uso dos orbitais com $n = 3$:



**ATIVIDADE****7. Identificando um elemento pela sua configuração eletrônica**

Identifique os elementos cujas configurações foram dadas acima.

RESPOSTA COMENTADA

Na: sódio; Mg: magnésio; Al: alumínio; Si: silício; P: fósforo;
S: enxofre; Cl: cloro; Ar: argônio.

Vamos agora agrupar esses elementos, colocando numa mesma linha aqueles que possuem orbitais preenchidos com o maior valor de n . O resultado dessa operação é mostrado na tabela a seguir, na qual, para economizar espaço, o símbolo [] foi eliminado.

Tabela 11.1: Elementos químicos organizados segundo as configurações eletrônicas

	H							He
$n = 1$	$1s^1$							$1s^2$
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$n = 2$	$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$n = 3$	$3s^1$	$3s^2$	$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$

Esse resultado é de uma extrema beleza. Na primeira linha (período?) da tabela, temos *dois elementos*. Nas duas seguintes, *oito elementos cada*, tal qual na tabela periódica! E mais! Os elementos que sabidamente têm propriedades químicas e/ou espectroscópicas similares, *aparecem um abaixo do outro na tabela!*

O que aconteceria se continuássemos com esse procedimento? Os próximos orbitais a serem preenchidos seriam os cinco orbitais 3d (10 elétrons), o orbital 4s (2 elétrons) e os três orbitais 4p (6 elétrons). Portanto, nessa linha da tabela poderíamos colocar 18 *novos elementos*, *novamente de acordo com tabela periódica*. Repare que não poderíamos começar a preencher os orbitais 4d porque os elétrons nesses orbitais teriam energia maior do que no orbital 5s. E também não poderíamos ainda usar os orbitais com $n = 5$, porque nessa linha da tabela o valor máximo de n é $n = 4$.

Não é difícil perceber que a situação se repete para a linha seguinte da nossa tabela. Na linha com $n = 5$, os orbitais a serem preenchidos seriam agora 5s (2 elétrons), 4d (10 elétrons) e 4p (6 elétrons), novamente perfazendo 18 *novos elementos no período*. Os orbitais 5d e 4f não poderiam ainda ser preenchidos, porque todos têm energia maior do que a do orbital 6s.

Na linha com $n = 6$, os seguintes orbitais poderiam ser preenchidos: 6s (2 elétrons), 5d (10 elétrons), 4f (14 elétrons) e 6p (6 elétrons), num total de 32 *novos elementos*. Finalmente, na linha com $n = 7$, os orbitais a serem preenchidos seriam agora o 7s, 6d, 5f e 7p, totalizando novamente 32 *elementos*. Incrível, não é? Montamos a tabela periódica somente a partir das configurações eletrônicas, ou seja, a partir da solução da ES para os átomos dos elementos.

Na próxima aula, discutiremos, em maior detalhe, a relação entre estrutura eletrônica e propriedade dos elementos.

CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS E ESTADOS ELETRÔNICOS DE ÁTOMOS

Para encerrar esta aula, vamos falar sobre configurações eletrônicas e estados eletrônicos. Não sei se você percebeu, mas durante toda a nossa discussão anterior procurei evitar que o conceito de *configuração eletrônica* fosse confundido com o de *estado eletrônico do átomo*. Em várias ocasiões, eu me referi a uma configuração como estando associada (ou correspondendo) a um determinado estado eletrônico do átomo. Por que razão? Ao tentar fazer a Atividade 6, talvez você tenha percebido que há uma diferença entre configuração eletrônica e estado eletrônico. Mas, se esta diferença lhe escapou, não importa. Vamos tratar de clarificá-la nessa seção.

Nas seções anteriores, vimos como construir as configurações eletrônicas a partir do conhecimento da energia dos orbitais, levando em consideração o princípio de Pauli. Quando todos os orbitais estão duplamente ocupados, uma configuração eletrônica dá origem a um único estado eletrônico. No entanto, isso não é verdade quando os orbitais não estão com sua ocupação máxima. Vejamos por quê.

A configuração do estado fundamental do átomo de hidrogênio é $1s^1$. Entretanto, o *estado do elétron* pode ser descrito por dois conjuntos diferentes dos quatro números quânticos: $(1,0,0, +1/2)$ ou $(1,0,0, -1/2)$. Na ausência de um campo magnético externo, esses dois estados são degenerados, e tanto faz usar um ou outro dos conjuntos de números quânticos para caracterizar o *estado fundamental do átomo*. Neste caso, podemos dizer que a *configuração eletrônica define o estado eletrônico do átomo*.

O mesmo acontece para o átomo de hélio no seu estado fundamental. A configuração do estado fundamental, $1s^2$, define o estado do átomo porque, se a um dos elétrons atribuímos os números quânticos $(1,0,0, +1/2)$, ao outro necessariamente teremos que atribuir o conjunto $(1,0,0, -1/2)$. Entretanto, para a configuração eletrônica $1s^1 2s^1$, por exemplo, isso não é mais verdade. Se atribuímos a um dos elétrons os números quânticos $(1,0,0, +1/2)$, o elétron no orbital $2s$ poderá ser descrito por dois conjuntos distintos dos quatro números quânticos: $(2,0,0,+1/2)$ e $(2,0,0, -1/2)$. Portanto, essa configuração eletrônica define mais de um estado eletrônico possível para o átomo de hélio. O mesmo acontece para a configuração eletrônica $1s^1 2p^1$.

Vejamos agora o caso do átomo de carbono, cuja configuração eletrônica associada ao estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. A exemplo do caso do hélio, não há problema com os orbitais que estão duplamente ocupados. Se isso não estiver claro para você, releia os parágrafos anteriores. Entretanto, para os elétrons nos orbitais $2p$ há várias possibilidades de escolha dos quatro números quânticos. Mas espere aí! Ele não está também duplamente ocupado? Não necessariamente. Lembre-se de que, na configuração eletrônica, usamos a notação $2p$ para representar os *três orbitais* $2p$. Portanto, na configuração eletrônica acima, $2p^2$ significa que temos dois elétrons ocupando quaisquer dos três orbitais $2p$, inclusive o mesmo.

Quando os orbitais definidos por um determinado valor de l não estiverem todos ocupados, dizemos que a configuração eletrônica apresenta *camada aberta*. Nestes casos, teremos sempre mais de uma maneira de dispor os elétrons nos orbitais da camada aberta. No caso do carbono, temos uma camada aberta porque nos *três orbitais* $2p$ só temos *dois* elétrons, embora eles comportem até *seis* elétrons. De quantas maneiras distintas poderíamos dispor os dois elétrons nos três orbitais $2p$?

Para responder a essa pergunta, temos de determinar as maneiras distintas de escolher os quatro números quânticos dos elétrons nos orbitais 2p *sem violar o princípio da exclusão de Pauli*. Lembre-se de que 2p significa $n=2$, $l=1$ e $m_l = -1, 0, +1$. Além disso, para cada conjunto possível desses três números, podemos definir dois estados possíveis para cada elétron, correspondentes aos valores $m_s = \pm 1/2$.

Na **Tabela 11.2**, estão listados todos os possíveis estados que não violam o princípio de Pauli, para os dois elétrons nos orbitais 2p. Antes que você consulte a tabela, deixe-me explicar a notação usada. Como os dois elétrons ocupam orbitais 2p, eles já têm necessariamente os números quânticos $n (=2)$ e $l (=1)$ iguais. Portanto, os possíveis estados poderiam ser assim representados: $(2,1, m_l, m_s)$. Para não ficar repetindo os dois primeiros números, que serão iguais para qualquer estado dos elétrons 2p, vou usar somente os dois últimos, que serão aqueles que realmente distinguirão os estados possíveis: (m_l, m_s) . Mas, como $m_s = \pm 1/2$, para poupar espaço na tabela, seu valor será representado somente pelo sinal (+ ou -) como índice superior do valor de m_l . Vejamos um exemplo:

elétron 1: $(2,1,0,-1/2)$ ou $(0, -1/2)$ ou (0^-)
 elétron 2: $(2,1,1,+1/2)$ ou $(1, +1/2)$ ou (1^+)

Com essa notação simplificada, podemos representar o estado do átomo onde o elétron 1 tem os números quânticos $(2,1,0,-1/2)$ e o elétron 2 os números quânticos $(2,1,1,+1/2)$ da seguinte maneira: $(0^-, 1^+)$. Essa é a notação empregada na tabela.



ATIVIDADE

8. Entendendo a notação simplificada

Na notação simplificada $(0^-, 1^+)$ e $(1^+, 0^-)$ representam o mesmo estado ou estados distintos? Por quê?

RESPOSTA COMENTADA

$(0^-, 1^+)$ e $(1^+, 0^-)$ representam o mesmo estado. Não importa a ordem em que os elétrons aparecem na representação do estado, já que eles são indistinguíveis.

Mais uma coisa, antes que você consulte a tabela. Os números quânticos m_l e m_s são definidos para cada elétron do átomo. Seria possível definir algo equivalente para o átomo como um todo?

Dados os valores de m_l e m_s de cada um dos elétrons da camada aberta, podemos combiná-los de forma a obter os números quânticos equivalentes para o átomo: M_L e M_S . Como estamos usando um MPI, em princípio, os valores de M_L e M_S podem ser obtidos a partir da combinação de todos os valores possíveis de m_l e m_s de cada elétron na camada aberta.

Por exemplo, no caso do carbono, temos:

$$\begin{aligned} (m_l)_1 &= -1, 0, +1 & \text{e} & (m_l)_2 = -1, 0, +1 \\ (m_s)_1 &= -1/2, +1/2 & \text{e} & (m_s)_2 = -1/2, +1/2 \end{aligned}$$

Combinando todos os possíveis valores de $(m_l)_1$ com todos de $(m_l)_2$, obtemos:

$$M_L = -2, -1, 0, +1, +2$$

Fazendo o mesmo para $(m_s)_1$ e $(m_s)_2$, obtemos:

$$M_S = -1, 0, +1$$

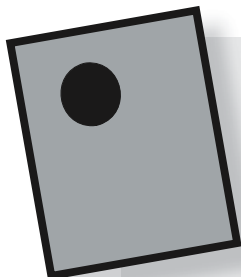
Entretanto, nem todas as combinações dos (m_l) e dos (m_s) serão possíveis por causa do princípio da exclusão.

Bem, agora você pode consultar a **Tabela 11.2**. Nela estão listados todos os estados possíveis do átomo que não violam o princípio de Pauli, grupados pelos valores de M_L e M_S . São quinze os possíveis estados e todos oriundos da configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Creio que agora está claro para você que a configuração eletrônica, a não ser nos casos em que todos os orbitais estão duplamente ocupados, não define o estado do átomo.

Tabela 11.2: Possíveis estados eletrônicos do átomo de carbono, associados à configuração $[] 2p^2$

$M_S = \sum m_s$ $M_L = \sum m_l$	1	0	-1
+2		(1+,1+)	
+1	(1+,0+)	(1+,0+), (1-,0+)	(1-,0+)
0	(1+,-1+)	(1+,-1+), (1-,-1+) (0+,0)	(1-,-1+)
-1	(-1+,0+)	(-1+,0+), (-1-,0+)	(-1-,0+)
-2		(-1+,-1)	

A próxima pergunta seria obviamente: qual desses estados é o de menor energia?



ATIVIDADE

9. Cálculo dos números quânticos M_L e M_S

Por que, para o cálculo de M_L e M_S , só precisamos levar em consideração os elétrons da camada aberta?

RESPOSTA COMENTADA

Nas camadas completamente ocupadas, para cada elétron com $m_s = +1/2$, teremos, necessariamente, um outro com $m_s = -1/2$. Analogamente, teremos sempre elétrons com valores simétricos de m_l ($+1, -1$; $+2, -2$, etc.). Assim sendo, os elétrons em camadas ocupadas não contribuem para o valor de M_S e de M_L .

MOMENTOS ANGULAR E DE SPIN DE ÁTOMOS POLIELETRÔNICOS

Para responder à pergunta anterior, poderíamos resolver a ES, para cada um dos quinze estados, e determinar o de menor energia. Isso é possível, mas pouco prático. Talvez haja uma maneira de determinar qual deles é o estado fundamental, sem fazer conta nenhuma, e depois resolver a ES, somente para este estado, para determinar a sua energia.

Existe sim uma maneira, que é baseada na determinação do momento angular e de *spin* do átomo. A solução da ES para o átomo de hidrogênio nos revelou que não só a energia do átomo é quantizada como também o momento angular. Além disso, como o número quântico de *spin* só pode variar discretamente, o momento angular de *spin* (cuja origem, lembre-se, desconhecemos) também é quantizado. Mas isso para somente um elétron. O que poderíamos dizer para um átomo polieletrônico?

A teoria do momento angular de átomos polieletrônicos é de uma extrema beleza, mas infelizmente foge ao escopo do nosso curso. Assim sendo, não vou poder entrar em detalhes, mas vou lhe dar uma idéia de como essa teoria poderia nos auxiliar a descobrir, entre os quinze estados da Tabela 11.2, qual o de menor energia.

No modelo de partículas independentes, cada elétron possui seu momento angular próprio, definido pelo valor do número quântico l , e igual a $\sqrt{l(l+1)}\hbar$, onde $\hbar = h/2\pi$ (ver Aula 10). E, para um dado valor de l , os valores de m_l podem variar entre $-l$ e $+l$ ($-l \leq m_l \leq +l$), em intervalos de uma unidade. Esses resultados foram obtidos da *solução exata* da ES para o átomo de hidrogênio (Aula 10). Porém, pode-se mostrar que esse tipo de relação, entre l e m_l , é sempre válido entre números quânticos relacionados com momento angular.

O momento angular definido pelo número quântico l é também chamado de momento angular “orbital”, para diferenciá-lo do momento de *spin*. Entretanto, eu estou propositadamente evitando usar o termo orbital, para ajudá-lo a não mais associar momento angular em mecânica quântica a algum tipo de movimento de rotação do elétron.

Bem, não sabemos qual a origem do *spin*, mas sabemos que se trata de uma fonte adicional de momento angular. Por analogia com o momento angular “orbital”, podemos então dizer que o momento de *spin* para um elétron vale $\sqrt{s(s+1)}\hbar$, onde s é o número quântico de *spin*. Qual o valor de s ? Como $m_s = \pm 1/2$ e $-s \leq m_s \leq +s$, o número quântico s , para o *spin* de um elétron, só pode valer $1/2$.

Muito bem, já sabemos os possíveis valores de l , m_l , s e m_s para um elétron. A pergunta agora é a seguinte: a partir do conhecimento do valor do momento angular e de *spin* de cada um dos elétrons, poderíamos determinar os possíveis valores do momento angular (L) e de *spin* (S) do átomo? A resposta é sim, mas você vai ter que acreditar em mim, pois, como disse anteriormente, não vou poder entrar nos detalhes de como os resultados a seguir foram obtidos.

Vamos lá. Suponhamos k elétrons em orbitais não duplamente ocupados, sendo l_k e s_k o momento angular e de *spin* do elétron k . Os possíveis valores do *spin* total do átomo (S) são:

$$S = \sum s_k, (\sum s_k) - 1, (\sum s_k) - 2, (\sum s_k) - 3... \quad \text{ou, como } s = 1/2$$

$$S = k/2, (k/2) - 1, (k/2) - 2, (k/2) - 3..., 0 \quad \text{se } k \text{ for número par e}$$

$$S = k/2, (k/2) - 1, (k/2) - 2, (k/2) - 3..., 1/2 \quad \text{se } k \text{ for ímpar.}$$

Os possíveis valores do momento angular L são um pouco mais complicados de serem obtidos, já que l_k pode ter muitos diferentes valores:

$$L = \sum l_k, (\sum l_k) - 1, (\sum l_k) - 2, (\sum l_k) - 3 \dots$$

Qual o limite inferior para o valor de L ? *Primeira regra:* se todos os l_k forem iguais, o menor valor será $L = 0$. *Segunda regra:* se existir um l_k maior que os demais (l_{max}), então o menor valor será $L = (l_{max}) - \sum_{k \neq max} l_k$, sujeito a condição de $L \geq 0$.

Vejamos um exemplo para ajudar a compreensão dessas regras. Suponhamos três elétrons do tipo p . Neste caso $l_1 = l_2 = l_3 = 1$, e a primeira regra se aplica. Assim, os possíveis valores do momento angular para três elétrons do tipo p seriam:

$$L = 3, 2, 1, 0.$$

Analogamente ao caso monoelétrônico, para cada valor de L , podemos ter $(2L+1)$ valores de M_L ($-L \leq M_L \leq +L$).

Já os possíveis valores de *spin* do átomo seriam:

$$S = 3/2, 1/2,$$

e, para cada valor possível de S , teremos $(2S+1)$ valores para M_s ($-S \leq M_s \leq +S$).

Outro exemplo. Suponhamos agora dois elétrons do tipo p e um elétron do tipo f , em camadas abertas. Agora temos $l_1 = l_2 = 1$ e $l_3 = 3$, e a segunda regra se aplica. Para essa configuração, os possíveis valores do momento angular do átomo seriam:

$$L = 5, 4, 3, 2, 1,$$

e os possíveis valores de *spin* do átomo seriam:

$$S = 3/2, 1/2 .$$

Agora muita atenção. Ao ilustrar as regras, não nos preocupamos com o princípio da exclusão de Pauli. Se, no primeiro exemplo, os três elétrons do tipo p tiverem o mesmo número quântico n , eles não poderão ter os mesmos valores dos números quânticos m_l e m_s . A mesma observação se aplica aos dois elétrons do tipo p , no segundo exemplo. Elétrons com o mesmo valor de n e de l são chamados de equivalentes. Portanto, para elétrons equivalentes, devemos ter o cuidado adicional de excluir as combinações que violariam o princípio da exclusão.

Na **Tabela 11.2**, as células vazias correspondem aos estados que violam o princípio da exclusão. Naquele exemplo, estávamos examinando o átomo de carbono, com configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Os dois elétrons p têm o mesmo valor de n ($n = 2$) e de l ($l = 1$). Portanto, os estados possíveis do átomo são aqueles para os quais os dois elétrons p têm valores diferentes de m_l ou de m_s . Se você examinar com cuidado a **Tabela 11.2**, irá verificar que são exatamente esses os estados presentes. Por exemplo, não existe o estado $(1^+, 1^+)$, que corresponderia a $M_L = 2$ e $M_S = 1$. Tente identificar outros estados ausentes.

Para os átomos mais leves ($Z \approx 40$), podemos também definir *um momento angular total do átomo*, cujos possíveis valores são dados por:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, L + S - 3 \dots | L - S|$$

Por exemplo, para $L = 1$ e $S = 3/2$, os possíveis valores *do momento angular total* serão: $J = 5/2, 3/2$ e $1/2$. E, como J é também um momento angular, para cada valor possível de J , teremos $(2J+1)$ valores de M_J :

$$-J \leq M_J \leq +J.$$

Cada conjunto de valores de L , S e J definem um *estado possível do átomo*. Podemos então caracterizar o estado de um átomo pelo valor da energia do estado ou pelos valores de L , S e J .

Podemos, finalmente, representar o *estado do átomo* através de um símbolo, também chamado de *termo espectroscópico*, que indica diretamente os valores de L , S e J para o estado:

$$^{2S+1}L_J$$

Existe também uma notação espectroscópica para átomos polieletrônicos, para representar o valor de L , a exemplo do caso monoelétrônico:

$$\begin{array}{cccccc} L = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \dots \\ & S & P & D & F & G & H \end{array}$$

Assim, um estado com $L = 1$ é um estado do tipo P. Se $L = 3$, o estado é do tipo F.

Podemos também definir a *multiplicidade do estado do átomo* pelo valor de $2S + 1$, onde S é o valor do *spin* total:

2S+1	1	2	3	4	5	6	...
	singleto	dublete	tripleto	quarteto	quinteto	sexteto	

Portanto, se tivermos um estado com $L = 1$ e $S = 1$, ele será representado pelo símbolo 3P (leia-se: tripleto p).

Finalmente, estamos aptos a responder à pergunta formulada no final da última seção: qual dos quinze estados resultantes da configuração $[\text{Ar}] 3d^2$ é o de menor energia.

REGRAS DE HUND

Os termos espectroscópicos oriundos de uma determinada configuração eletrônica correspondem a estados possíveis do átomo, associados àquela configuração eletrônica. A vantagem de se obterem esses termos, que representam os possíveis estados do átomo, é que podemos ordená-los em ordem crescente de energia, sem fazer conta alguma.

Isso pode ser feito através das regras de Hund, que apresentaremos sem nenhuma demonstração:

- dentre todos os termos oriundos de uma configuração eletrônica, o de *menor energia* é aquele de *maior multiplicidade* ($2S+1$);
- entre dois termos de *mesma multiplicidade*, o de *menor energia* é o que tem *maior momento angular* (L);
- entre dois termos de mesma multiplicidade e momento angular, o de menor energia será:
 - aquele com *menor valor de J*, caso o número de elétrons da camada aberta seja *menor do que a metade* do número total de elétrons que a camada comporta;
 - aquele com *maior valor de J*, caso o número de elétrons da camada aberta seja *maior do que a metade* do número total de elétrons que a camada comporta.

Os termos espectroscópicos para a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$ são: 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 e 1S_0 . A primeira regra de Hund nos diz que os termos 3P_2 , 3P_1 , e 3P_0 terão menor energia do que os demais.

A segunda regra de Hund não nos permite identificar ainda qual dos três termos 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 é o de menor energia, porquanto todos têm a mesma multiplicidade (3) e o mesmo valor de momento angular ($L=1$). Entretanto, a aplicação da terceira regra nos permite ordenar todos os termos em ordem crescente de energia:

$${}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1D_2 < {}^1S_0$$

Tudo ótimo, mas você deve estar estranhando uma coisa. Quando construímos a **Tabela 11.2**, achamos quinze possíveis estados, mas somente seis termos espectroscópicos. Por que razão?

Você se lembra de quando analisamos o espectro do átomo de hidrogênio? Examinando a transição eletrônica entre os estados $1s$ e $2p$, observamos uma frequência em *baixa resolução*. Entretanto, quando observamos essa mesma transição na presença de um campo magnético externo e constante, passamos a ver três frequências no espectro em *baixa resolução*. A explicação para isso tinha a ver com o fato de que, na *ausência do campo externo*, os três estados $2p$ ($2p_{-1}$, $2p_0$ e $2p_{+1}$) são *degenerados*, mas na *presença do campo* a energia passa a depender também do valor de m_l , que é diferente para os três estados.

Pode ser que estejamos em uma situação idêntica. Veja só. Para o termo 3P_0 , como $J=0$, teremos $(2J+1)=1$. Portanto, esse termo corresponde a um único estado do átomo. Porém, para o termo 3P_1 temos $J=1$ e $(2J+1)=3$. Isso significa dizer que esse termo na verdade corresponde a um estado *triplamente degenerado*. Na presença de um campo externo, esses estados deixariam de ser degenerados porque eles têm diferentes valores de M_J . Contabilizando todos os estados possíveis, teremos:

Termo	J	(2J+1)
3P_0	0	1
3P_1	1	3
3P_2	2	5
1D_2	2	5
1S_0	0	1

Total de estados		15

Portanto, os seis termos realmente representam os quinze estados possíveis do átomo de carbono.

Conseguimos finalmente descobrir qual entre os quinze estados possíveis é o de menor energia: 3P_0 . Se desejarmos saber o valor da sua energia, podemos resolver a ES para esse estado, sem ter que nos preocupar com os outros quatorze estados. Bem mais simples, não é?

ATIVIDADE FINAL

Ordenando os estados eletrônicos de um átomo em ordem crescente de energia.

A configuração eletrônica associada ao estado fundamental do átomo de nitrogênio é: $1s^2 2s^2 2p^3$. Os seguintes termos espectroscópicos, sem o valor de J, são oriundos dessa configuração: 2D , 4S e 2P . Determine os possíveis valores de J, para cada termo, e ordene os estados eletrônicos resultantes em ordem crescente de energia. Quantos estados distintos do átomo estão associados à configuração eletrônica?

RESPOSTA COMENTADA

Como mencionado no texto, os possíveis valores de J são: $J = L + S$, $L + S - 1$, $L + S - 2$, $L + S - 3 \dots |L - S|$. Para o termo 2D , temos $L = 2$ e $S = 1/2$. Portanto, os possíveis valores de J são: $5/2$ e $3/2$, e os termos espectroscópicos completos são: ${}^2D_{5/2}$ e ${}^2D_{3/2}$. Para o termo 4S , temos $L = 0$ e $S = 3/2$. Nesse caso, o único termo espectroscópico completo é ${}^4S_{3/2}$. Finalmente, para o termo 2P , temos $L = 1$ e $S = 1/2$. Os possíveis valores de J são $3/2$ e $1/2$, e os termos espectroscópicos completos são: ${}^2P_{3/2}$ e ${}^2P_{1/2}$. Coletando os termos e ordenando-os em ordem crescente de energia, de acordo com as regras de Hund, obtemos:

$${}^4S_{3/2} < {}^2D_{3/2} < {}^2D_{5/2} < {}^2P_{1/2} < {}^2P_{3/2}$$

O número possível de estados distintos do átomo será igual a:
 $2(3/2)+1 + 2(3/2)+1 + 2(5/2) +1 + 2(1/2) +1 + 2(3/2) + 1 =$
 20. Para obter este valor, usamos o fato de que, para um valor de J ,
 existem $(2J+1)$ diferentes estados do átomo.

RESUMO

Examinamos o modelo de Schroedinger para átomos polieletrônicos e vimos que não podemos resolver exatamente a ES para uma espécie atômica com mais de um elétron. Apesar disso, podemos achar soluções aproximadas, usando modelos de partículas independentes (MPI). Segundo esses modelos, os elétrons de um átomo polieletrônico se moveriam *independentemente uns dos outros*, mas cada um deles sentiria um *potencial atrativo* do núcleo e um potencial *repulsivo médio*, devido à sua interação com todos os demais elétrons do átomo. Com a introdução do MPI, transformamos o problema de resolver a ES que nos daria a energia total do átomo e a função de onda total, $\Psi(g_1, g_2, \dots, g_N)$, no problema de resolver N equações, uma para cada elétron. Da solução dessas equações, obtemos N autofunções, $\{\varphi_i\}_{i=1,N}$, e N autovalores, $\{\epsilon_i\}_{i=1,N}$. Cada autofunção descreve o estado individual, φ_i , de um dos N elétrons do átomo, e seu autovalor correspondente, ϵ_i , é igual à *energia do elétron i no estado* descrito pela autofunção φ_i . Essas autofunções são os orbitais atômicos. Usando as curvas de distribuição radial dos orbitais, descobrimos como ordená-los em energia. Em seguida, aprendemos como construir as configurações eletrônicas dos átomos e vimos que, por meio delas, é possível entender a estrutura da tabela periódica dos elementos. Para essa finalidade, foi de fundamental importância levarmos em consideração o *spin* eletrônico e o princípio da exclusão de Pauli. Finalmente, vimos como descobrir os estados eletrônicos do átomo associados a uma dada configuração eletrônica e como ordená-los em ordem crescente de energia.