

Química Teórica e Estrutural:

Aula 11

P.J.S.B. Caridade & U. Miranda

9 de Dezembro de 2012

Átomos polieletrónicos

Átomo de hidrogénio

- O Hamiltoniano vem dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_N^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r}$$

- Após a separação das coordenadas do centro de massa, a resolução da equação de Schrödinger radial dá origem ao valor próprio:

$$E_n = - \left(\frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2} = -\mathcal{R} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

E_n só depende do número quântico principal, mas apenas no átomo de hidrogénio! $\mathcal{R} = 13.6058$ eV constante de Rydberg.

- Em unidades atómicas:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

Átomo de hidrogénio

- Emergem 3 números quânticos para o átomo de hidrogénio: n , l e m_l .
 1. Principal $n = 1, \dots$
 2. Momento angular orbital $l = 0, 1, \dots, n - 1$.
 3. Projecção do momento angular $m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$
- Como apenas surge n na equação da energia, os restantes estados serão degenerados. Para um dado estado n a degenerescência é dada por

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

- Orbitais: $l = 0$, s ; $l = 1$, p ; ...

Átomos polieletrónicos

- Considere-se um átomo com n electrões, para uma geometria fixa dos núcleos, podemos escrever:

$$\hat{H}(1, 2, \dots, n) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

- Escrever o Hamiltoniano para o átomo de He.

$$\hat{H}(1, 2) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} = h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}$$

- Modelo da partícula independente:

$$\hat{H}_{\text{app}} = h(1) + h(2)$$

- $h(i)$ Hamiltoniano monoelectrónico do tipo hidrogenoíde:

$$h(1)\phi_i(1) = \epsilon_i\phi_i(1) \qquad \epsilon_i = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

Modelo da partícula independente

- O Hamiltoniano de um sistema multieletrónico não pode ser decomposto em componentes do tipo monoeletrónico sem que se façam simplificações.
- Ignorando a repulsão intereletrónica é uma das formas que permite separabilidade.
- Os operadores monoeletrónicos são do tipo iões hidrogenóides. As funções de onda são designadas por orbitais atómicas.
- No modelo da partícula independente, o produto de orbitais atómicas são funções próprias.
- A energia total neste modelo é dada pela soma das energias do tipo monoeletrónicas.

Modelo da partícula independente: simetria?

- Em mecânica clássica: partículas idênticas são independentes e, por isso não perdem a sua identidade; são distinguíveis.
- Em mecânica quântica: partículas idênticas perdem a sua identidade.
- Considerando um estado definido por $\psi(1, 2, \dots, N)$ sabemos que:

$$|\psi(1, 2, \dots, N)|^2 = |\psi(2, 1, \dots, N)|^2$$

- Logo:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \pm \psi(2, 1, \dots, N)$$

- Existe um postulado, simetrização, que diz:
 1. Partículas com spins inteiros têm apenas estados simétricos (Bosões); estatística Bose-Einstein.
 2. Partículas com spins fraccionários, têm estados anti-simétricos (Fermiões); estatística Fermi-Dirac.

Determinante de Slater

- Slater demonstrou uma forma simples para escrever as funções de onda anti-simétricas para a troca das coordenadas electrónicas espaciais e de spin:
 1. Escrever a configuração electrónica a ser representada.
 2. Para um sistema com n electrões, surge um determinante $n \times n$ cuja constante de normalização é dada por $(n!)^{-1/2}$.
 3. Cada linha terá spin-orbitais, e cada coluna está associada a cada electrão.
- Princípio de exclusão de Pauli: "Num sistema com N partículas idênticas, dois fermiões não podem ocupar o mesmo estado mono-partícula".
- Método Hartree-Fock.
- Regra de Hund: "A estabilidade máxima resulta se as orbitais atómicas não degeneradas são semi-preenchidas com electrões antes de serem total preenchidas."

Termos e espectro

- Acoplamento dos momentos angulares (spin e orbital)
- As linhas espectrais surgem de transições entre termos (níveis de energia).
- Configuração electrónica:

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

- ◆ $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$
 - ◆ $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$
 - ◆ $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$
- A degenerescência de cada J é dada por $2J + 1$
 - Exemplo ns^1 e np^1 .

Termos: electrões não-equivalentes

- Exemplo: C $1s^2 2s^2 2p 3p$.
- Spin total de electrões emparelhados é 0.
- Subcamadas preenchidas não contribuem para o momento angular orbital e spin.
- Os electrões $2p 3p$ encontram-se em orbitais diferentes logo não-equivalentes.
- Existem 3 orbitais com dois spin diferentes por electrão, logo 36 estados.