

1. Os orbitais de átomos multi-eletrônicos são degenerados para um mesmo n ? Explique sua resposta e defina o que é efeito de blindagem.

Resolução

Em um modelo simplificado, os orbitais de átomos multi-eletrônicos de um mesmo estado quântico n possuem mesma energia e, portanto, seriam realmente degenerados caso o modelo não fosse simplificado.

Nesta simplificação, desconsideraríamos os efeitos de atração entre cada elemento de átomos multi-eletrônicos (como elétron-elétron além de elétron-núcleo). Essas diversas atrações que ocorrem perturbam o sistema e, tão logo, variam e dificultam os cálculos das funções de onda para os elétrons dentro desses átomos. Assim, as perturbações quebrariam o estado degenerado se o campo de atração for intenso o suficiente. De fato, qualquer campo externo tem o potencial de quebrar essa degenerescência.

Entre essas múltiplas interações encontram-se as interações entre os elétrons mais próximos do núcleo e o núcleo. Quando comparado com outro elétron mais distante, os elétrons mais próximos que são atraídos pelo núcleo acabam blindando parcialmente a força de interação entre o núcleo e um elétron mais distante. O núcleo atrai o elétron mais próximo e acaba interagindo de forma mais fraca com elétrons mais distantes, onde este é atraído por uma carga efetiva menor que a carga do núcleo. A este efeito denomina-se *efeito blindagem*.

2. Se o elétron externo do lítio movesse-se na órbita de Bohr correspondente a $n = 2$, a carga central efetiva seria $Z_{ef} \cdot e = 1e$ e a energia do elétron seria $-13,6 \text{ eV}/2^2 = -3,4 \text{ eV}$. Entretanto a energia de ionização do lítio é $5,39 \text{ eV}$ e não $3,4 \text{ eV}$. Use este fato para calcular a carga central efetiva Z_{ef} do ponto de vista do elétron externo do lítio. Suponha que o elétron externo se move em uma órbita de raio $r = 4a_0$.

Resolução

Sabemos que o elétron é atraído pelo núcleo por uma força eletromagnética. Então, sua energia total será:

$$E = K + V$$

onde

$$V = - \int_r^{\infty} F dr = - \int_r^{\infty} e E dr = - \frac{(e)(Ze)}{4\pi\epsilon_0} \int_r^{\infty} \frac{1}{r^2} dr = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$F = ma_c = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{Fr}{m}$$

$$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \frac{Fr}{m} = \frac{Fr}{2} = \frac{eEr}{2} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Logo:

$$E = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -K$$

Como o momento angular é quantizado

$$L = mvr = n\hbar$$

e como que:

$$v^2 = \frac{Fr}{m} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mr}},$$

temos que:

$$r = \frac{n\hbar}{mv} = \frac{n\hbar}{m} \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0 mr}{Ze^2}}$$

$$r^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m^2} \left(\frac{4\pi\epsilon_0 mr}{Ze^2} \right)$$

$$r = \frac{n^2 4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Z me^2}$$

Por definição, tomamos que

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \approx 0,5292 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Logo:

$$r_n = \frac{n^2 a_0}{Z}$$

Assim:

$$E = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z}{n^2} \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right)$$

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

Por definição, tomamos que

$$E_0 = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 13,6 \text{ eV}$$

Logo:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} E_0$$

$$\Rightarrow Z = n \sqrt{-E_n/E_0}$$

Portanto, como o lítio possui $n = 2$, para $-5,39 \text{ eV}$ temos:

$$Z_{ef} = 2\sqrt{-(-5,39)/13,6} \approx \boxed{1,26}$$

3. Escreva a configuração eletrônica de mais baixa energia (estado fundamental) para os átomos de C, N, Ne, Cu, Cu^{+1} , Cr e Cr^{+2} . Escreva os números quânticos correspondentes a cada configuração.

Resolução

Uma configuração eletrônica de mais baixa energia (estado fundamental) é uma configuração onde os elétrons estão distribuídos nos orbitais de menor energia possível seguindo o Princípio de Exclusão de Pauli que atende às regras de simetria dos operadores de rotação.

$$\text{C} = [\text{He}] 2s^2, 2p^2 \rightarrow 1s^2, 2s^2, 2p^2$$

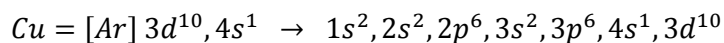
Orbital	n	ℓ	m_ℓ	m_s	$n^\circ \text{ de comb.}$
$1s^2$	1	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2s^2$	2	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2p^2$	2	1	$-1, 0$	$\pm 1/2$	2

$$\text{N} = [\text{He}] 2s^2, 2p^3 \rightarrow 1s^2, 2s^2, 2p^3$$

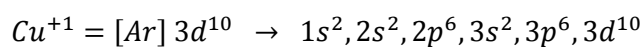
Orbital	n	ℓ	m_ℓ	m_s	$n^\circ \text{ de comb.}$
$1s^2$	1	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2s^2$	2	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2p^3$	2	1	$-1, 0, +1$	$\pm 1/2$	3

$$\text{Ne} = [\text{Ne}] \rightarrow 1s^2, 2s^2, 2p^6$$

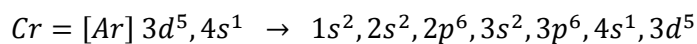
Orbital	n	ℓ	m_ℓ	m_s	$n^\circ \text{ de comb.}$
$1s^2$	1	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2s^2$	2	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2p^6$	2	1	$-1, 0, +1$	$-1/2, +1/2$	6



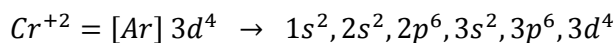
Orbital	n	ℓ	m_ℓ	m_s	n° de comb.
$1s^2$	1	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2s^2$	2	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2p^6$	2	1	$-1, 0, +1$	$-1/2, +1/2$	6
$3s^2$	3	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$3p^6$	3	1	$-1, 0, +1$	$-1/2, +1/2$	6
$4s^1$	4	0	0	$\pm 1/2$	1
$3d^{10}$	3	2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$-1/2, +1/2$	10



Orbital	n	ℓ	m_ℓ	m_s	n° de comb.
$1s^2$	1	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2s^2$	2	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2p^6$	2	1	$-1, 0, +1$	$-1/2, +1/2$	6
$3s^2$	3	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$3p^6$	3	1	$-1, 0, +1$	$-1/2, +1/2$	6
$3d^{10}$	3	2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$-1/2, +1/2$	10



Orbital	n	ℓ	m_ℓ	m_s	n° de comb.
$1s^2$	1	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2s^2$	2	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2p^6$	2	1	$-1, 0, +1$	$-1/2, +1/2$	6
$3s^2$	3	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$3p^6$	3	1	$-1, 0, +1$	$-1/2, +1/2$	6
$4s^1$	4	0	0	$\pm 1/2$	1
$3d^5$	3	2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$\pm 1/2$	5



Orbital	n	ℓ	m_ℓ	m_s	nº de comb.
$1s^2$	1	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2s^2$	2	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$2p^6$	2	1	$-1, 0, +1$	$-1/2, +1/2$	6
$3s^2$	3	0	0	$-1/2, +1/2$	2
$3p^6$	3	1	$-1, 0, +1$	$-1/2, +1/2$	6
$3d^4$	3	2	$-2, -1, 0, +1$	$\pm 1/2$	4

4. Escreva e explique as regras de seleção para transições eletrônicas em átomos.

Resolução

Assim como para transições energéticas, rotacionais e vibracionais, existe uma regra de seleção para as transições eletrônicas, estabelecendo quais as funções de onda eletrônica que participam em transições eletrônicas.

As regras de transição eletrônicas em átomos poli-eletrônicos ocorrem apenas quando o momento de transição é diferente de zero, ou seja:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i \mu \Psi_f d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i |e\vec{r}| \Psi_f d\tau \neq 0$$

onde μ é o operador do momento de transição.

Para que isso seja satisfeito, a função resultante dentro da integral não pode ser ímpar. Logo, as funções de onda do elétron Ψ_i , no estado inicial, e Ψ_f , no estado final, devem possuir paridades inversas. Ou seja, quando Ψ_i for par, Ψ_f deve ser ímpar para que se transforme em uma função par ao multiplicar pelo r do operador, e vice-versa. Assim, apenas transições em que as variações dos números quânticos abaixo são permitidas, caso contrário, o resultado da integral será nulo.

$$\Delta m = 0 \text{ ou } \pm 1$$

$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta j = 0 \text{ ou } \pm 1$$

5. Escreva as funções de onda para o átomo de hélio no estado fundamental e no primeiro estado excitado. Para o estado excitado, considere os casos em que a parte antissimétrica é a parte espacial.

Resolução

Como não há solução exata para a equação de Schrödinger do átomo de hélio com dois elétrons e ($Z = 2$), o problema deve ser modelado desprezando a interação entre os elétrons. Essa simplificação reduz o problema em dois problemas independentes de um elétron de um núcleo de carga $Z = 2$.

Assim, no estado fundamental onde a configuração eletrônica do hélio é $1s^2$, temos que a função de onda dos elétrons é dada por:

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \Psi_{\text{espaço}}(r_1, r_2) \times \Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{100}(r_1) \psi_{100}(r_2) [\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2) \beta(\sigma_1)],$$

pois, pelo princípio de exclusão de Pauli, sabemos que os *spins* de dois elétrons em uma mesma camada devem ser opostos, dado que um férmion (como o elétron) não pode ter os mesmos números quânticos que outro.

Por outro lado, no estado excitado onde a configuração eletrônica do hélio é $1s2s$, temos que a função de onda dos elétrons dependerá dos *spins* dos mesmos. Os casos possíveis são:

$$1s \uparrow 2s \uparrow: \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1) \psi_{200}(r_2) \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) - \psi_{100}(r_2) \psi_{200}(r_1) \alpha(\sigma_2) \alpha(\sigma_1)]$$

$$1s \uparrow 2s \downarrow: \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1) \psi_{200}(r_2) \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \psi_{100}(r_2) \psi_{200}(r_1) \alpha(\sigma_2) \beta(\sigma_1)]$$

$$1s \downarrow 2s \uparrow: \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1) \psi_{200}(r_2) \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) - \psi_{100}(r_2) \psi_{200}(r_1) \beta(\sigma_2) \alpha(\sigma_1)]$$

$$1s \downarrow 2s \downarrow: \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1) \psi_{200}(r_2) \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \psi_{100}(r_2) \psi_{200}(r_1) \beta(\sigma_2) \beta(\sigma_1)]$$

Podemos perceber então que as equações podem ser reescritas como:

$$1s \uparrow 2s \uparrow: \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1) \psi_{200}(r_2) - \psi_{100}(r_2) \psi_{200}(r_1)] \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) = \Psi_{\text{espaço}}(r_1, r_2) \times \Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$1s \uparrow 2s \downarrow: \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1) \psi_{200}(r_2) \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \psi_{100}(r_2) \psi_{200}(r_1) \alpha(\sigma_2) \beta(\sigma_1)] \neq \Psi_{\text{espaço}}(r_1, r_2) \times \Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$1s \downarrow 2s \uparrow: \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1) \psi_{200}(r_2) \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) - \psi_{100}(r_2) \psi_{200}(r_1) \beta(\sigma_2) \alpha(\sigma_1)] \neq \Psi_{\text{espaço}}(r_1, r_2) \times \Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$1s \downarrow 2s \downarrow: \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1) \psi_{200}(r_2) - \psi_{100}(r_2) \psi_{200}(r_1)] \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2) = \Psi_{\text{espaço}}(r_1, r_2) \times \Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2)$$

Perceba que os estados $1s \uparrow 2s \downarrow$ e $1s \downarrow 2s \uparrow$ possuem funções de onda que não podem ser separadas. Para resolver isso, basta analisar que esses estados são

degenerados. Então, realizando qualquer combinação linear entre eles teremos um resultado de mesma energia. Tomando a combinação \pm , temos:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1)\psi_{200}(r_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \psi_{100}(r_2)\psi_{200}(r_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)] \\ & \pm \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1)\psi_{200}(r_2)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) - \psi_{100}(r_2)\psi_{200}(r_1)\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1)\psi_{200}(r_2) \mp \psi_{100}(r_2)\psi_{200}(r_1)] [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \pm \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)] \\ &= \Psi_{\text{espaço}}(r_1, r_2) \times \Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2) \end{aligned}$$

Agora obtemos uma solução separável para cada estado possível de um átomo de hélio no primeiro estado excitado.

6. Quais as propriedades fundamentais que a função de onda do H_2 deve obedecer? Qual a função de onda do estado de mais baixa energia do H_2 baseada na teoria da ligação de valência? Qual o estado de spin deste sistema de dois elétrons?

Resolução

De acordo com a teoria de ligação de valência, dois átomos que se ligam devem satisfazer duas condições:

- Deve haver a superposição dos orbitais, onde ambos orbitais ocupam parcialmente o mesmo espaço;
- No máximo dois elétrons podem ocupar um único orbital superposto, onde seus *spins* devem estar no estado que se encontram antiparalelos (opostos).

Baseada nessa teoria, a função de onda do estado de mais baixa energia (estado fundamental) do H_2 é a ligante simétrica:

$$\begin{aligned} \psi_S(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1) + \psi_{100}(r_2)] \\ \psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \psi_{100}(r_2)\psi_{100}(r_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2) [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)] \\ &= \Psi_{\text{espaço}}(r_1, r_2) \Psi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2) \end{aligned}$$

onde:

$$\psi_{100}(r) = \frac{e^{-r/a_0}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

7. Qual a papel da aproximação de Born-Oppenheimer na definição de uma estrutura molecular?

Resolução

A aproximação de Born-Oppenheimer visa dividir o problema de interação entre os corpos interatômicos. Nela, considera-se que a função de onda molecular possa ser descrita em dois termos: um para o núcleo (parte lenta) e outro para os elétrons (parte rápida).

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha)$$

Dessa forma, preocupa-se em resolver a equação de Schrödinger para a parte que depende dos elétrons sob uma dada configuração dos núcleos (normalmente a configuração de equilíbrio).

Apesar de ser um sistema simplificado, essa aproximação nos traz resoluções para estruturas moleculares tais que utilizamos para a prática de resoluções de problemas com certa eficiência. Exemplos de sua aplicabilidade estão em modelos de moléculas, como o benzeno, e de estruturas complexas como DNA.