Estrutura atômica

Modelo quântico do átomo

Um bom modelo deve ser capaz de explicar propriedades atômicas, propriedades periódicas, ligação química

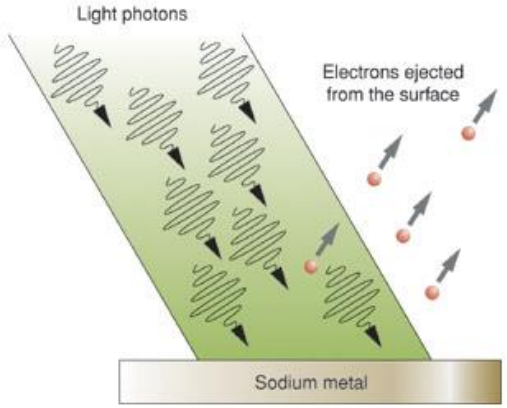
Mecânica quântica - mecânica ondulatória

Elétrons como ondas?

O princípio da incerteza de Heisenberg

É impossível conhecer simultaneamente e com certeza a posição e o momento (m.v) de uma partícula microscópica como o elétron.

Einstein: a luz (radiação eletromagnética) pode “se comportar” como se fosse constituida por partículas.



Por que elétrons não poderiam se comportar como ondas??

Louis Victor De Broglie (prêmio Nobel de 1929)

$$mv = h/\lambda$$

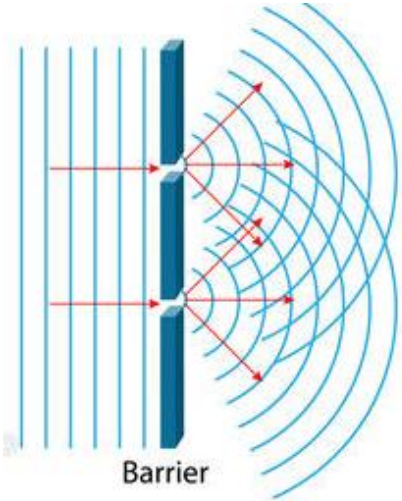
Tabela (Russel, Vol. 1, Cap 6)

Comprimentos de onda de várias partículas

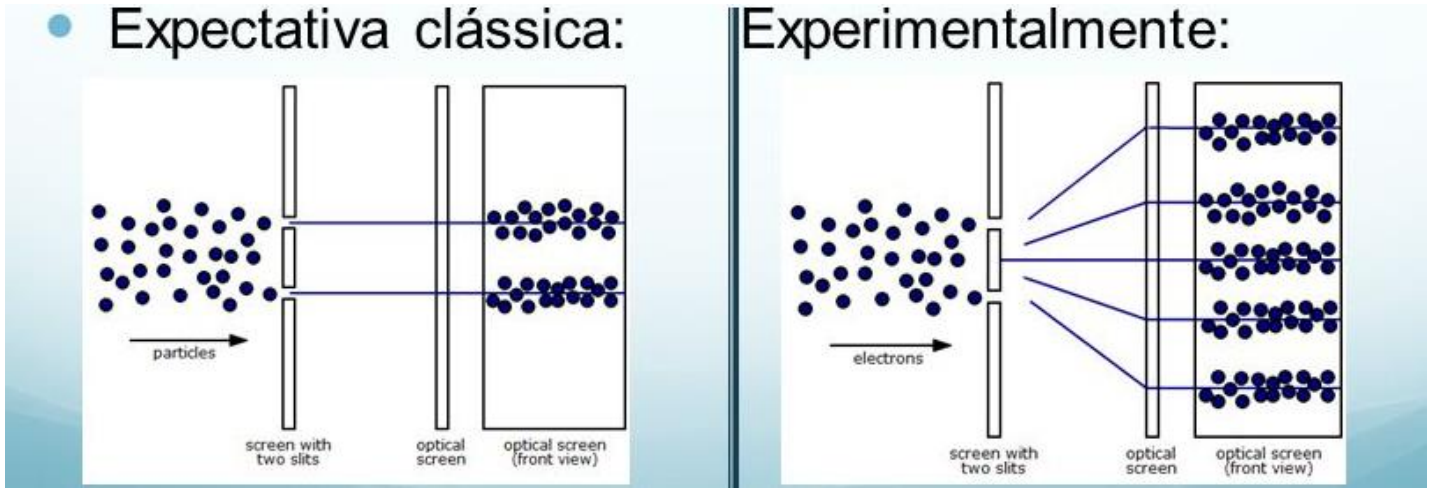
partícula	massa, kg	velocidade, ms^{-1}	comp. de onda nm
elétron	$9,1.10^{-31}$	$4,0.10^{6}$	0,18
próton	$1,7.10^{-27}$	$2,0.10^{5}$	$1,0.10^{-3}$
molécula de N_2 (25ºC)	$4,7.10^{-26}$	$5,0.10^{2}$	$2,8.10^{-2}$
bala de fuzil	$6,0.10^{-3}$	$1,0.10^{3}$	$1,1.10^{-25}$
tartaruga	2,2	$1,0.10^{-2}$	$3,0.10^{-23}$

Elétrons podem “se comportar” como ondas?

Difração da luz



Difração de elétrons

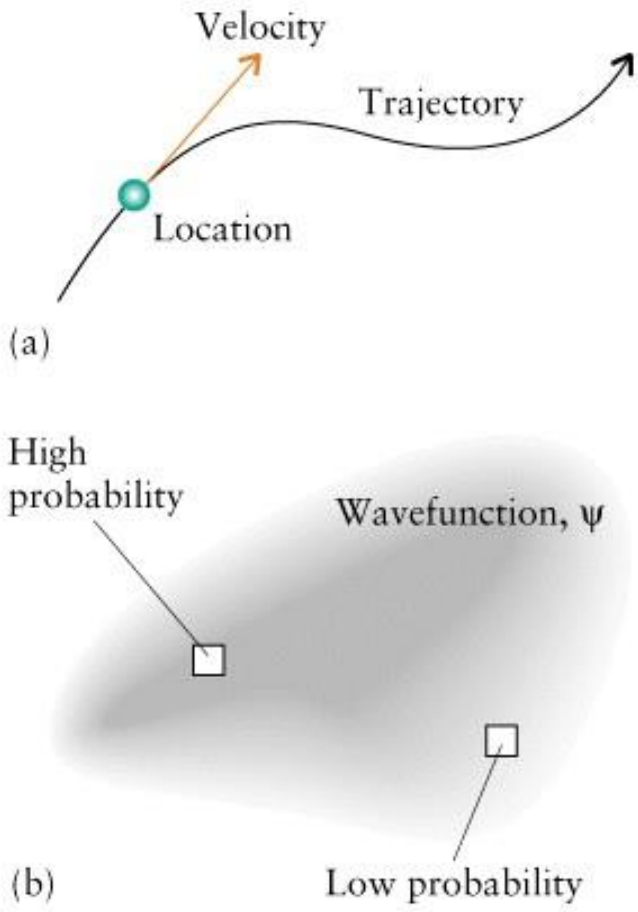


Um elétron em um átomo tem o comportamento de uma onda estacionária, possuindo diversos modos de "vibração", com vários números, formas e orientações de nós e antinós...

Os elétrons <u>se comportam como ondas tridimensionais</u>
que criam "esferas" de raio *r* e não percorrem órbitas simples

Erwin Schrödinger
Matemático
Prêmio Nobel de Física
(1933)

Na física clássica uma partícula segue uma trajetória que pode ser seguida e prevista em qualquer instante



Na física quântica a partícula "é distribuída" como uma onda. Onde a função de onda tem amplitude grande "a probabilidade de se encontrar a partícula é grande" e vice-versa

O modelo atômico quântico

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

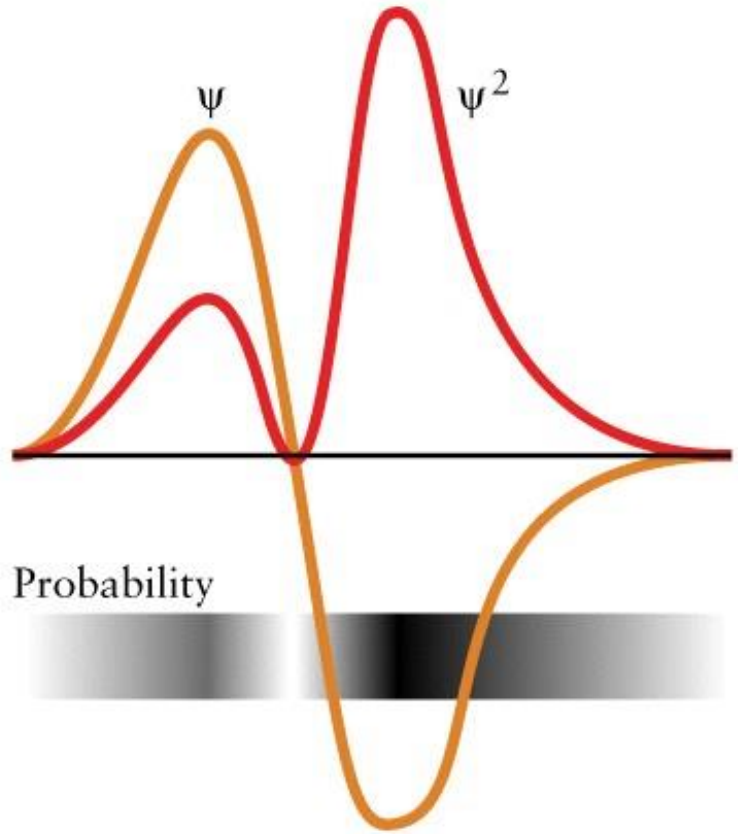
E.Schrödinger

A posição do elétron é especificada por uma "função de onda"

$$\Psi(x,y,z)$$

As diferentes funções de onda possíveis serão identificadas por 4 números quânticos: *n, l,* m_l e m_s

A interpretação de Born para a função de onda: ψ não tem significado físico mas ψ^2 é proporcional a probabilidade de se encontrar a partícula naquela região do espaço

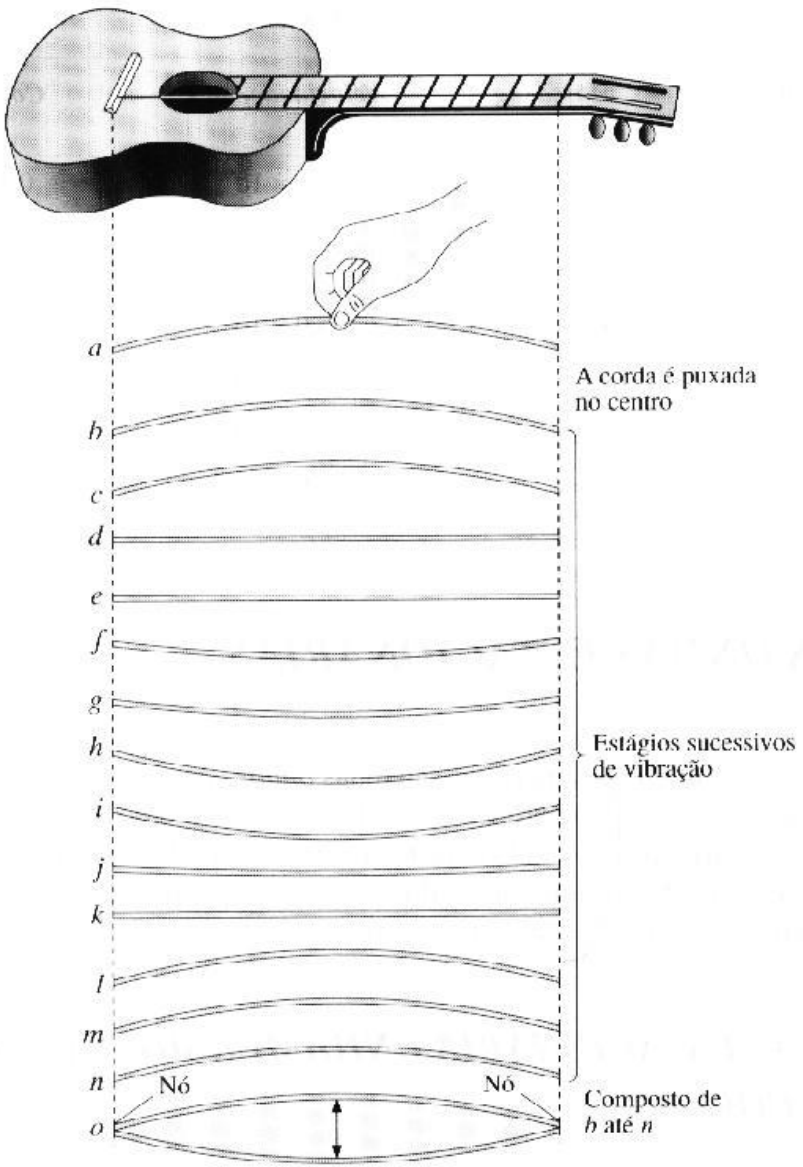


Na física quântica a partícula "é distribuida" como uma onda. Onde a função de onda (ψ) tem amplitude grande "a probabilidade de se encontrar a partícula (ψ^2) é grande" e vice-versa

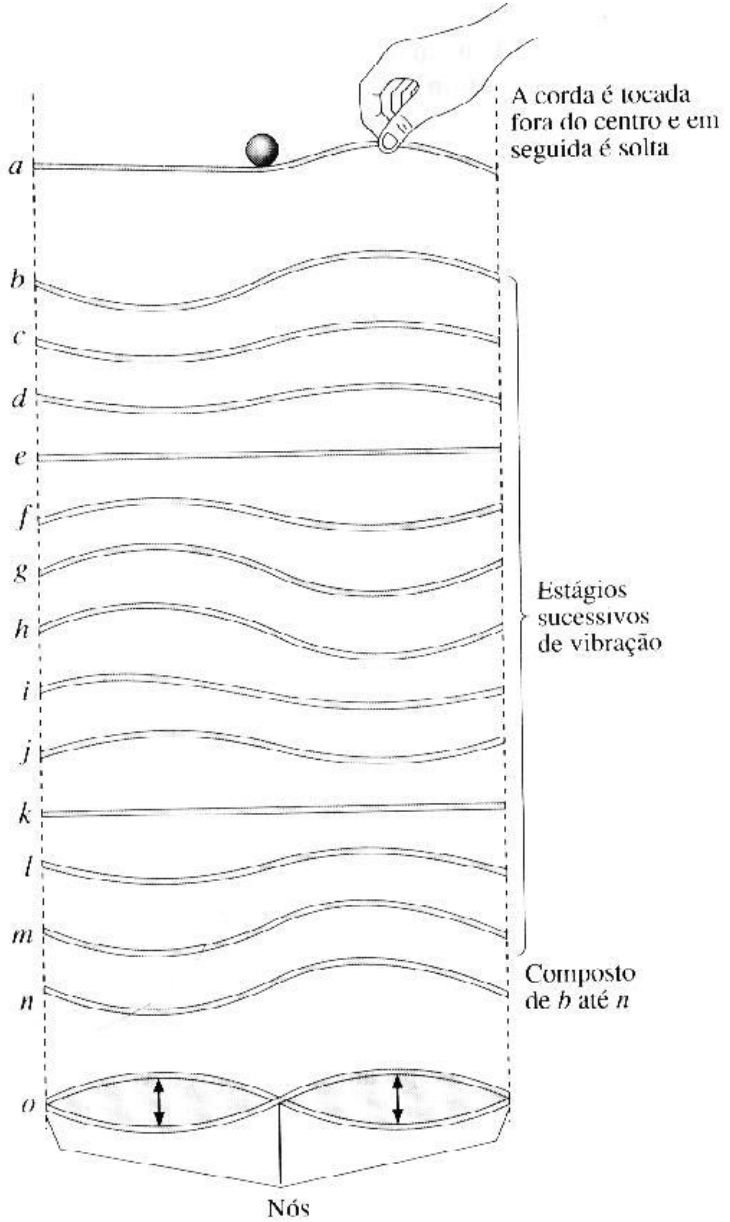
Ondas estacionárias

Onda Unidimensional

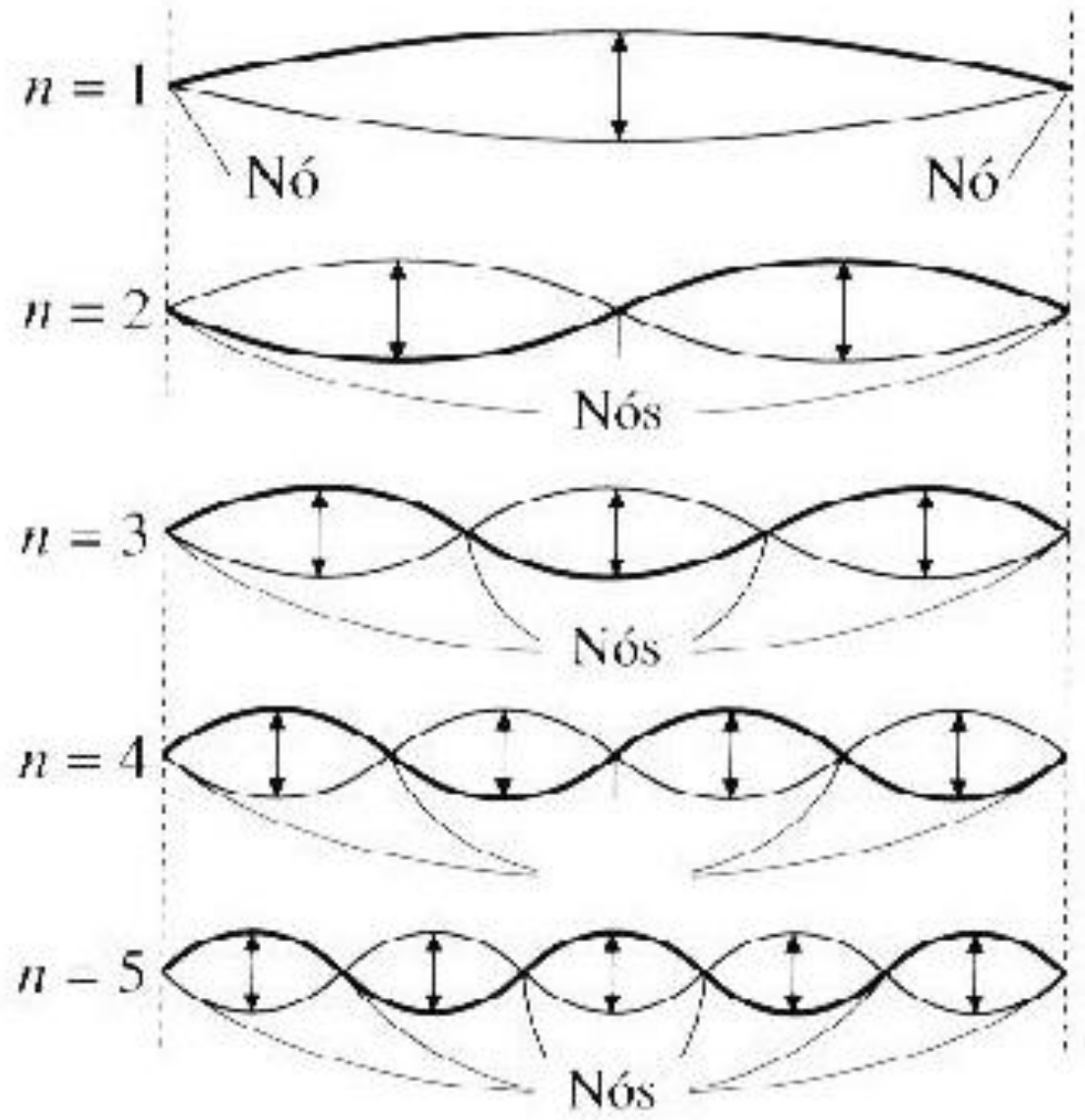
Um “modo de vibração” possível



Outro “modo de vibração” possível



Alguns modos de vibração possíveis para uma corda esticada



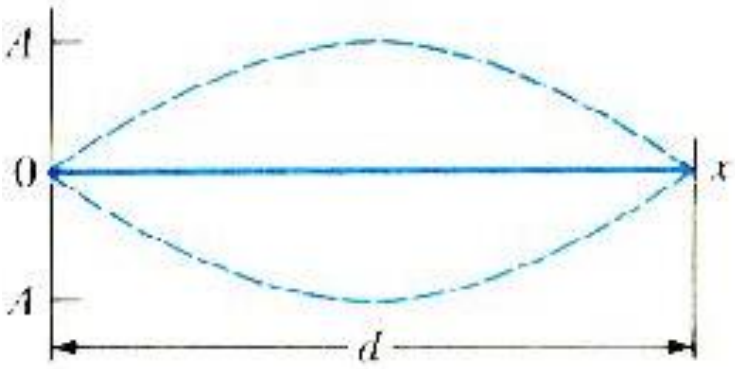
n= nº quântico

nº de nós= n+1

Quanto maior o n maior a energia da vibração

http://www.youtube.com/watch?v=-gr7KmTOrx0&feature=related

Os pontos **<u>0 e x</u>** são pontos de nó.
A distância **<u>d</u>** restringe os comprimentos de onda possíveis

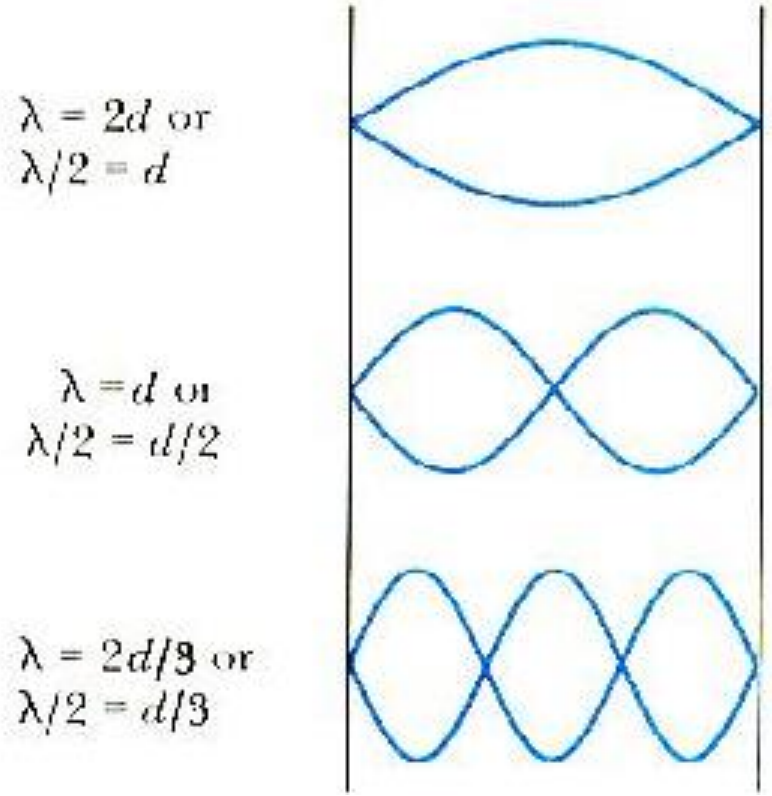


Modo "fundamental" e alguns "sobretons"

$$\lambda = \frac{2d}{n}$$

ou

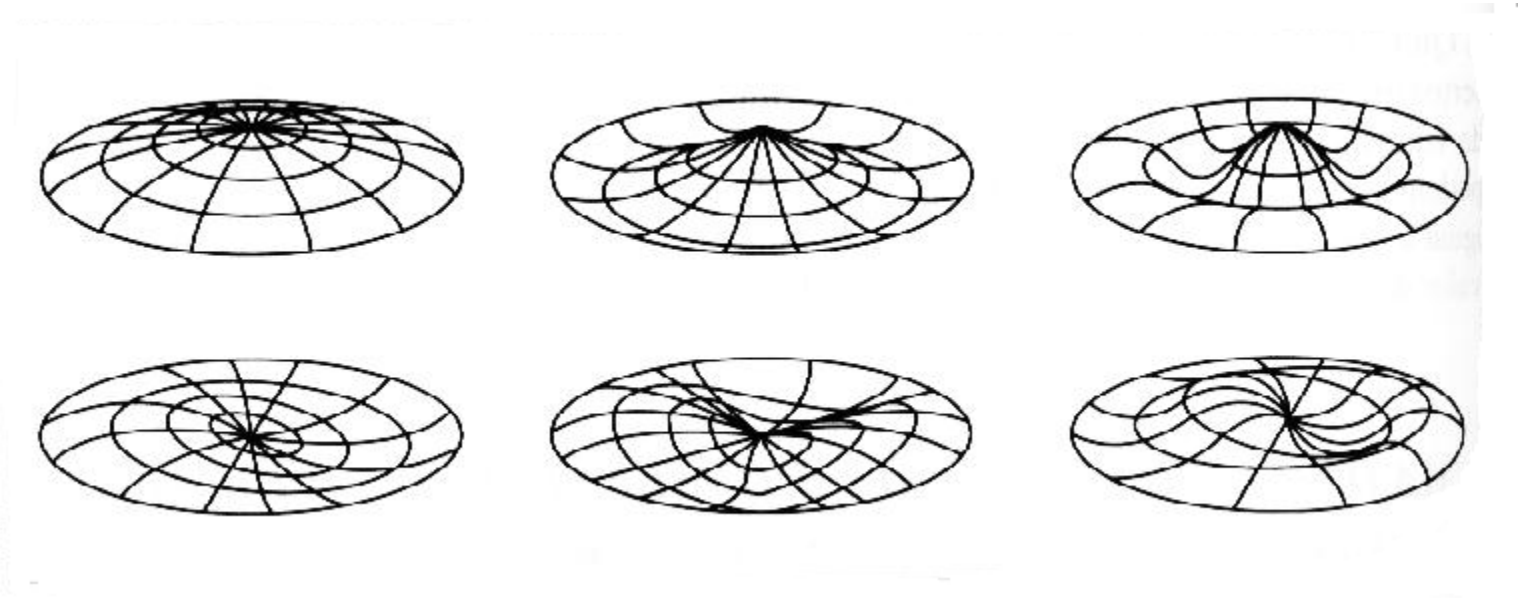
$$\frac{\lambda}{2} = \frac{d}{n}$$



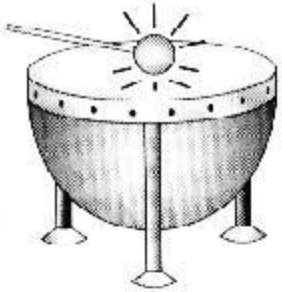
As ondas são "quantizadas"

Ondas estacionárias

Ondas bidimensionais



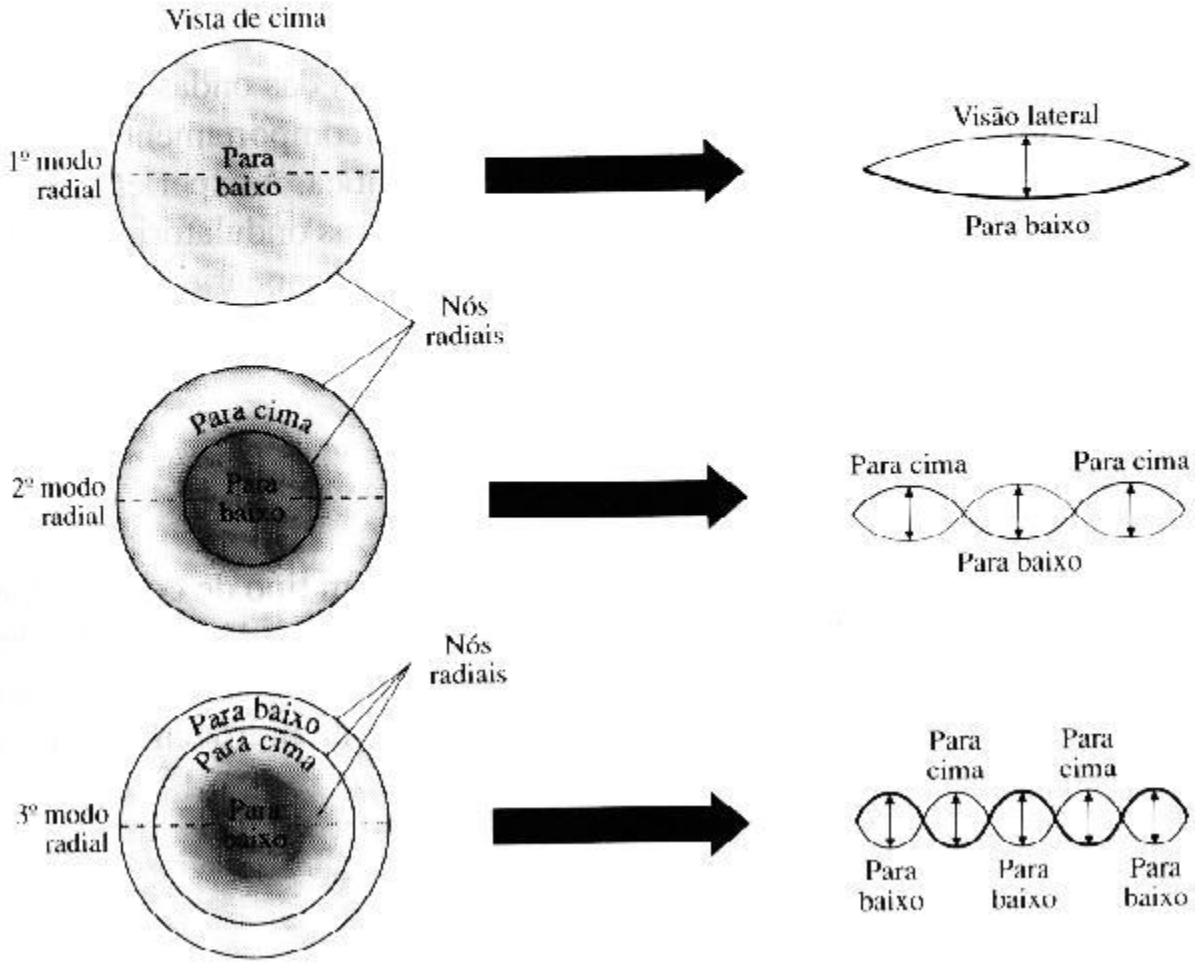
Alguns “modos de vibração” do couro de um tambor



Tambor tocado no centro

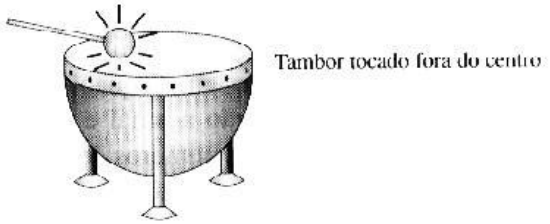
Ondas bidimensionais

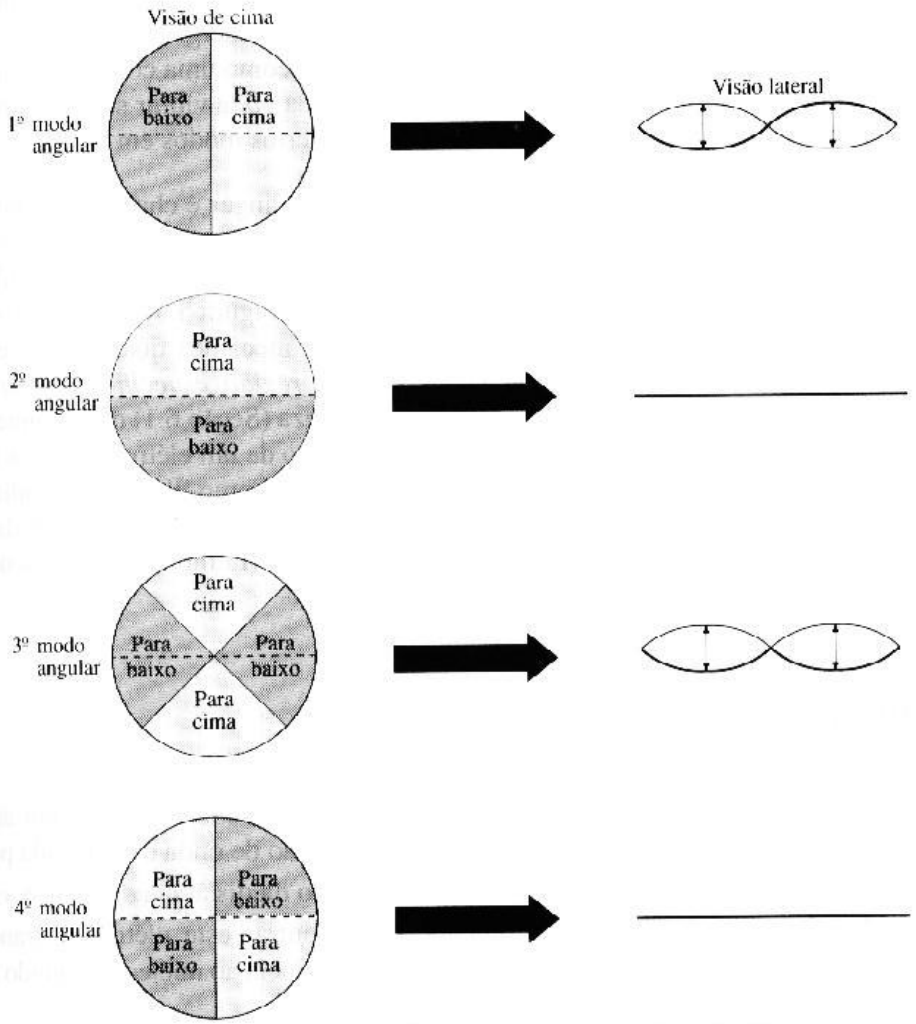
3 primeiros modos de vibração radiais



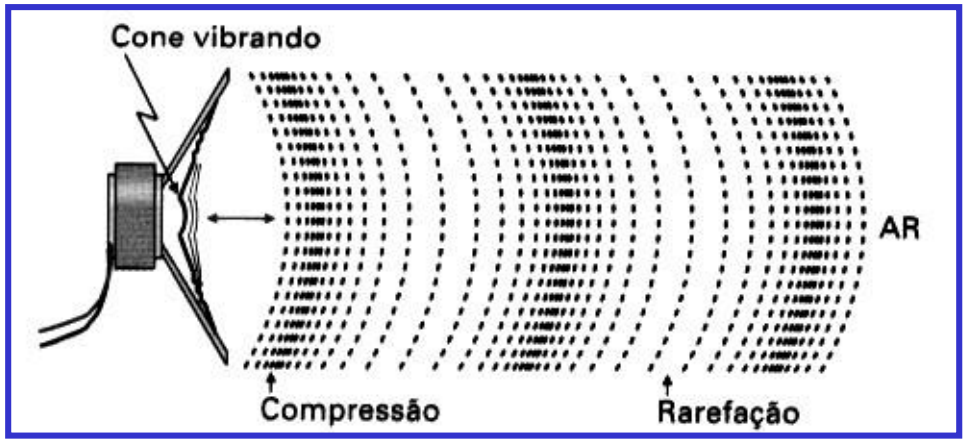
<u>Os nós são linhas</u>

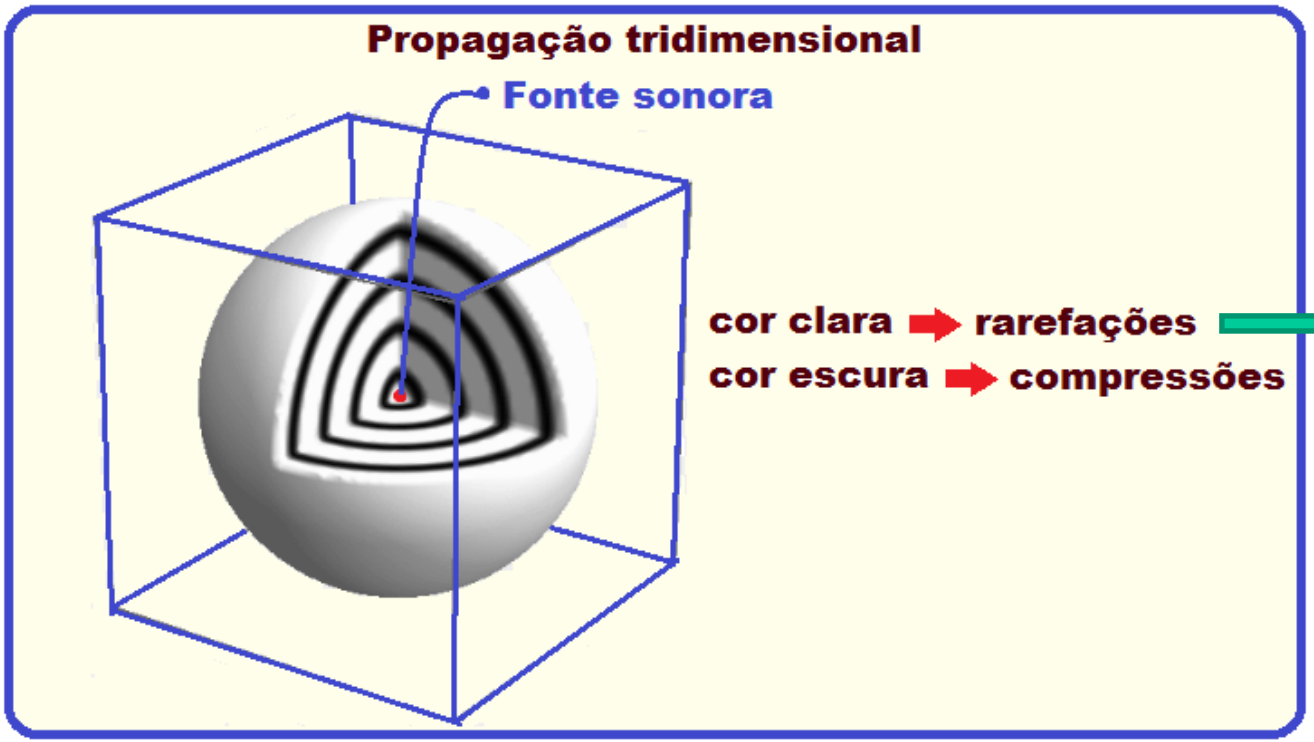
Modos de vibração angulares





Ondas estacionárias tridimensionais





→ "nós"

- Propagação do som

- Vibração na Terra, durante um terremoto

<u>Os nós são superfícies</u>

O modelo atômico quântico

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

A posição do elétron é especificada por uma "função de onda"

$$\Psi(x,y,z)$$

E.Schorödinger

As diferentes funções de onda possíveis (os elétrons!) serão identificadas por 4 números quânticos:

n, l, m_l* e *m_s

Orbitais e números quânticos

- Se resolvermos a equação de Schrödinger, teremos as funções de onda e as energias *para cada elétron*.

- Chamamos as funções de onda de *orbitais*.

- A equação de Schrödinger necessita de três números quânticos:

$$n \qquad l \qquad m_l$$

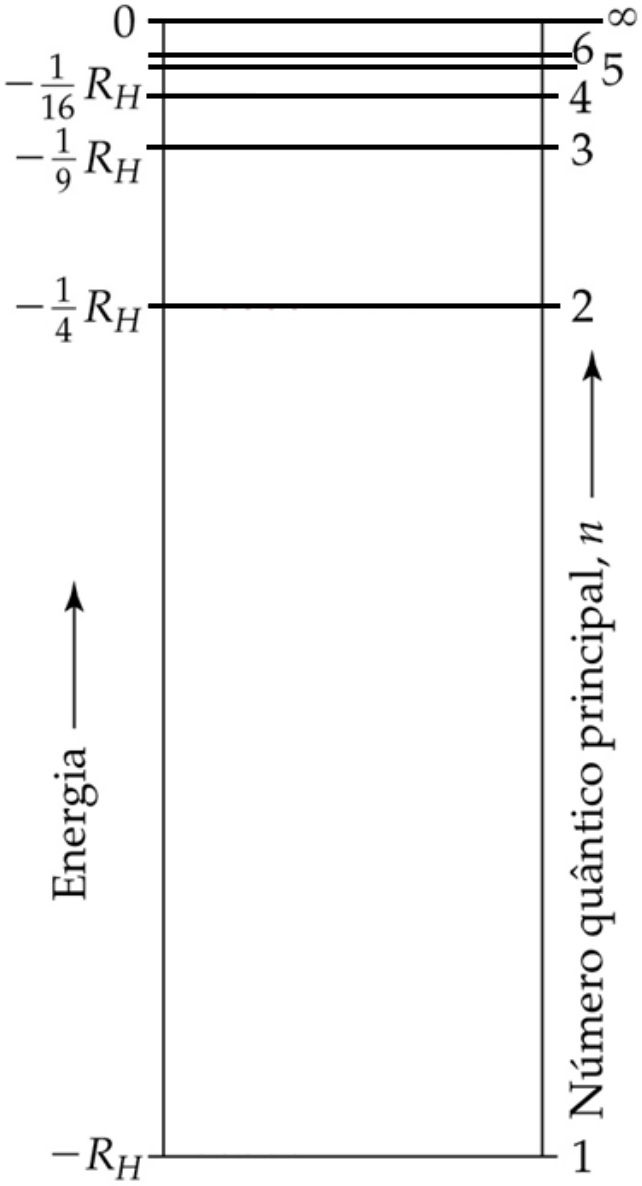
Orbitais e números quânticos

1. **Número quântico principal, *n*.**

   Este é o mesmo *n* de Bohr.

   Representam os níveis de energia.

   À medida que *n* aumenta, o orbital torna-se maior e o elétron passa mais tempo mais distante do núcleo.



Orbitais e números quânticos

2. O número quântico azimutal, *l*.

- Depende do valor de *n*.
- Os valores de *l* começam no 0 e podem ir até *n* -1.

  Ex.: quando *n* = **1**, *l* só pode ser **0**

  quando *n* = **2**, *l* pode ser **0** e **1**

- Normalmente utilizamos letras para designar o número quântico azimutal *l*: *s*, *p*, *d*, *f*, *g*, *h*... para *l* = 0, 1, 2, 3, 4, 5...
- Geralmente nos referimos aos "subníveis" *s*, *p*, *d* , *f*...

  Ex.: No nível ***n* = 2**, existem apenas os subníveis **2*s*** e **2*p***

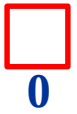
- O número quântico azimutal fornece a forma da nuvem eletrônica

Orbitais e números quânticos

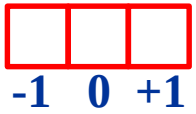
3. O número quântico magnético, m_l.

- Depende de l.
- Valores inteiros entre $-l$ e $+l$.

Ex.: quando $l = 0$ (subnível s), $m_l = 0$ 1*s*



quando $l = 1$ (subnível p), $m_l = -1, 0, +1$ 2*p*



- Representam os **orbitais** e fornecem a <u>orientação espacial</u> do orbital.
  Ex.: No nível $\boldsymbol{n = 2}$, existem os subníveis **2*s*** e **2*p*.**
  No subnível **2*s*** existe apenas um orbital, aquele com $\boldsymbol{m_l = 0}$, e no subnível **2*p*** existem três orbitais, aqueles com $\boldsymbol{m_l = -1, 0}$ **e +1**.

Orbitais e números quânticos

Determinar o número de subníveis no quarto nível:

Qual o nome de cada um dos subníveis?

Quantos orbitais existem em cada um desses subníveis?

Orbitais e números quânticos

Determinar o número de subníveis no quarto nível:

$n = 4$

4 subníveis (l = 0, 1, 2 e 3)

Qual o nome de cada um dos subníveis?

Quantos orbitais existem em cada um desses subníveis?

Orbitais e números quânticos

Determinar o número de subníveis no quarto nível:

$n = 4$

4 subníveis (l = 0, 1, 2 e 3)

Qual o nome de cada um dos subníveis?

4*s*, 4*p*, 4*d* e 4*f*

Quantos orbitais existem em cada um desses subníveis?

Orbitais e números quânticos

Determinar o número de subníveis no quarto nível:

$n = 4$

4 subníveis (l = 0, 1, 2 e 3)

Qual o nome de dada um dos subníveis?

4*s*, 4*p*, 4*d* e 4*f*

Quantos orbitais existem em cada um desses subníveis?

4*s*: $l = 0$, $m_l = 0$ → um orbital

Orbitais e números quânticos

Determinar o número de subníveis no quarto nível:

$n = 4$

4 subníveis (l = 0, 1, 2 e 3)

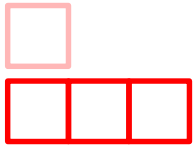
Qual o nome de dada um dos subníveis?

4*s*, 4*p*, 4*d* e 4*f*

Quantos orbitais existem em cada um desses subníveis?

4*s*: $l = 0$, $m_l = 0$ → um orbital

4*p*: $l = 1$, $ml = -1, 0, +1$ → três orbitais



Orbitais e números quânticos

Determinar o número de subníveis no quarto nível:

$n = 4$

4 subníveis (l = 0, 1, 2 e 3)

Qual o nome de dada um dos subníveis?

4*s*, 4*p*, 4*d* e 4*f*

Quantos orbitais existem em cada um desses subníveis?

4*s*: $l = 0$, $m_l = 0$ → um orbital

4*p*: $l = 1$, $ml = -1, 0, +1$ → três orbitais

4*d*: $l = 2$, $ml = -2, -1, 0, +1, +2$ → cinco orbitais

Orbitais e números quânticos

Determinar o número de subníveis no quarto nível:

$n = 4$

4 subníveis (l = 0, 1, 2 e 3)

Qual o nome de dada um dos subníveis?

4*s*, 4*p*, 4*d* e 4*f*

Quantos orbitais existem em cada um desses subníveis?

4*s*: $l = 0$, $m_l = 0$ → um orbital

4*p*: $l = 1$, $ml = -1, 0, +1$ → três orbitais

4*d*: $l = 2$, $ml = -2, -1, 0, +1, +2$ → cinco orbitais

4*f*: $l = 3$, $ml = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ → sete orbitais

Orbitais e números quânticos

TABELA 6.2 Relação entre os valores de n, l e m_l até $n = 4$

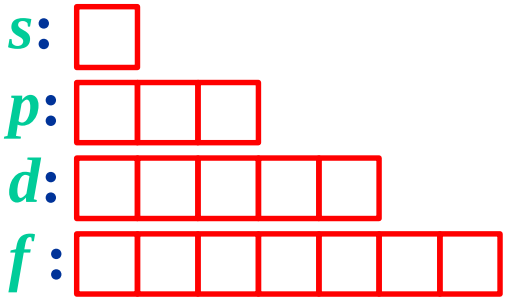
n	Valores possíveis de l	Designação do subnível	Valores possíveis de m_l	Número de orbitais no subnível	Número total de orbitais no nível
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	
	1	2p	1, 0, –1	3	4
3	0	3s	0	1	
	1	3p	1, 0, –1	3	
	2	3d	2, 1, 0, –1, –2	5	9
4	0	4s	0	1	
	1	4p	1, 0, –1	3	
	2	4d	2, 1, 0, –1, –2	5	
	3	4f	3, 2, 1, 0, –1, –2, –3	7	16

$n = 1, 2, 3, 4, \ldots$

$l = 0, 1, 2, \ldots, n\text{-}1$ (s, p, d, f, ...)

$m_l = -l, \ldots, 0, \ldots, +l$

$m_s = +½, -½$



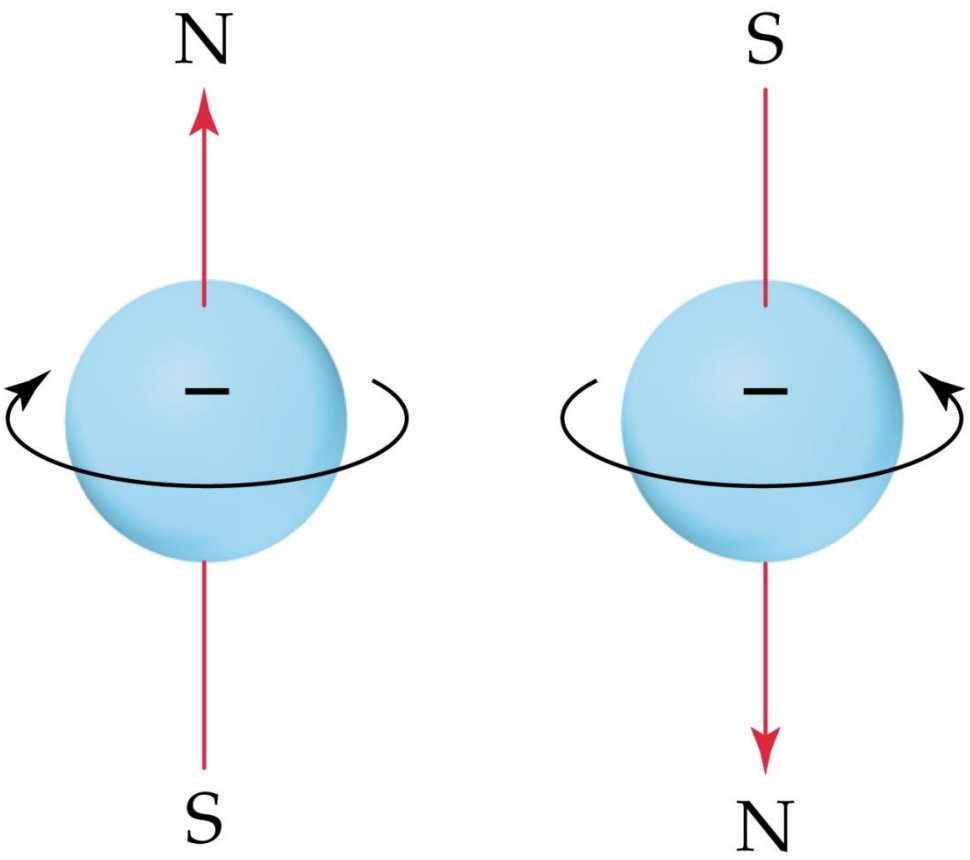
Orbitais e números quânticos

<u>Princípio de exclusão de Pauli</u>:

Em um átomo, dois elétrons não podem possuir os quatro números quânticos iguais.

Orbitais e números quânticos

Spin eletrônico (m_s = +½ e – ½)



Orbitais e números quânticos

Ex.: $1s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Elétron 1: n, l, m_l, m_s

Elétron 2: n, l, m_l, m_s

Orbitais e números quânticos

Ex.: 1*s*^{2} $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Elétron 1: $n = 1$; $l = 0$ (subnível *s*); $m_l = 0$; $m_s = +½$

Elétron 2: $n = 1$; $l = 0$ (subnível *s*); $m_l = 0$; $m_s = -½$

Orbitais e números quânticos

Ex.: $1s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Elétron 1: $n = 1$; $l = 0$ **(subnível *s*)**; $m_l = 0$; $m_s = +½$

Elétron 2: $n = 1$; $l = 0$ **(subnível *s*)**; $m_l = 0$; $m_s = -½$

Orbitais e números quânticos

Ex.: $1s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$

$m_l = 0$

Elétron 1: $n = 1$; $l = 0$ **(subnível *s*);** $m_l = 0$; $m_s = +½$

Elétron 2: $n = 1$; $l = 0$ **(subnível *s*);** $m_l = 0$; $m_s = -½$

$$\boxed{m_l = -l, \ldots, 0, \ldots, +l}$$

Orbitais e números quânticos

Ex.: $1s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Elétron 1: $n = 1$; $l = 0$ (subnível s); $m_l = 0$; $m_s = +½$

Elétron 2: $n = 1$; $l = 0$ (subnível s); $m_l = 0$; $m_s = -½$

Orbitais e números quânticos

Ex.: $1s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Elétron 1: $n = 1$; $l = 0$ (subnível s); $m_l = 0$; $m_s = +½$

Elétron 2: $n = 1$; $l = 0$ (subnível s); $m_l = 0$; $\boldsymbol{m_s = -½}$

Orbitais e números quânticos

Ex.: $1s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Elétron 1: $n = 1$; $l = 0$ (subnível s); $m_l = 0$; $m_s = +½$

Elétron 2: $n = 1$; $l = 0$ (subnível s); $m_l = 0$; $m_s = -½$

Orbitais e números quânticos

$2p^1$ [↑ | |]

m_l = -1 0 +1

$n = 2$; $l = 1$(subnível p); $m_l = -1$; $m_s = +½$

$2p^4$ [↑↓ | ↑ | ↑]

m_l = -1 0 +1

Elétron 1: $n = 2$; $l = 1$(subnível p); $m_l = -1$; $m_s = +½$

Elétron 2: $n = 2$; $l = 1$(subnível p); $m_l = -1$; $m_s = -½$

Elétron 3: $n = 2$; $l = 1$(subnível p); $m_l = 0$; $m_s = +½$

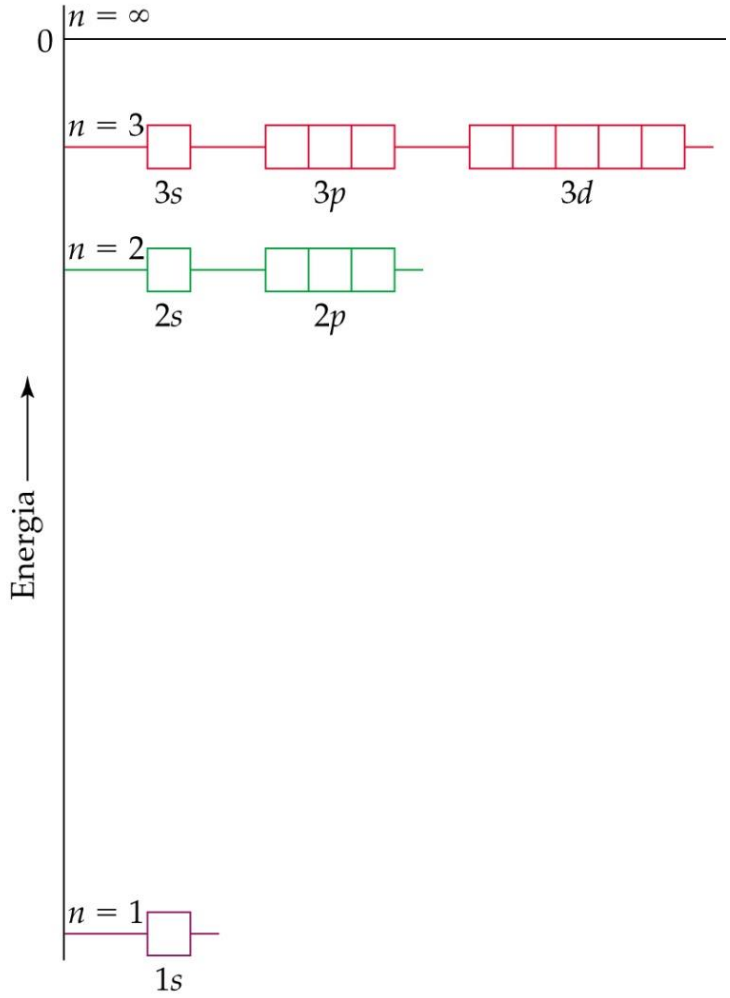
Elétron 4: $n = 2$; $l = 1$(subnível p); $m_l = +1$; $m_s = +½$

Orbitais e números quânticos

- Os orbitais podem ser classificados em termos de energia para produzir um **diagrama de Aufbau**.

- Quando *n* aumenta, o espaçamento entre os níveis de energia torna-se menor.

- No diagrama de Aufbau para um sistema de **<u>um só elétron</u>** os subníveis são <u>degenerados</u> (possuem a mesma energia).



O modelo atômico quântico

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

E.Schorödinger

A posição do elétron é especificada por uma "função de onda"

$$\Psi(x,y,z)$$

As diferentes funções de onda possíveis serão identificadas por 4 números quânticos: *n, l,* m_l e m_s

A equação de Schrödinger

- **Schrödinger** propôs uma equação que contém os termos onda e partícula *para cada elétron*.

- A resolução da equação leva às funções de onda *para cada elétron*.

- A função de onda ψ fornece o contorno da nuvem eletrônica (orbital) *para cada elétron*.

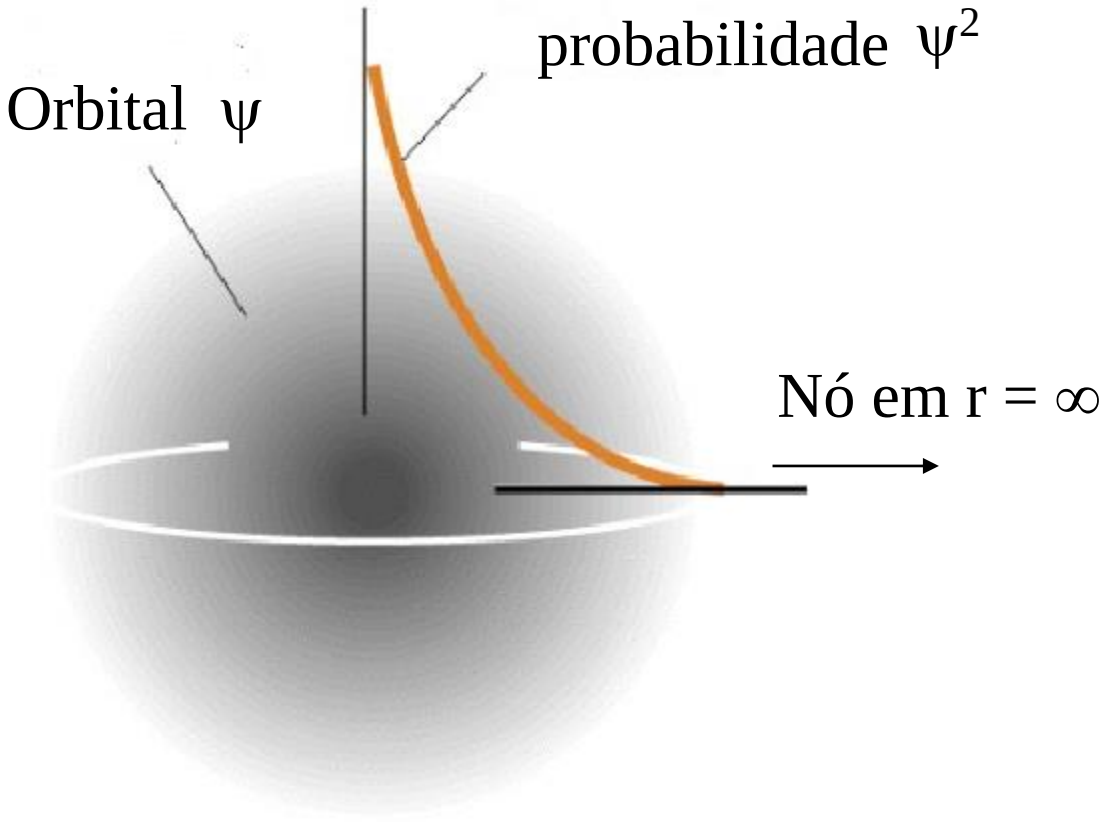
- O quadrado da função de onda fornece a probabilidade de se encontrar o elétron, isto é, dá a densidade eletrônica para o átomo.

Algumas funções de onda mais para outros estados do H e para outros átomos hidrogenóides com núcleo Z:

Aqui a_0 é o raio de Bohr e $\sigma = r/a_0$

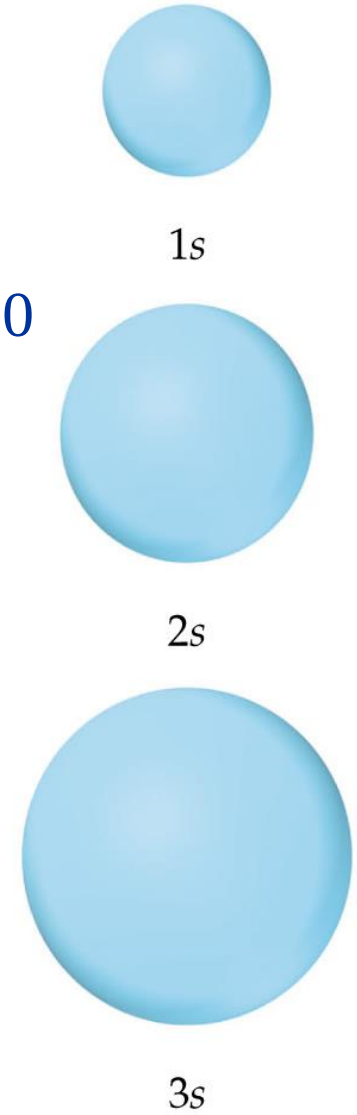
$n = 1,$	$\ell = 0,$	$m = 0$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$
$n = 2,$	$\ell = 0,$	$m = 0$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\sigma)e^{-\sigma/2}$
	$\ell = 1,$	$m = 0$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}\cos\theta$
	$\ell = 1,$	$m = \pm 1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}\sin\theta\cos\phi$
			$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}\sin\theta\sin\phi$
$n = 3,$	$\ell = 0,$	$m = 0$	$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27-18\sigma+2\sigma^2)e^{-\sigma/3}$
	$\ell = 1,$	$m = 0$	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(6-\sigma)e^{-\sigma/3}\cos\theta$
	$\ell = 1,$	$m = \pm 1$	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(6-\sigma)e^{-\sigma/3}\sin\theta\cos\phi$
			$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma(6-\sigma)e^{-\sigma/3}\sin\theta\sin\phi$

“Nuvem eletrônica” tridimensional que corresponde ao elétron no orbital 1s do hidrogênio

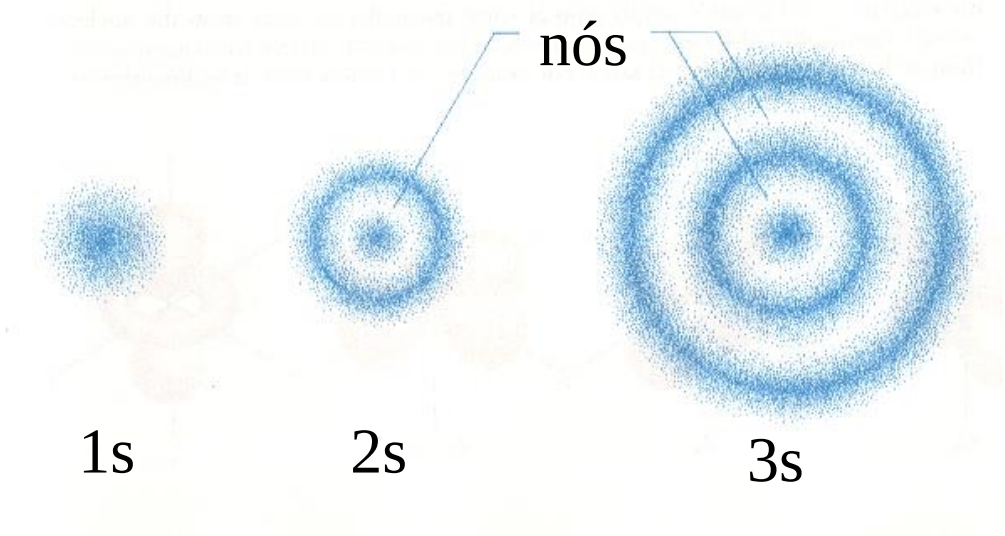


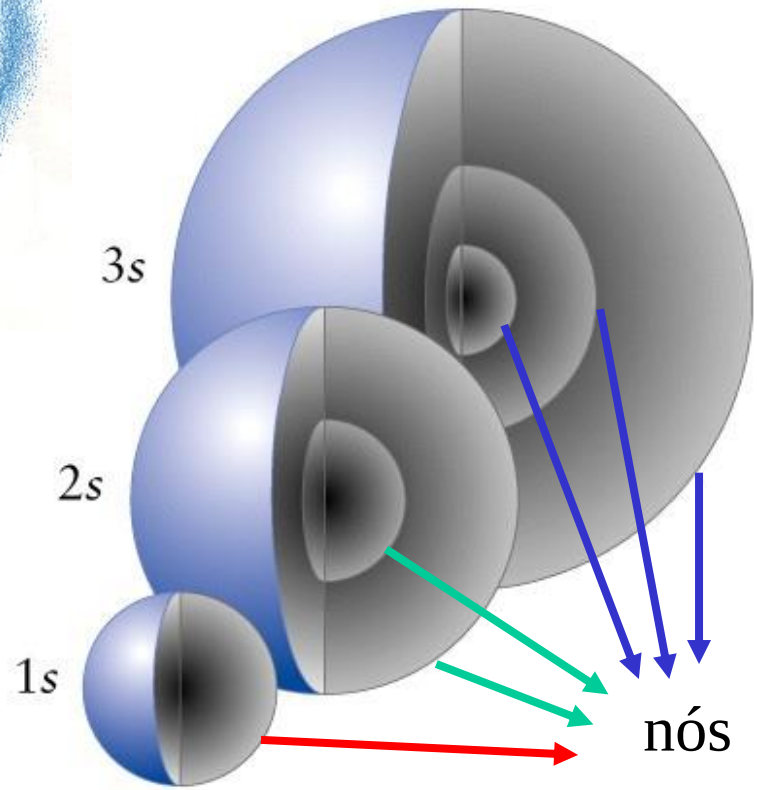
Orbitais *s*

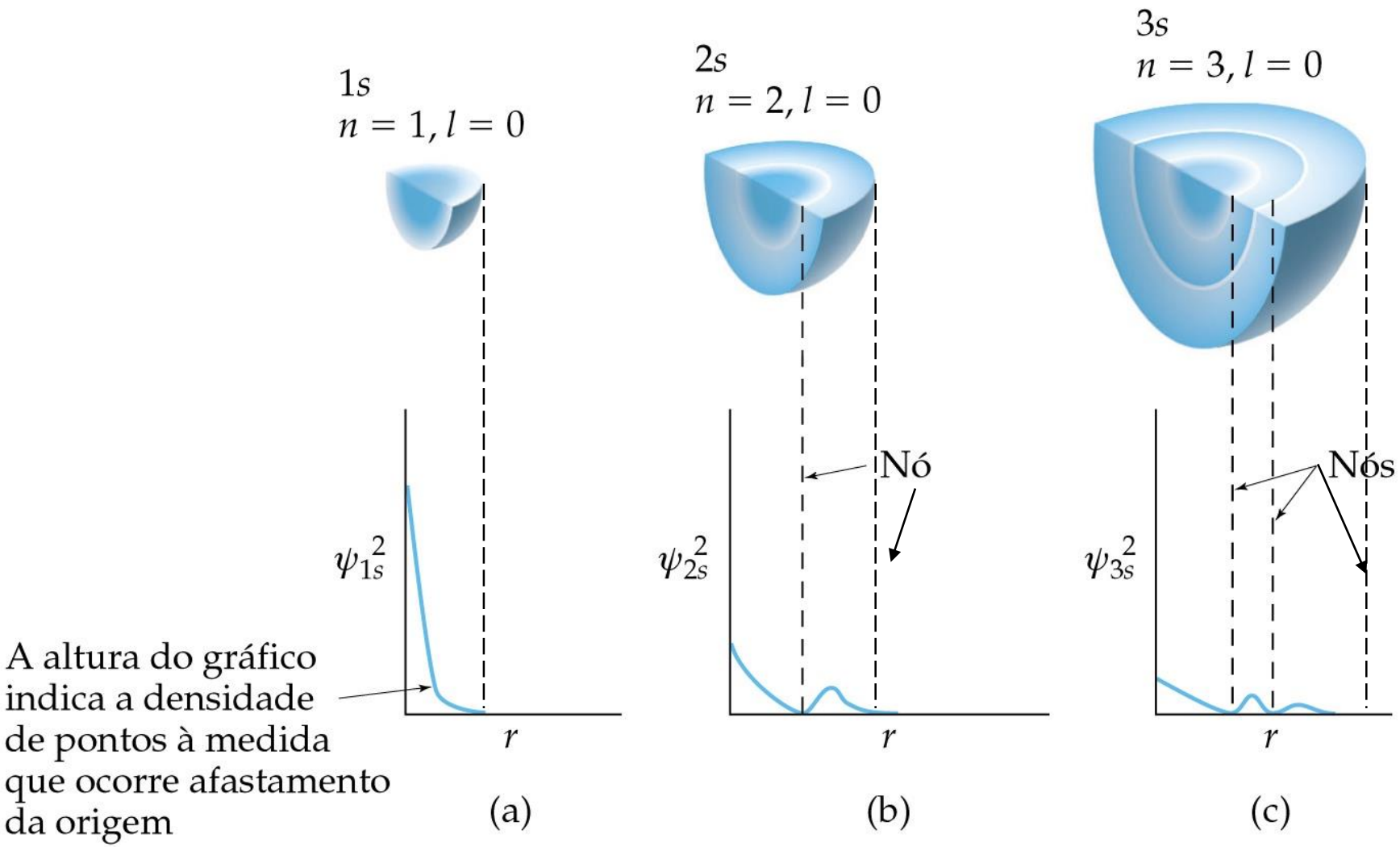
- Existe um orbital *s* em cada camada (1*s*, 2*s*, 3*s*, ...), $l = 0$
- Corresponde ao valor permitido de $m_l = 0$.
- Todos os orbitais *s* são esféricos.
- À medida que *n* aumenta, os orbitais *s* ficam maiores.
- À medida que *n* aumenta, aumenta o número de nós.
- Orbitais *s* possuem apenas ***nós esféricos (ou radiais).***



Orbitais 1s, 2s e 3s representados por superfícies representando ~90% de probabilidade de se encontrar o e^-






1s
n = 1, l = 0
2s
n = 2, l = 0
3s
n = 3, l = 0
Nó
Nós
ψ²1s
ψ²2s
ψ²3s
r
r
r
A altura do gráfico indica a densidade de pontos à medida que ocorre afastamento da origem
(a)
(b)
(c)

Orbitais *p*

- Existem três orbitais *p*, p_x, p_y, e p_z; $l = 1$

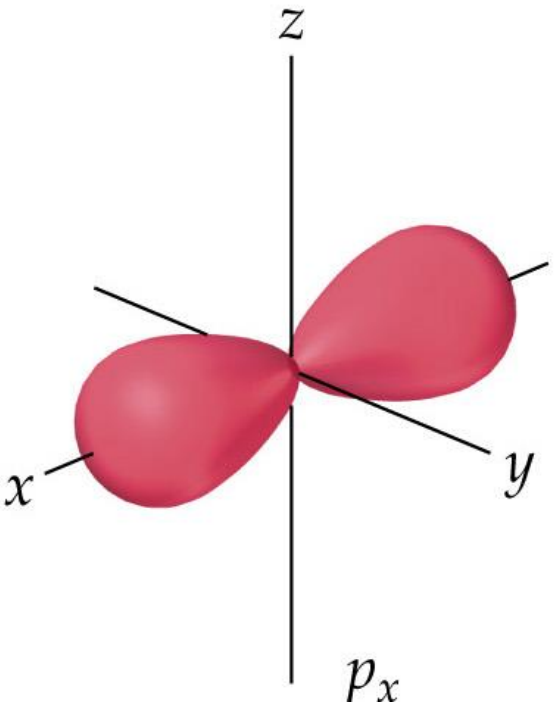
- Correspondem aos valores permitidos de m_l, -1, 0, e +1.

- <u>Todos os orbitais *p* têm um nó que passa pelo núcleo: *nó angular*</u>
  $\therefore$ Os orbitais têm a forma de halteres.

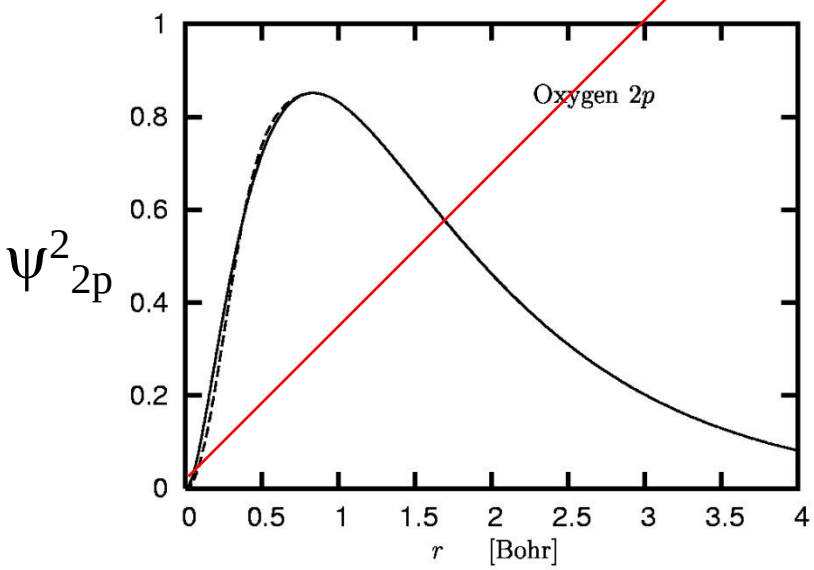
- Os três orbitais *p* localizam-se ao longo dos eixos *x*, *y* e *z* de um sistema cartesiano.

- À medida que *n* aumenta, os orbitais *p* ficam maiores.

Orbitais 2*p*

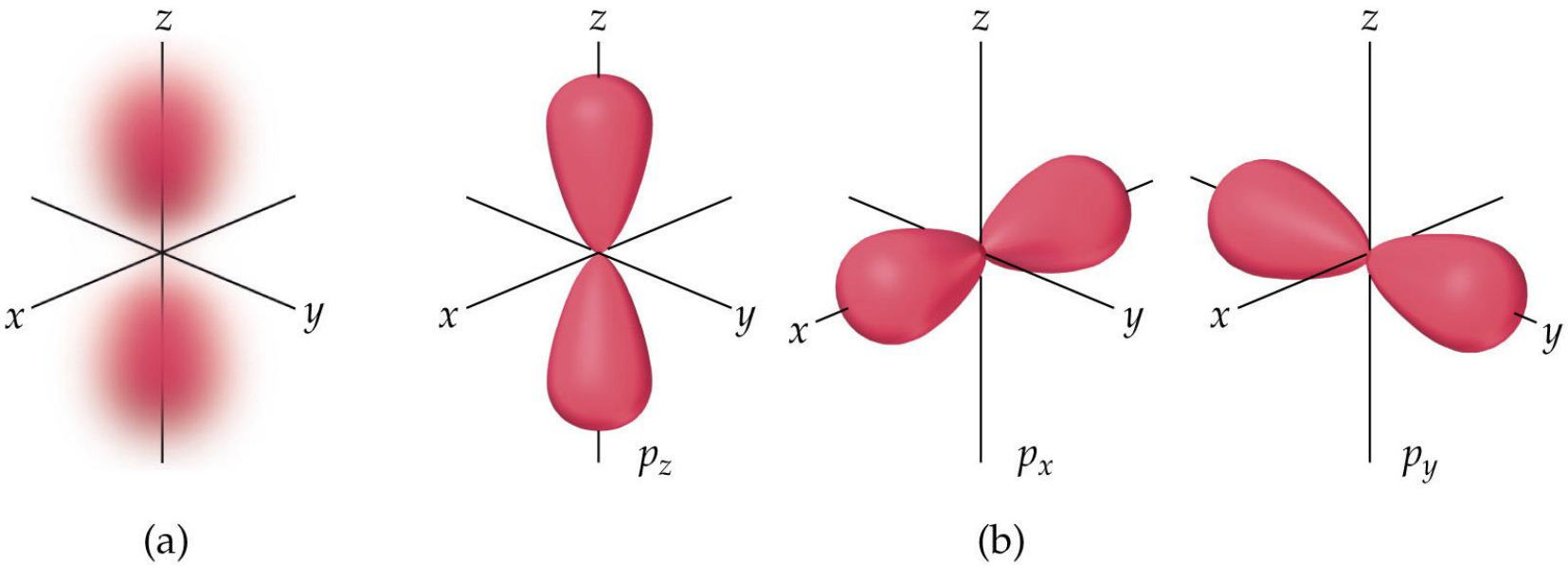


Nó angular

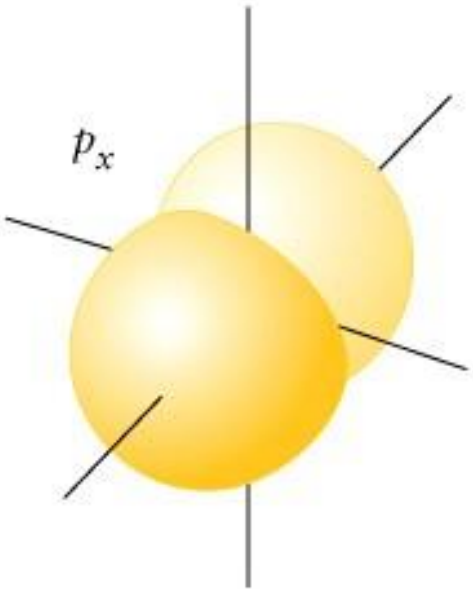


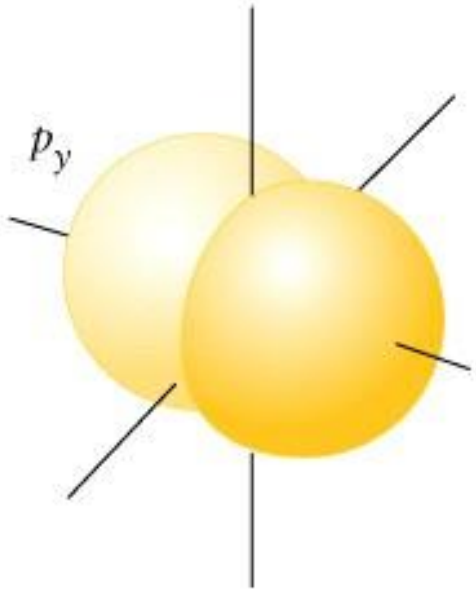
Nó esférico (quando $\psi^2 = 0$)

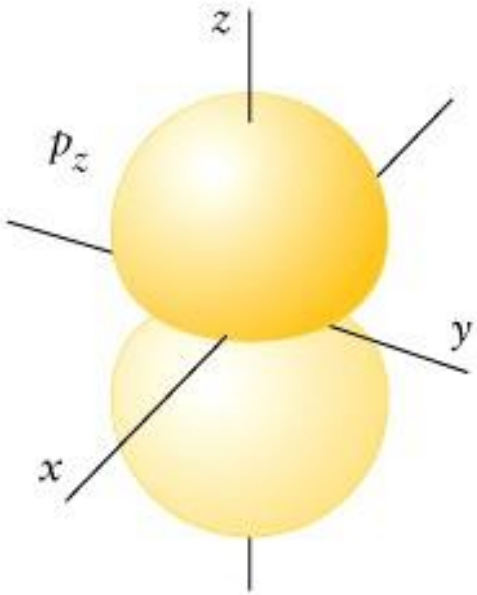
Orbitais *p*



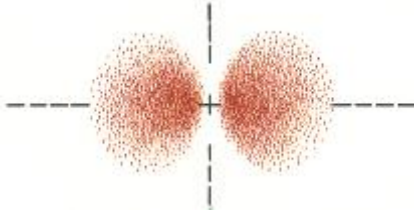
Superfícies para os orbitais p

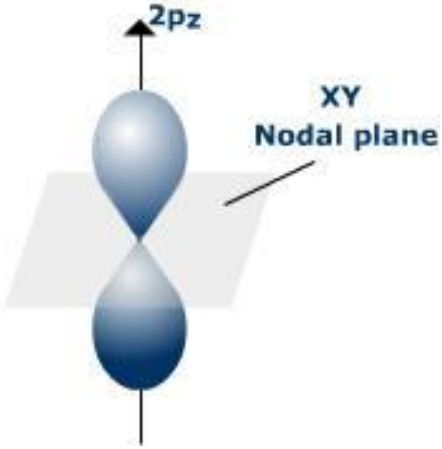


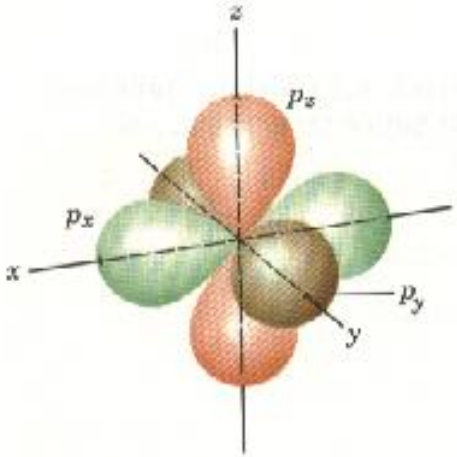




plano nodal
(nó angular)



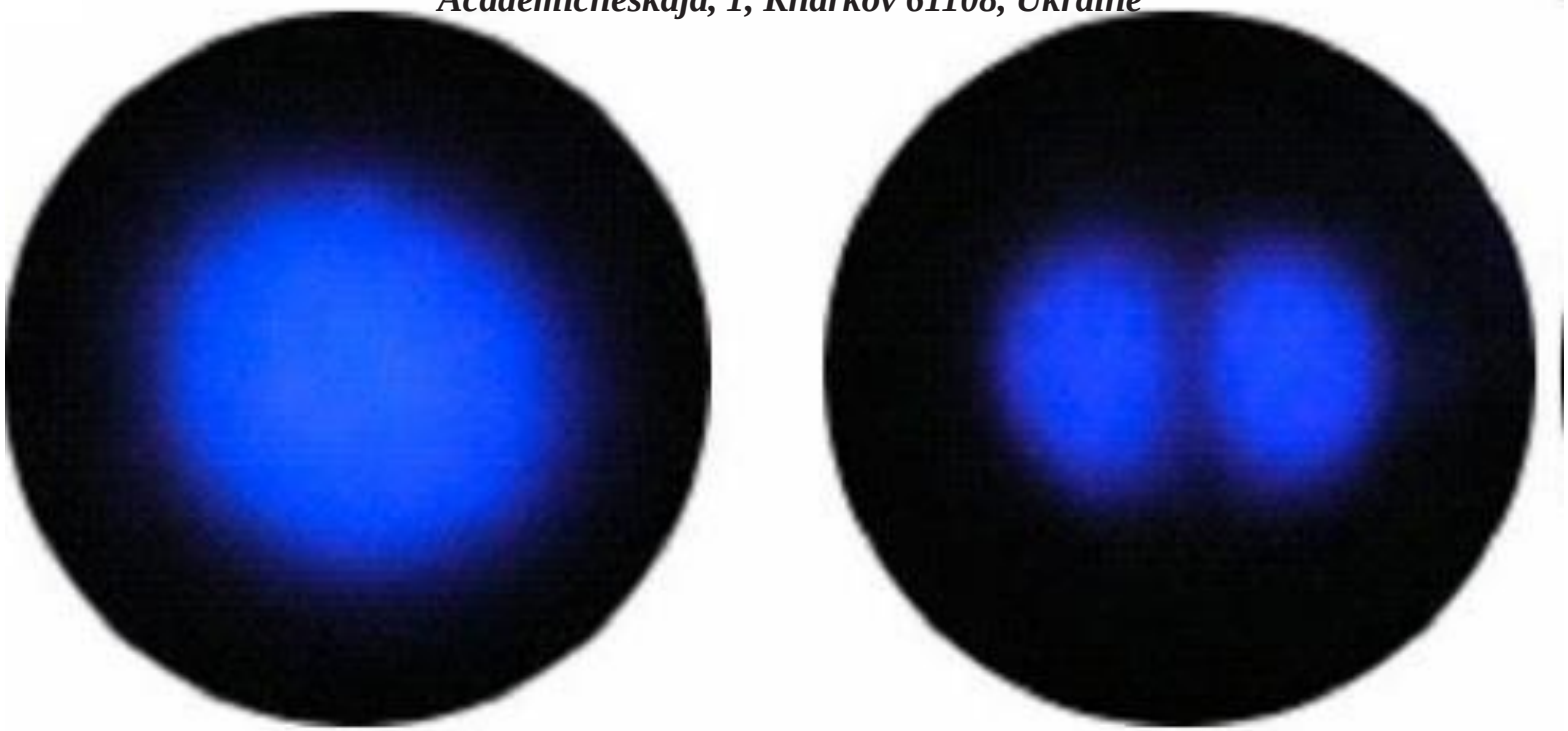




Imaging the atomic orbitals of carbon atomic chains with field-emission electron microscopy

PHYSICAL REVIEW B 80, 165404, 2009

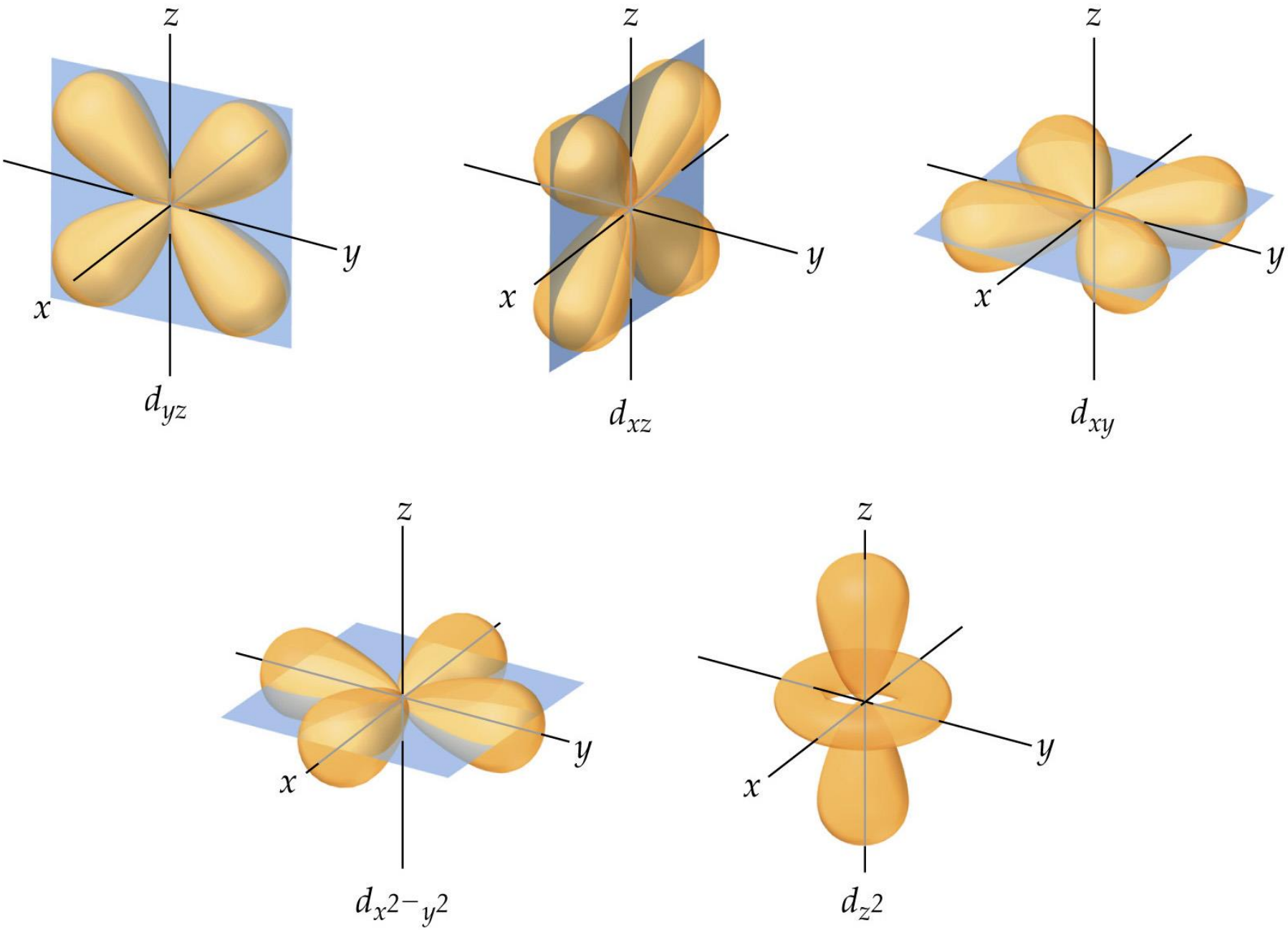
I. M. Mikhailovskij,E. V. Sadanov, T. I. Mazilova, V. A. Ksenofontov, and O. A. Velicodnaja
Department of Low Temperatures and Condensed State, National Scientific Center,
Kharkov Institute for Physics and Technology,
Academicheskaja, 1, Kharkov 61108, Ukraine



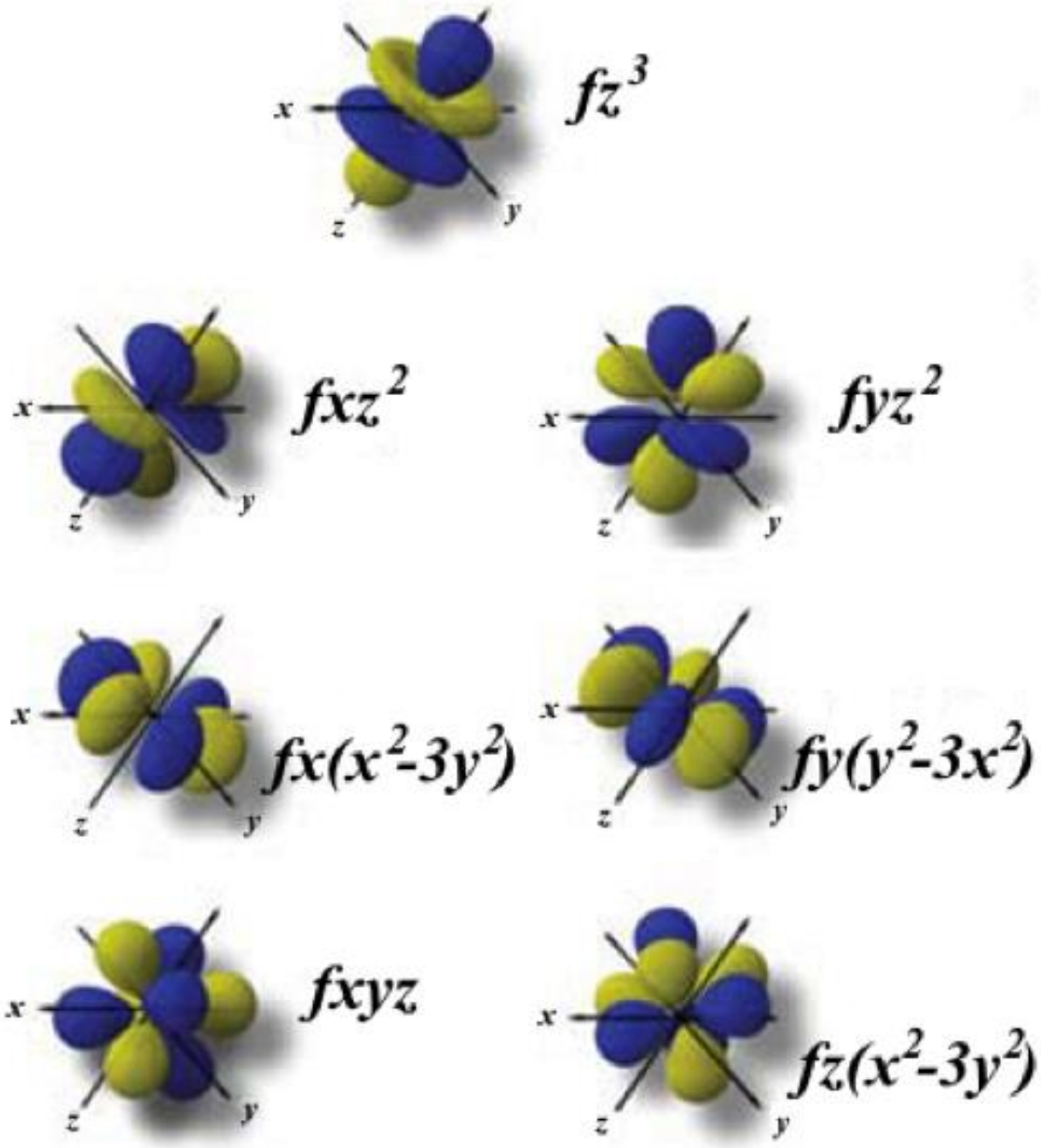
The first detailed images of atoms show various arrangements of the clouds of electrons surrounding a carbon atom. A and B depict two different arrangements of the electron clouds.
Image Credit: Kharkov Institute for Physics and Technology

Orbitais *d*

- Existem cinco orbitais *d*: d_{xy}, d_{zx}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$ *e* d_{z^2}; $l = 2$
- Correspondem aos valores permitidos de m_l, -2, -1, 0, +1 e +2.
- Três dos orbitais *d* encontram-se em um plano bissecante aos eixos *x*, *y* e *z*.
- Dois dos orbitais *d* se encontram em um plano alinhado ao longo dos eixos *x*, *y* e *z*.
- Quatro dos orbitais *d* têm quatro lóbulos cada.
- Um orbital *d* tem dois lóbulos e um anel.


z
y
x
d_{yz}
z
y
x
d_{xz}
z
y
x
d_{xy}
z
y
x
$d_{x^2-y^2}$
z
y
x
d_{z^2}

Orbitais *f*



Os números quânticos e os nós (considerando os nós no infinito)

Orbital		Nº total de nós	Nós angulares	Nós esféricos
1s	(l = 0)	1	0	1
2s	(l = 0)	2	0	2
3s	(l = 0)	3	0	3
2p	(l = 1)	2	1	1
3p	(l = 1)	3	1	2
3d	(l = 2)	3	2	1
4d	(l = 2)	4	2	2
4f	(l = 3)	4	3	1
5f	(l = 3)	5	3	2
5g	(l = 4)	5	4	1

n = número total de nós
l = número de nós angulares
$(n - l)$ = número de nós esféricos