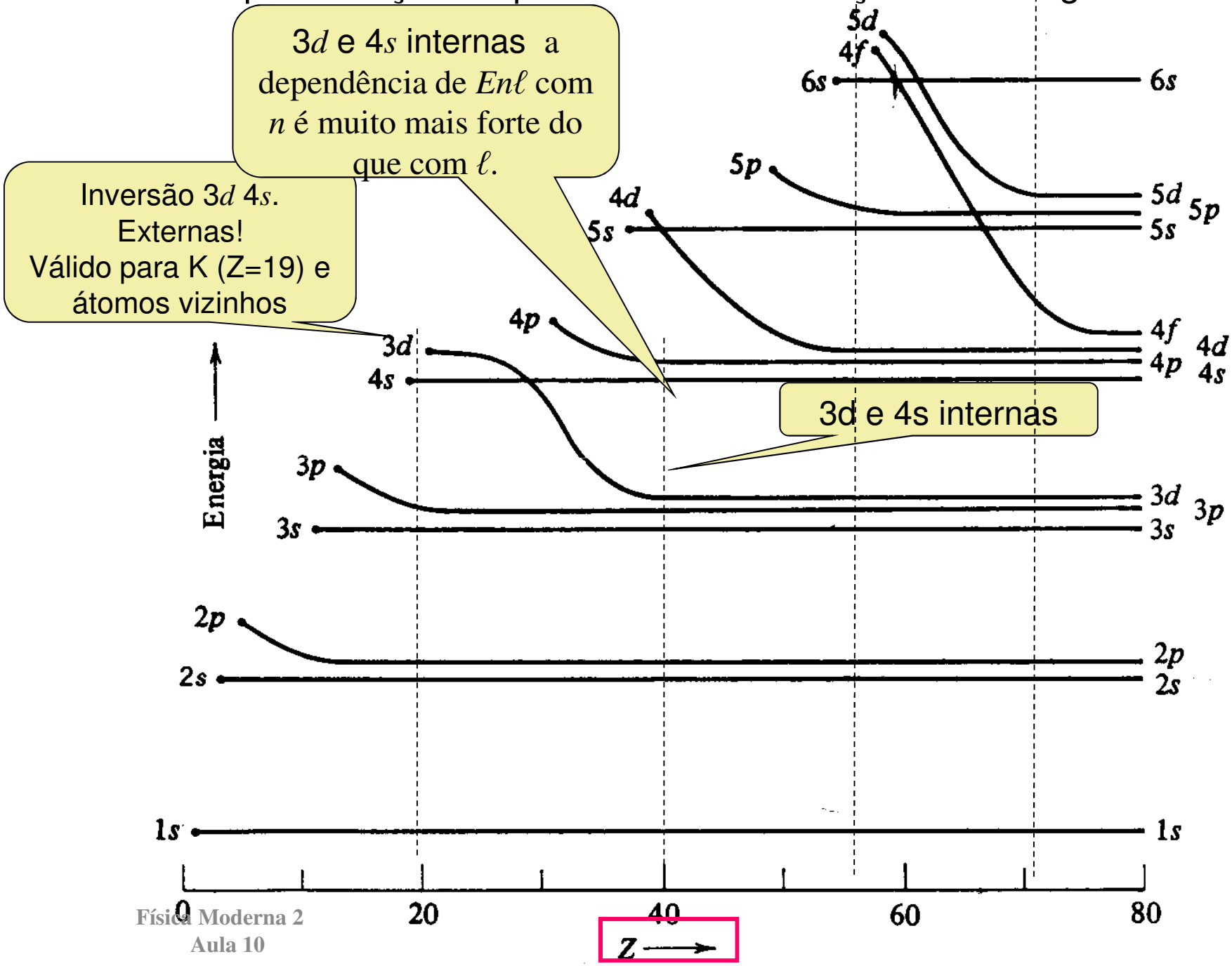
Universidade de São Paulo
Instituto de Física

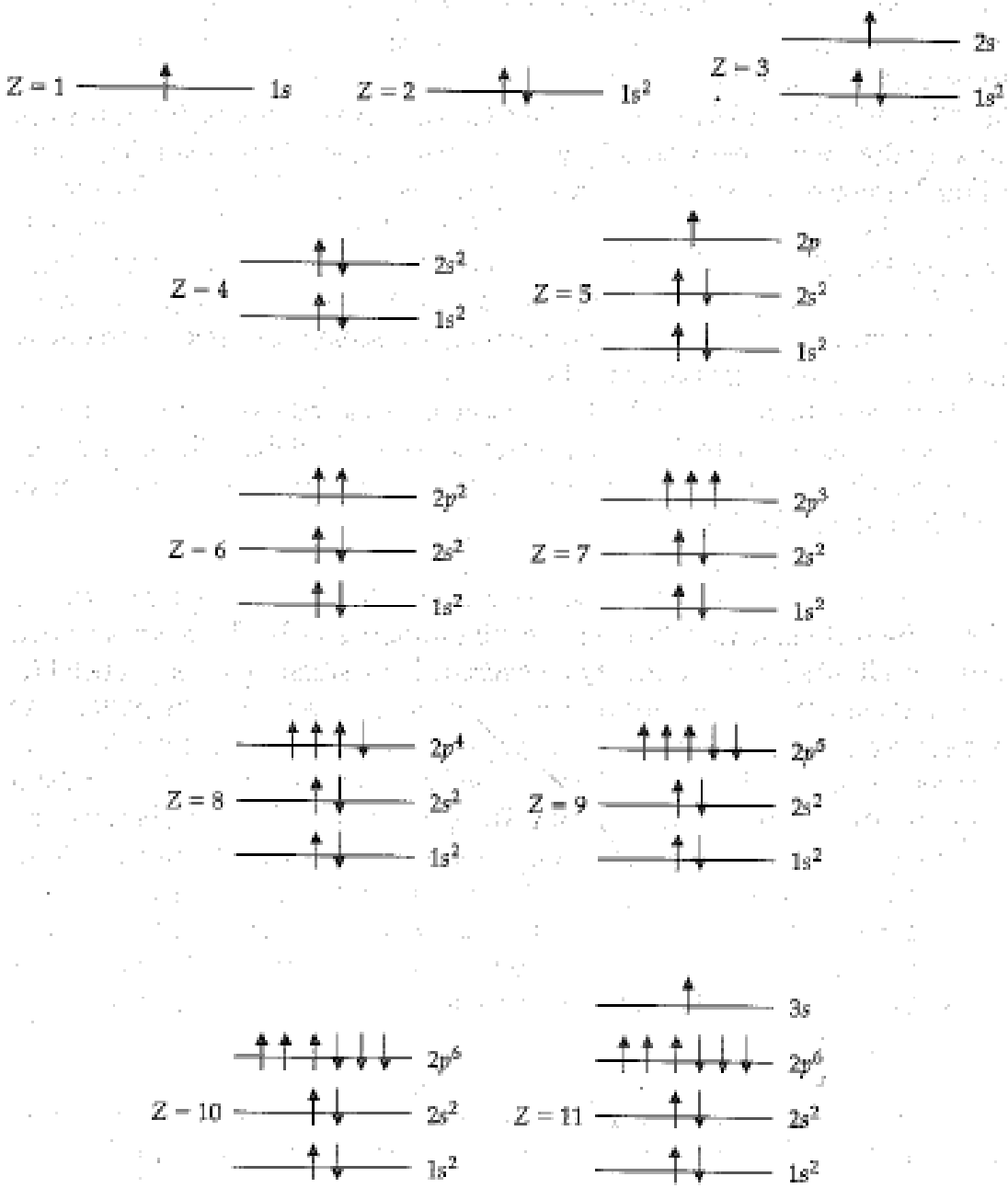
Física Moderna II

Profa. Márcia de Almeida Rizzutto

1o. Semestre de 2011

Representação esquemática da ordenação em energia





• **Figure 11–2** How the electron shells are filled for atoms with Z ranging from 1 to 11. The Pauli principle dictates that no more than two electrons can occupy a given atomic state.

Tabela Periódica dos elementos

Alcalinos, um elétron livre na camada (pode ser facilmente removido), bons condutores

Todos possuem subcamada fechada

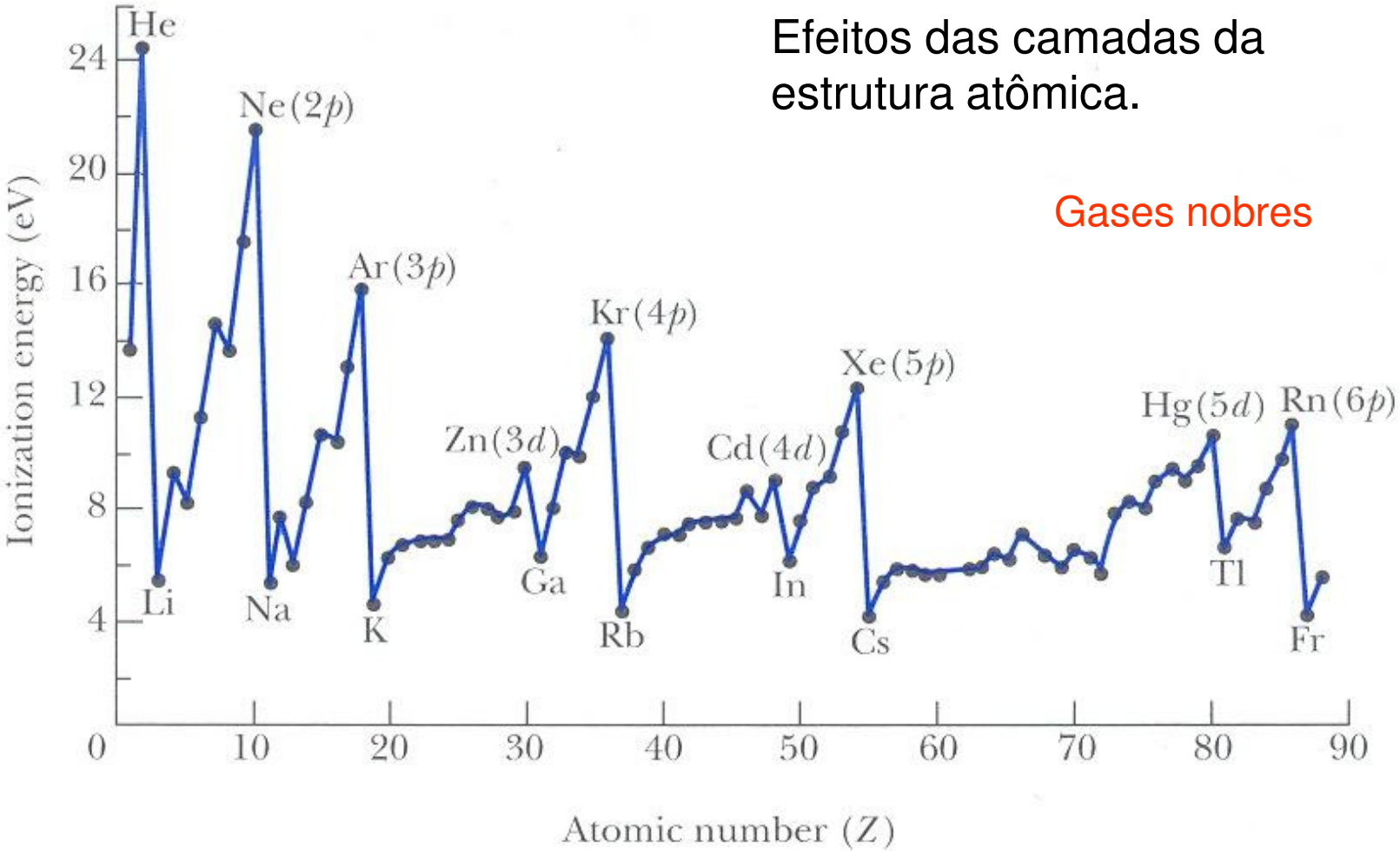
Closed shells	Alkalis	Alkaline earths																Rare Halogens gases
Groups:	1	2										13	14	15	16	17		18
2	1 H $1s$																	2 He $1s^2$
8 $1s^2$	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$										5 B $2s^2\,2p^1$	6 C $2s^2\,2p^2$	7 N $2s^2\,2p^3$	8 O $2s^2\,2p^4$	9 F $2s^2\,2p^5$		10 Ne $2s^2\,2p^6$
8 $2s^2 2p^6$	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$										13 Al $3s^2\,3p^1$	14 Si $3s^2\,3p^2$	15 P $3s^2\,3p^3$	16 S $3s^2\,3p^4$	17 Cl $3s^2\,3p^5$		18 Ar $3s^2\,3p^6$
18 $3s^2 3p^6$	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^1\,4s^2$	22 Ti $3d^2\,4s^2$	23 V $3d^3\,4s^2$	24 Cr $3d^5\,4s^1$	25 Mn $3d^5\,4s^2$	26 Fe $3d^6\,4s^2$	27 Co $3d^7\,4s^2$	28 Ni $3d^8\,4s^2$	29 Cu $3d^{10}\,4s^1$	30 Zn $3d^{10}\,4s^2$	31 Ga $3d^{10}\,4s^2\,4p^1$	32 Ge $3d^{10}\,4s^2\,4p^2$	33 As $3d^{10}\,4s^2\,4p^3$	34 Se $3d^{10}\,4s^2\,4p^4$	35 Br $3d^{10}\,4s^2\,4p^5$	36 Kr $3d^{10}\,4s^2\,4p^6$
18 $3d^{10}4s^2 4p^6$	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^1\,5s^2$	40 Zr $4d^2\,5s^2$	41 Nb $4d^4\,5s^1$	42 Mo $4d^5\,5s^1$	43 Tc $4d^6\,5s^1$	44 Ru $4d^7\,5s^1$	45 Rh $4d^8\,5s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10}\,5s^1$	48 Cd $4d^{10}\,5s^2$	49 In $4d^{10}\,5s^2\,5p^1$	50 Sn $4d^{10}\,5s^2\,5p^2$	51 Sb $4d^{10}\,5s^2\,5p^3$	52 Te $4d^{10}\,5s^2\,5p^4$	53 I $4d^{10}\,5s^2\,5p^5$	54 Xe $4d^{10}\,5s^2\,5p^6$
32 $4d^{10}5s^2 5p^6$	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La $5d^1\,6s^2$	72 Hf $4f^{14}\,5d^2\,6s^2$	73 Ta $4f^{14}\,5d^3\,6s^2$	74 W $4f^{14}\,5d^4\,6s^2$	75 Re $4f^{14}\,5d^5\,6s^2$	76 Os $4f^{14}\,5d^6\,6s^2$	77 Ir $4f^{14}\,5d^9\,6s^1$	78 Pt $4f^{14}\,5d^9\,6s^1$	79 Au $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^1$	80 Hg $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2$	81 Tl $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^1$	82 Pb $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^2$	83 Bi $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^3$	84 Po $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^4$	85 At $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^5$	86 Rn $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2\,6p^6$
$4f^{14}5d^{10}6s^2 6p^6$	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac $6d^1\,7s^2$	104 Rf $5f^{14}\,6d^2\,7s^2$	105 Db $5f^{14}\,6d^3\,7s^2$	106 Sg $5f^{14}\,6d^4\,7s^2$	107 Bh $5f^{14}\,6d^5\,7s^2$	108 Hs $5f^{14}\,6d^6\,7s^2$	109 Mt $5f^{14}\,6d^7\,7s^2$	110 $5f^{14}\,6d^9\,7s^1$	111 $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^1$	112 $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2$						

Transition elements: 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Lanthanides	58 Ce $4f^2\,6s^2$	59 Pr $4f^3\,6s^2$	60 Nd $4f^4\,6s^2$	61 Pm $4f^5\,6s^2$	62 Sm $4f^6\,6s^2$	63 Eu $4f^7\,6s^2$	64 Gd $4f^7\,6s^2\,5d^1$	65 Tb $4f^9\,6s^2$	66 Dy $4f^{10}\,6s^2$	67 Ho $4f^{11}\,6s^2$	68 Er $4f^{12}\,6s^2$	69 Tm $4f^{13}\,6s^2$	70 Yb $4f^{14}\,6s^2$	71 Lu $4f^{14}\,5d^1\,6s^2$
Actinides	90 Th $6d^2\,7s^2$	91 Pa $5f^2\,6d^1\,7s^2$	92 U $5f^3\,6d^1\,7s^2$	93 Np $5f^4\,6d^1\,7s^2$	94 Pu $5f^6\,7s^2$	95 Am $5f^7\,7s^2$	96 Cm $5f^7\,6d^1\,7s^2$	97 Bk $5f^8\,6d^1\,7s^2$	98 Cf $5f^{10}\,7s^2$	99 Es $5f^{11}\,7s^2$	100 Fm $5f^{12}\,7s^2$	101 Md $5f^{13}\,7s^2$	102 No $5f^{14}\,7s^2$	103 Lr $5f^{14}\,6d^1\,7s^2$

Energia de ionização

Energia para ionizar o átomo (remover um elétron do átomo)



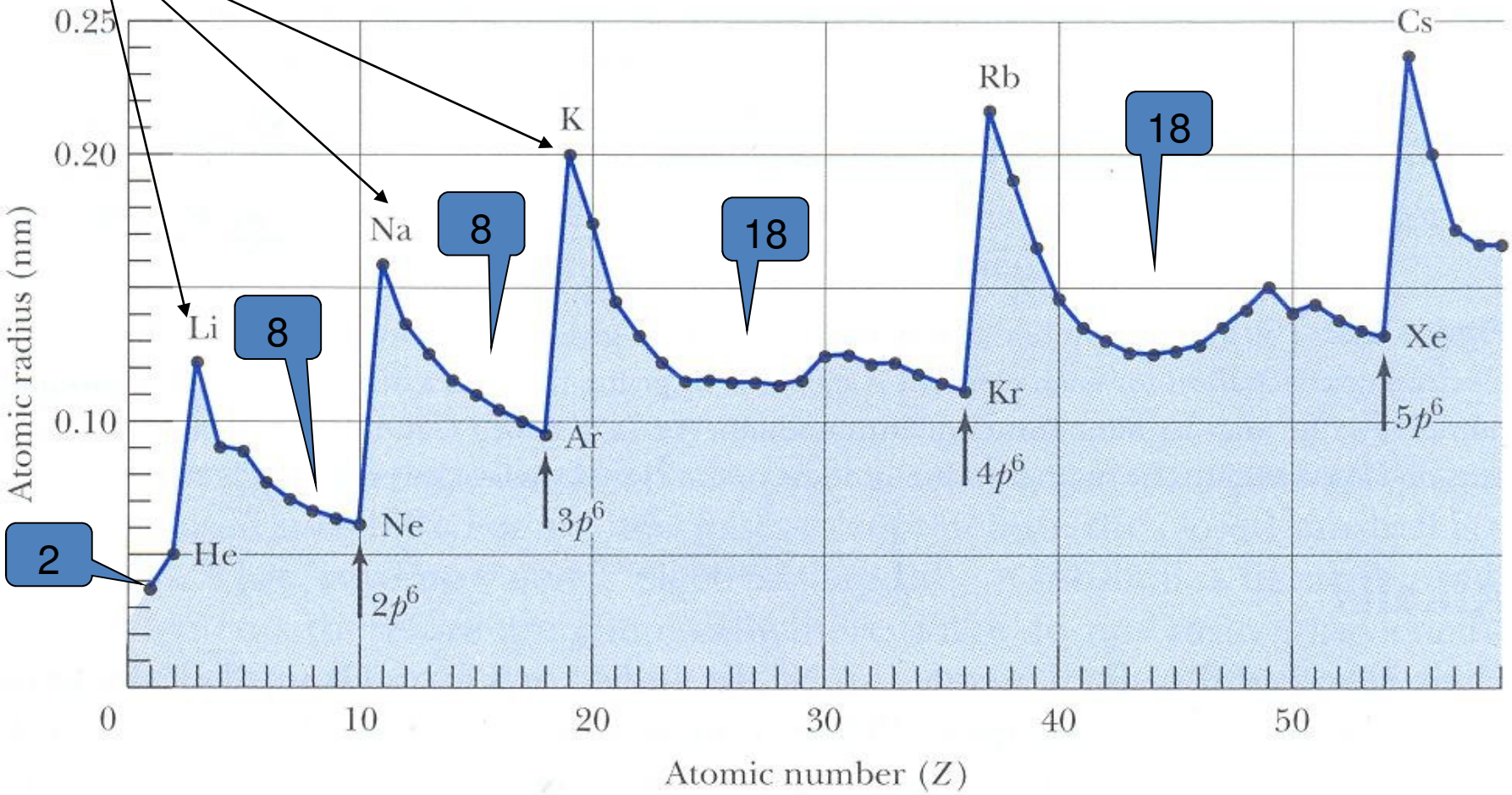
Efeitos das camadas da estrutura atômica.

Gases nobres

Alcalinos, um elétron livre na camada (pode ser facilmente removido)

Raios atômicos

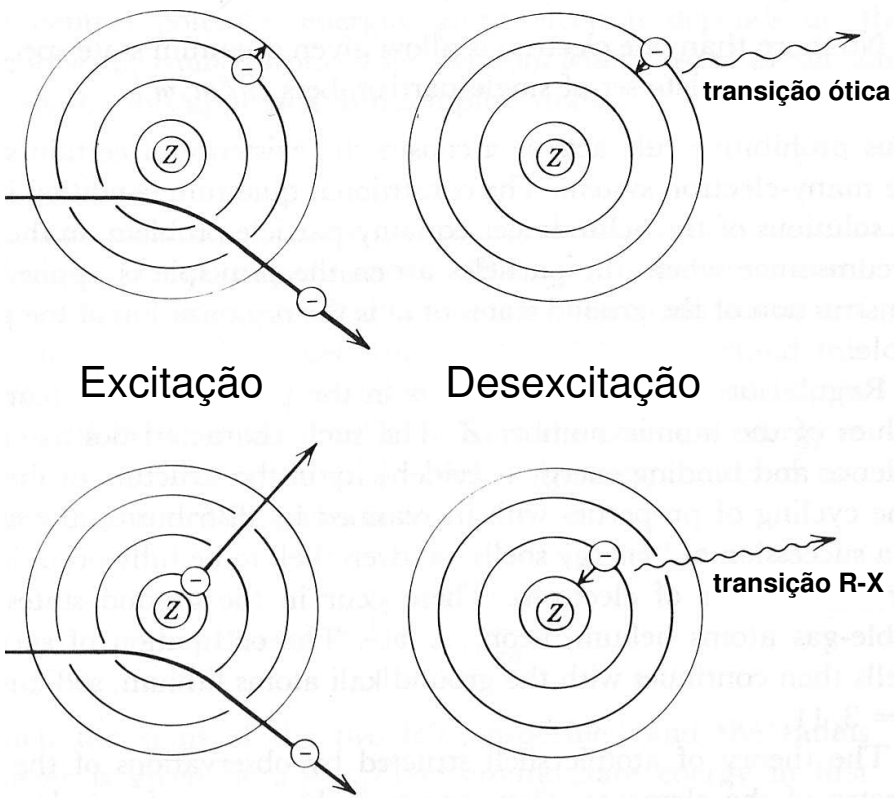
Os metais alcalinos (Li,Na,K,Rb..- 1 e^- na camada s) e os alcalinos terrosos (Be,Mg,Ca,Sr..- 2 e^- na camada s) possuem os maiores raios atômicos, aumento brusco depois de cada camada ou subcamada completada



A organização da tabela periódica reflete a distribuição dos e^- nas camadas mais externas dos átomos.

↓

Transições óticas



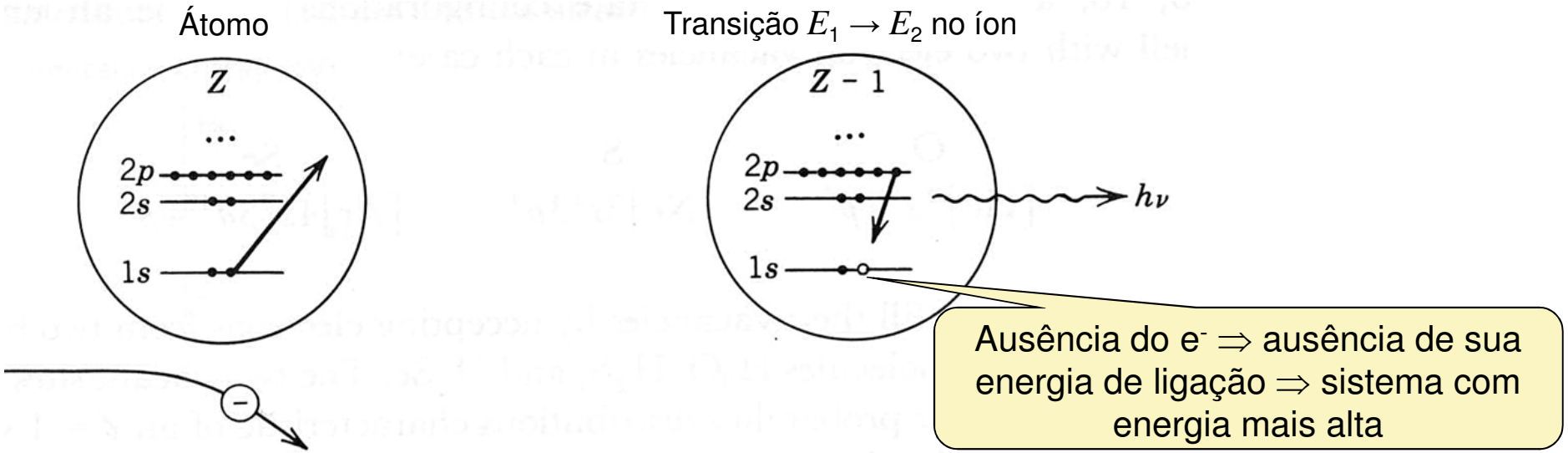
No entanto, é importante lembrar que a teoria de camadas também governa as camadas internas dos átomos, onde os e- são muito mais ligados e as energias envolvidas mais intensas.

As transições eletrônicas de elétrons em camadas internas são acompanhadas de grande transferência de momento. Se um fóton é emitido, temos neste caso um raio-X com comprimento de onda (energia) característica de cada átomo.

.

Espectros de Raio-X

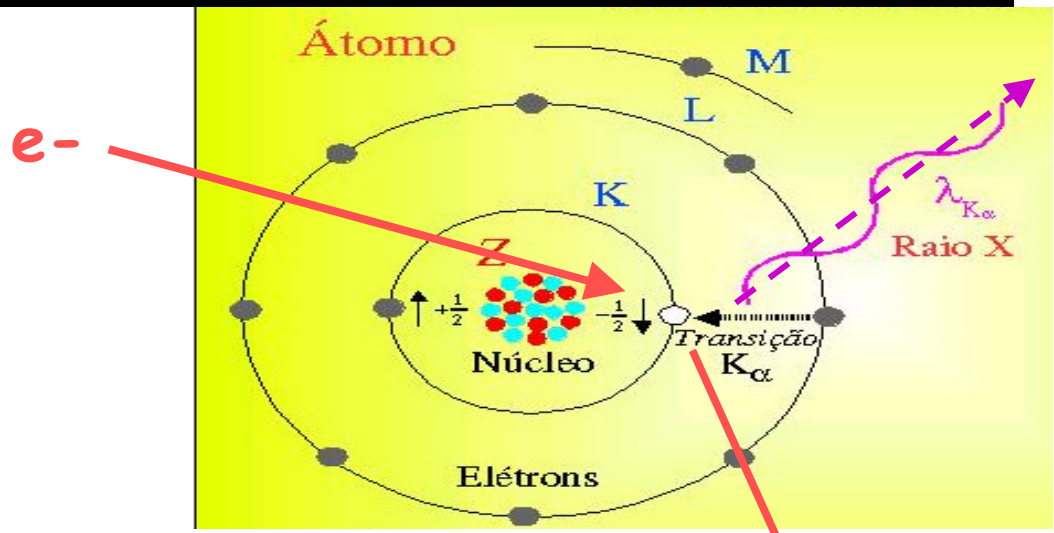
Emissão de Raio-X

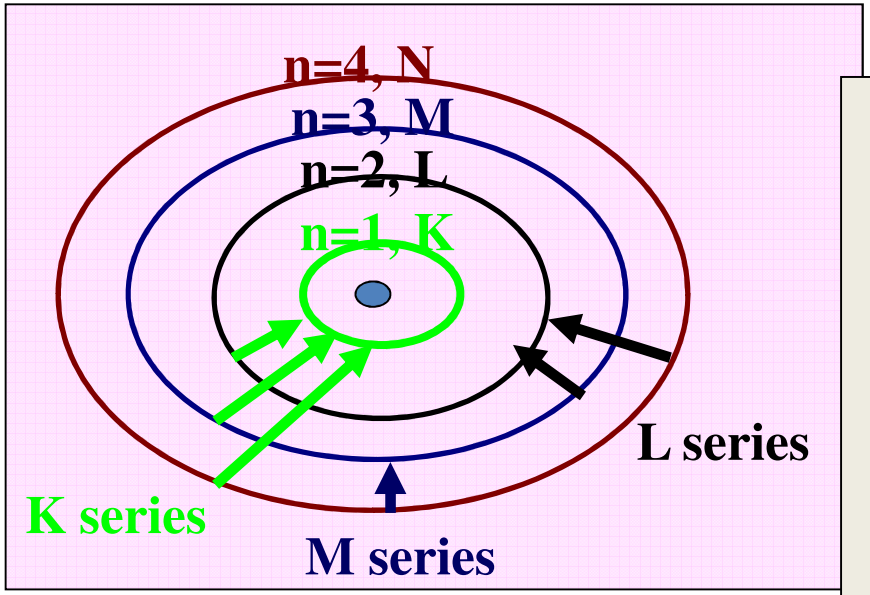


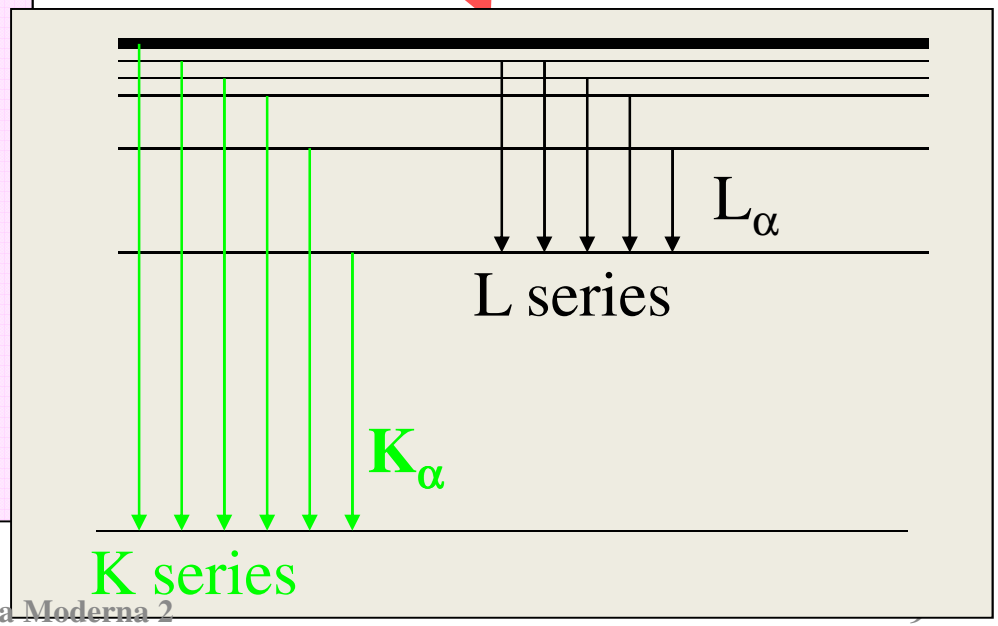
Como resultado temos a excitação de um estado iônico com energia E_1. Isso pode ser representado pela criação de uma vacância (ou buraco) em uma das camadas internas completas. Atenção: nesse caso, estamos assumindo que o e^- tenha sido expulso do átomo, mas ele poderia ir para um estado ligado desocupado, acima da última camada. O que não pode acontecer é dele ir para um estado já ocupado por outro e^- (Pauli).

A desexcitação radiativa do sistema se dá quando um e^- de uma camada de energia mais elevada ocupa o buraco e emite um fóton de energia $h\nu = E_1 - E_2$, onde E_2 é a energia do estado final.

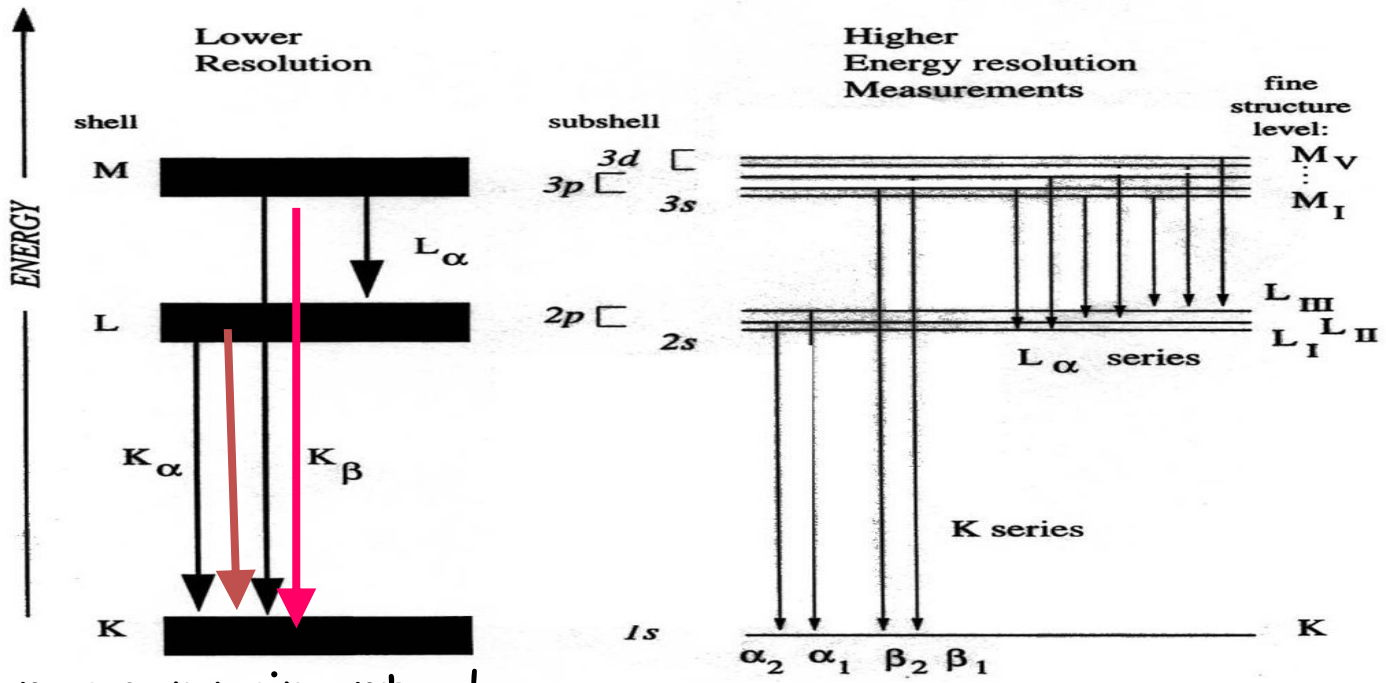
Ionização e De-excitação







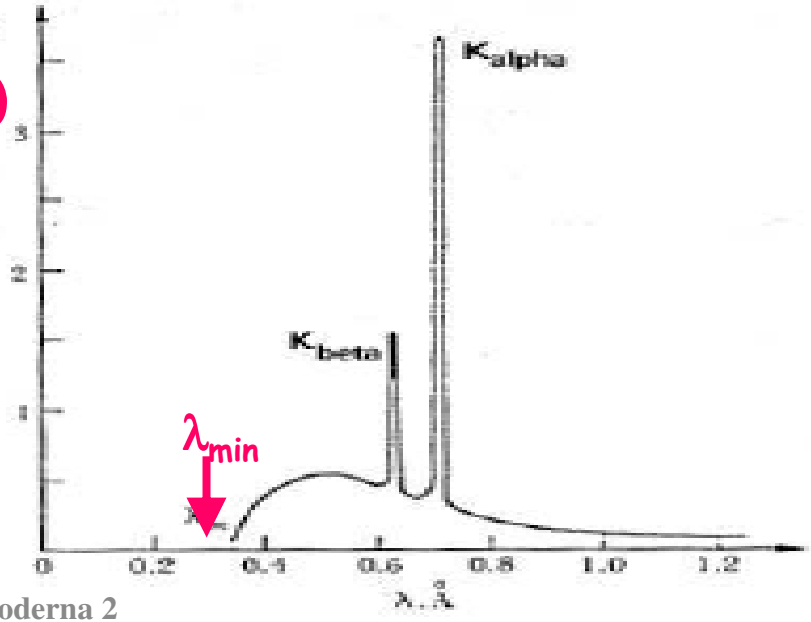
http://www.labdid.if.usp.br



- O fóton de menor comprimento de onda, λ_{min}, seria emitido quando o elétron perdesse o máximo **(toda)** de sua energia cinética durante a colisão (K´ =0).

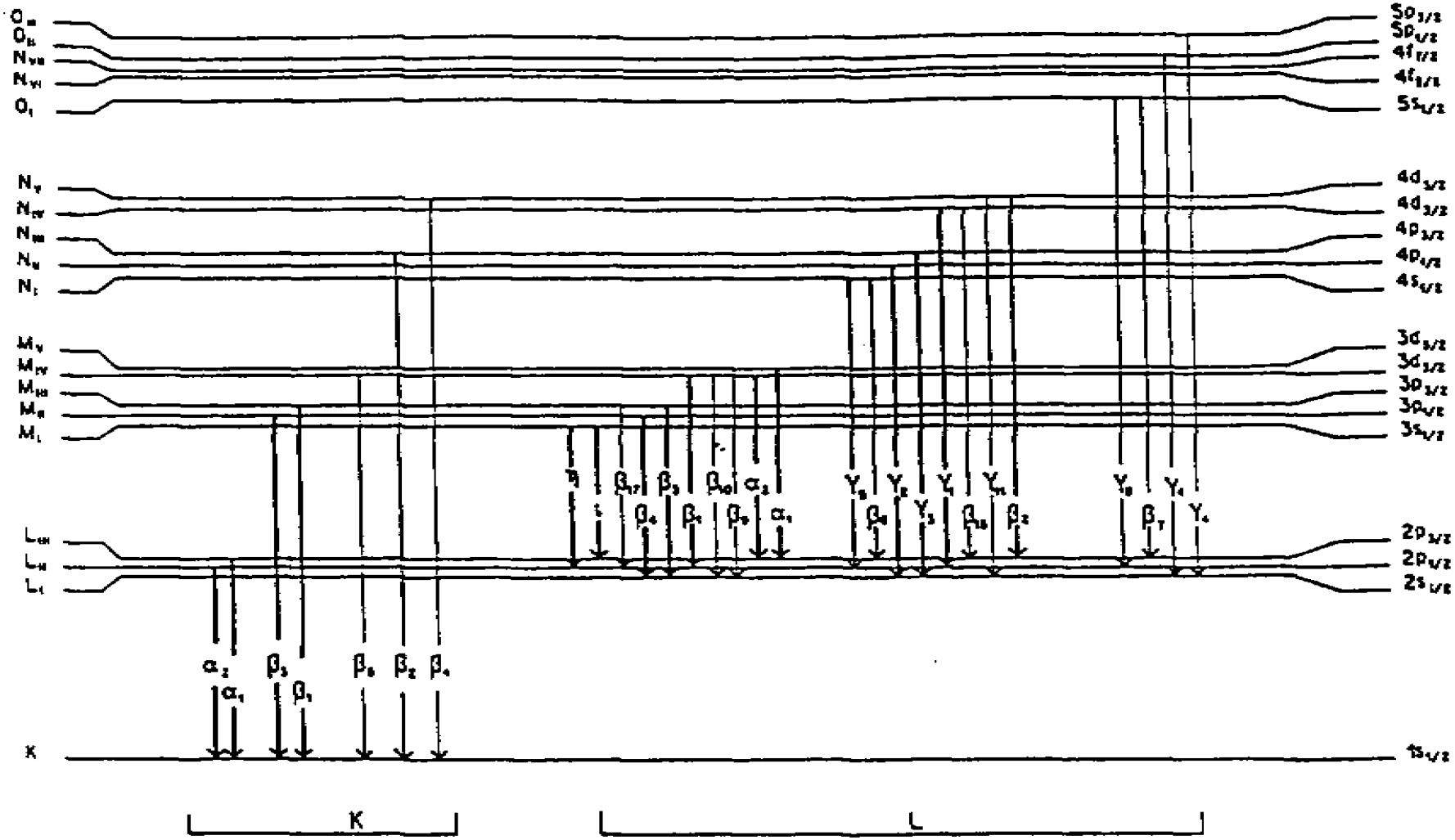
energia inicial do eletron

$$K = eV = hc/\lambda_{min}$$



http://www.labdid.if.usp.br

Principais transições de dipolo para raios-X



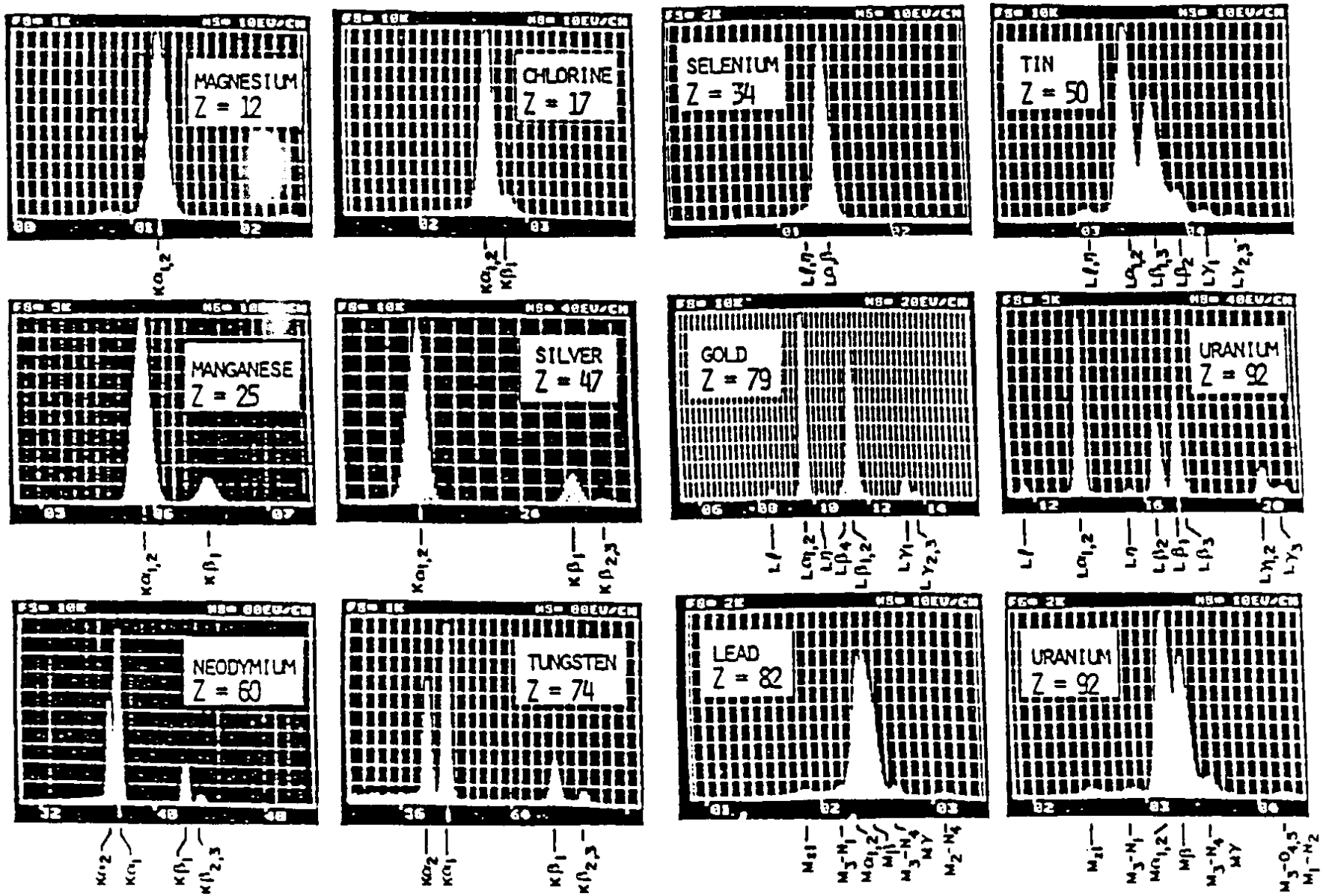
K_α - transições de L→K

K_β - transições de M→K

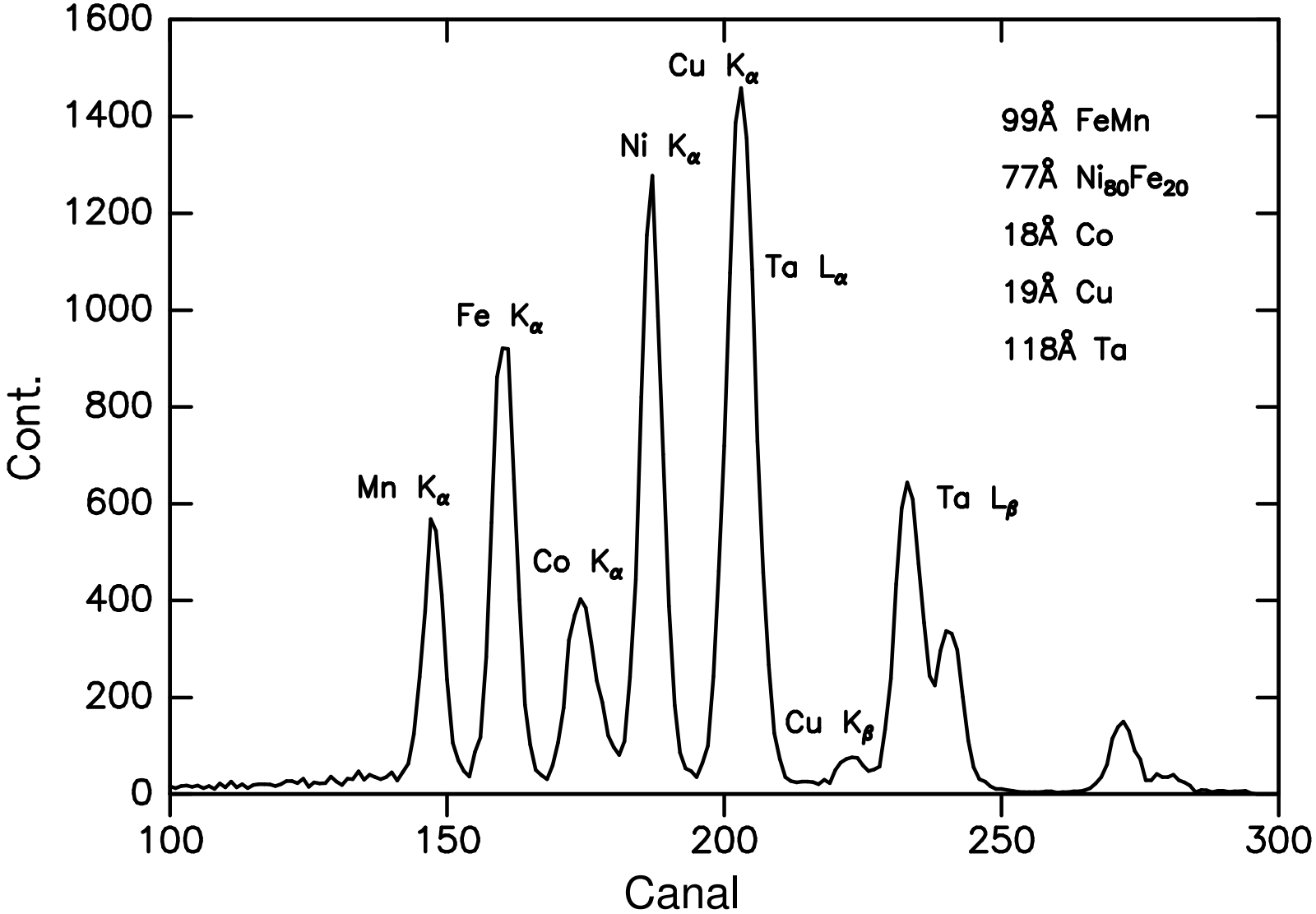
L_α - transições de M→L

L_β - transições de N→L

Principais linhas de raios-X



Um átomo pode ser excitado em um processo de colisão com partículas carregadas como p, O, C, ... PIXE (Particle Induced X-ray Emission).



PIXE é muito aplicado para caracterização multi-elementar de diferentes materiais

Cálculo das energias das transições

A energia dos fótons envolvidos nestas transições de espectros característicos de raio-X pode ser calculado:
Linha K_α (um e^- da camada L (n=2) preenche o buraco da camada K (n=1)). O elétron na camada L é parcialmente escondido do núcleo pelos outros elétrons da camada K, assim vê a carga nuclear como Z-1 (carga efetiva)

n=2 $\longrightarrow$ n=1

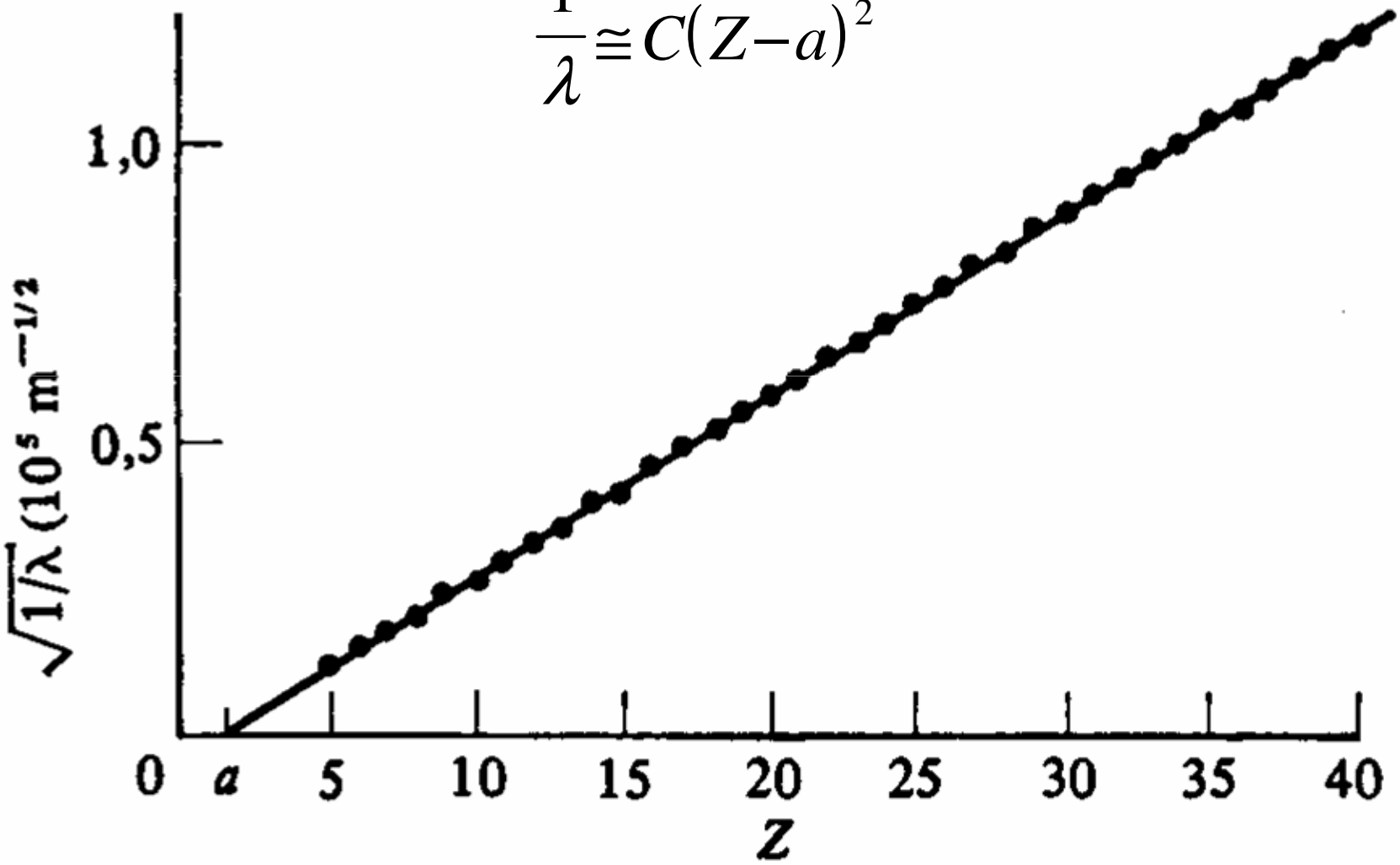
$$E[K_\alpha] = -\frac{ke^2}{2a_0}\frac{(Z-1)^2}{2^2} + \frac{ke^2}{2a_0}\frac{(Z-1)^2}{1^2} = \frac{ke^2}{2a_0}\frac{3(Z-1)^2}{4}$$

Para o Mo (Z=42) $\quad E[K_\alpha] = 17.146(keV) \quad \lambda[K_\alpha] = \frac{hc}{E[K_\alpha]} = \frac{12.4keV.\dot{A}}{17.146(keV)} = 0.723\dot{A}$

As energias dos raios-X (λ) das linhas variam de elemento para elemento, pois a energias envolvidas dependem das energias de ligações dos e- nas camadas internas (que aumentam uniformemente como aumento de Z). Uma série de medidas experimentais realizadas em 1913 e 1914 por H.G. J. **Moseley** das transições K_α de diferentes elementos confirmaram a validade da equação acima

Moseley, 1913

$$\frac{1}{\lambda} \cong C(Z-a)^2$$



A interação e^-–e^- e o acoplamento de momentos angulares

O potencial médio percebido pelos e^- pode ser escrito como:

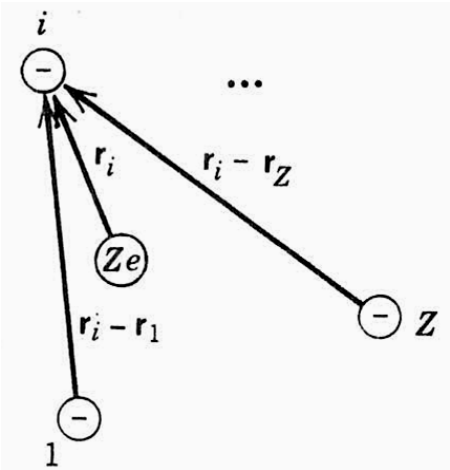
$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{Z}\frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i<j=1}^{Z}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Sabemos que a repulsão e^--e^- não é pequena o suficiente para que possamos tratá-la como um efeito de segunda ordem. No entanto, podemos fazer uma aproximação central, da seguinte maneira:

$$V = \sum_i V_c(r_i) + V_{ee} \qquad \text{com} \qquad \sum_i V_c(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_i \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\langle \sum_{i<j}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\right\rangle$$

e $$V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i<j}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\langle \sum_{i<j}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}\right\rangle$$

Notem que somamos e subtraímos uma mesma quantidade



Essa média é feita selecionando-se 1 e^- e fazendo uma média sobre todas as coordenadas das outras partículas e sobre todas as direções de $\boldsymbol{r}$. Assim, V_{ee} é a interação eletrostática residual, não central, considerada uma perturbação pequena.

Tenho 2 efeitos dependendo do tipo de átomo na tabela periódica.

Para Z baixo, V_{ee} (V_{SL}) predomina,

V_{JJ} é pequeno para Z baixo, mas aumenta muito com Z.

($V_{JJ} > V_{ee}$) para Z alto.

Tratemos primeiro V_{ee}: os momentos angulares individuais não se conservam, por conta das componentes não centrais das interações entre os e^-. Mas, como o átomo é um sistema isolado: $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$ $\Rightarrow$ $\mathbf{L}$ total se conserva.

As interações também não afetam os spins dos e^-, assim o spin total também se conserva: $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$

Dessa forma, podemos especificar os estados atômicos por números quânticos associados ao momento angular total e de spin total do átomo:

$L^2 \rightarrow \hbar^2 \ell(\ell+1)$ e $L_z \rightarrow \hbar m_\ell$ com: $m_\ell = \sum_i m_{\ell_i}$ e $m_s = \sum_i m_{s_i}$

$S^2 \rightarrow \hbar^2 s(s+1)$ e $S_z \rightarrow \hbar m_s$.

A conservação de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ é reflexo de uma simetria rotacional, o que implica que as energias podem depender de ℓ e s, mas não de m_ℓ ou m_s. Então podemos introduzir o momento angular total, que também se conserva:

$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ com autovalores: $\hbar^2 j(j+1)$ p/ J^2 e $\hbar m_j$ p/ J_z

Quando o acoplamento V_{ee} se torna mais fraco um outro tipo de acoplamento deve ser usado, conhecido por acoplamento *JJ*(Z alto)

Teremos L_i e S_i para cada elétron

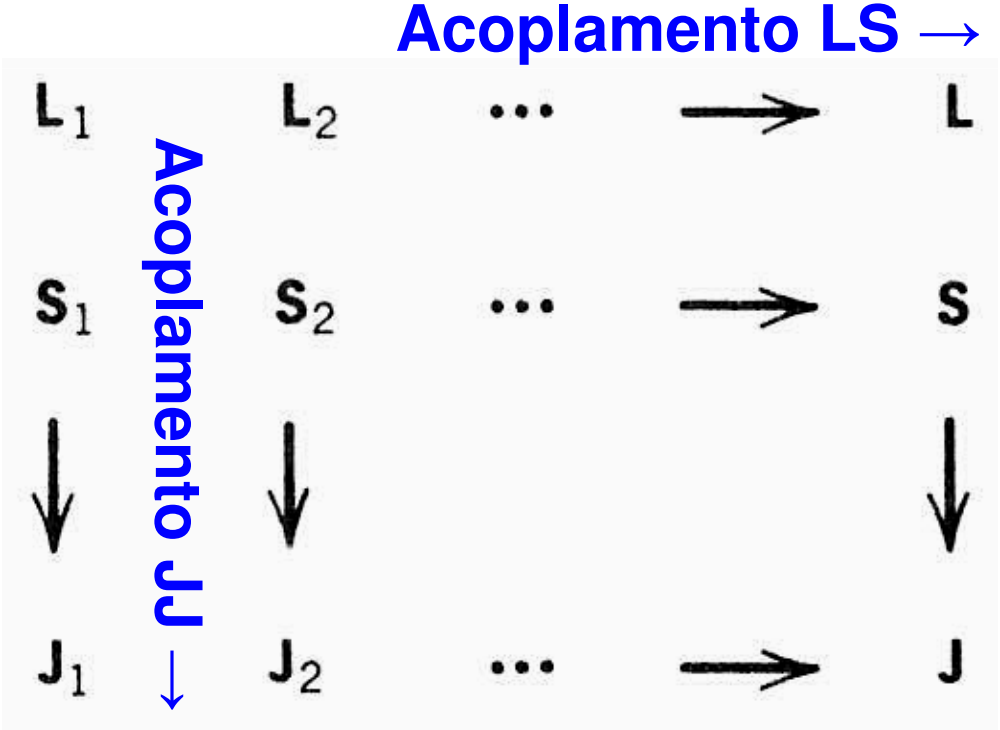
$$\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$$

A nomenclatura utilizada neste caso de interação de dois e^- é <u>acoplamento JJ</u>

O momento angular total do átomo é dado pela soma individual dos vetores J

$$\vec{J} = \sum_i \vec{J}_i$$

Resumo dos acoplamentos:



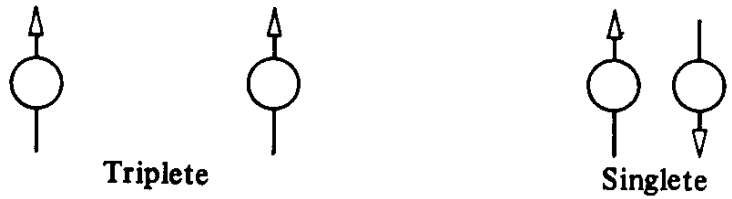
Resumidamente temos que:

Um sistema constituído de vários *e*⁻ deve ser descrito por uma autofunção total <u>anti-simétrica</u>
FORÇA DE TROCA.

1) Interação coulombiana residual para os elétrons → efeito perturbativo

$$\boxed{V_{ee}}$$

No caso de 2 elétrons em uma subcamada, o spin total pode ser S=0 (singleto) ou S=1 (tripleto)



A interação coulombiana residual produz uma tendência a acoplar os momentos angulares orbitais dos elétrons oticamente ativos

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \qquad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

Uma vez considerada a interação coulombiana dominante, a interação spin órbita é incluída, mas é um efeito mais fraco

A interação spin-órbita produz uma tendência do momento angular de spin se acoplar com momento angular orbital

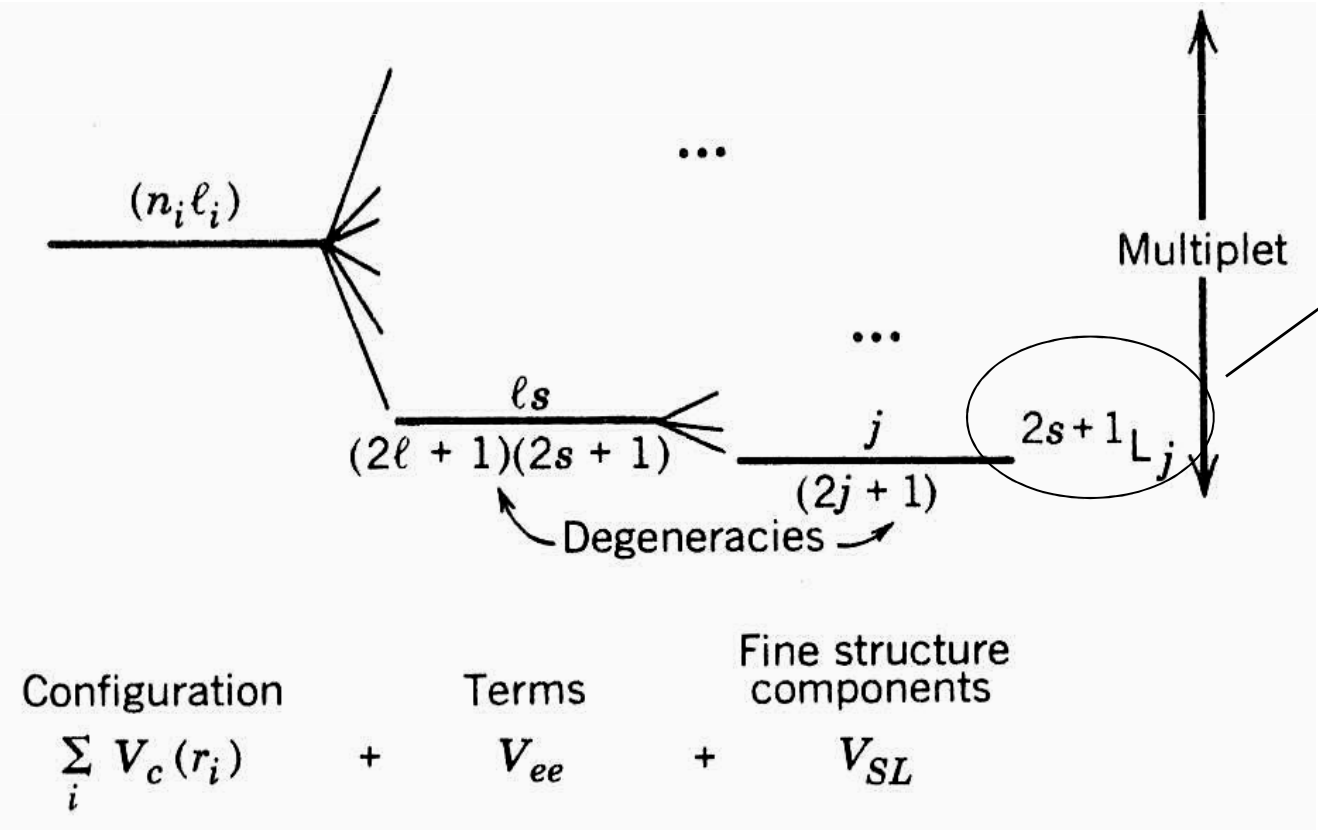
$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

A nomenclatura utilizada neste caso de interação de dois e⁻ é <u>acoplamento LS</u>

O tipo de correção perturbativa V_{ee} e V_{JJ} do campo central possui valor diferente dependendo da posição do átomo na tabela periódica

V_{JJ} é pequeno para Z baixo, mas aumenta muito com Z.
Assim, para Z baixo, V_{ee} predomina sobre V_{JJ},
para Z alto V_{JJ} predomina sobre V_{ee}.

As duas correções no campo central introduz uma quebra (suave) das leis de conservação de **L** e **S**, mas não de **J** (átomo isolado).



coleção de todos os níveis constituem um multipleto

Átomos com mais de um elétron externo

Os níveis de energia são muito mais complicados

Os mais simples são He, Be, Mg, Ca, Sr, ...

átomo com dois elétrons oticamente ativos, no mesmo orbital: Exemplo Mg: $(1s^2 2s^2 2p^6)3s^2$ (Z=12)

No estado fundamental

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

orbital *s*: $\ell_1=0, \ell_2=0$ $m_\ell=0$ ↑ ↓

$s_1 = ½$, $s_2 = -½$ Pauli

$\ell=|\ell_1-\ell_2|,|\ell_1-\ell_2|+1, \ldots\ldots,\ell_1+\ell_2-1,\ell_1+\ell_2= 0$

$s = 0$ (singleto) $(2s+1)=1$

~~$s = 1$ (tripleto) $(2s+1) = 3$~~ não pode exclusão de Pauli

$3s^2$ — $\ell=0$ — $j=0$ ← $^1S_0$

$s = 0$

Na excitação

1 e- no estado 3p $\ell_1=0, \ell_2=1$ ou ↑ ↓ **ou** ↑↑ **ou** ↓↓

S=0 ou S=1

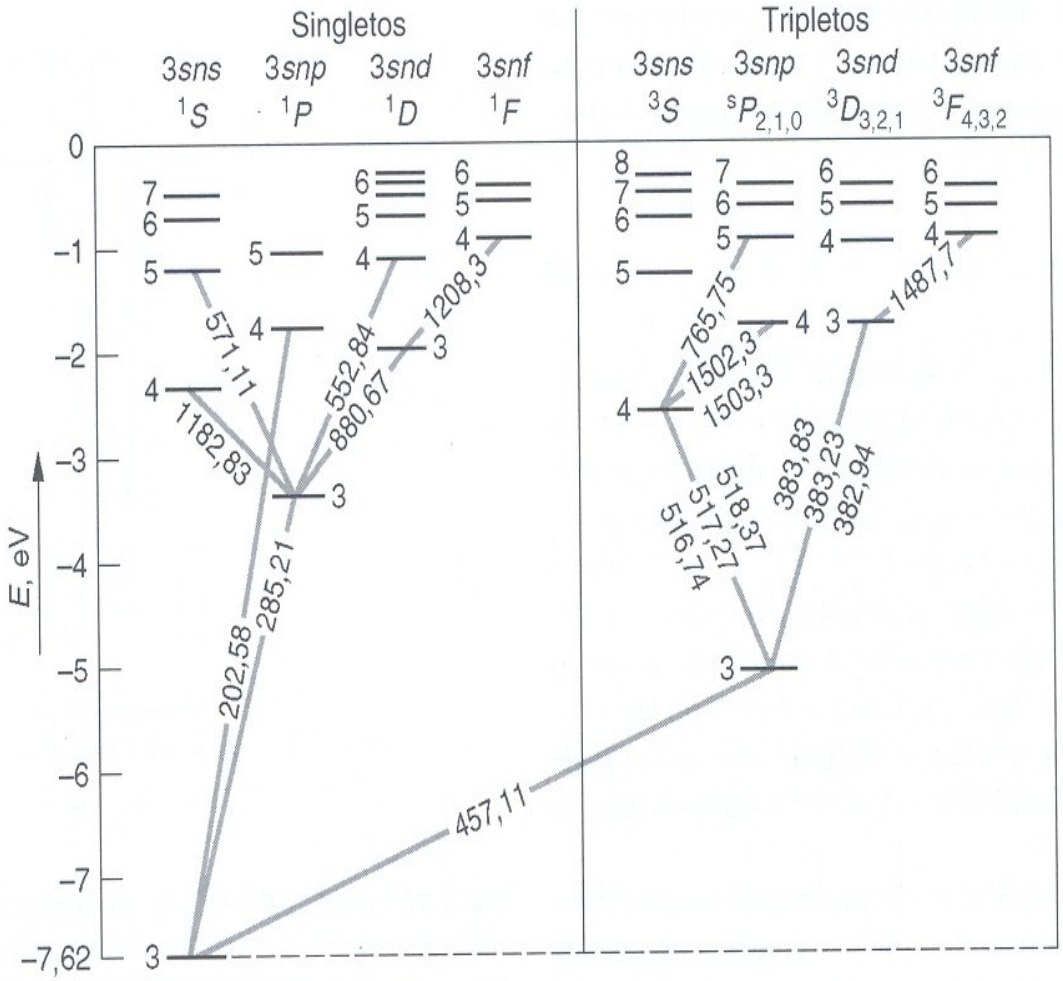


Fig. 7-26 Singletos e tripletos do átomo de magnésio. O desdobramento dos tripletos é pequeno demais para ser visível na escala da figura. Observe que as energias dos singletos são maiores que as dos tripletos correspondentes. Isto acontece porque, como mostra a Fig. 7-27, a distância média entre os elétrons da última camada é maior nos estados tripletos do que nos estados singletos.

Exercício

Para o Carbono (Z=6) $1s^2 2s^2 2p^2$ $m_\ell = 1, 0, -1$

orbital *p*: $\ell_1 = 1$, $\ell_2 = 1$

$\mathbf{s}_1 = ½$, $\mathbf{s}_2 = ½$

$\ell = |\ell_1 - \ell_2|, |\ell_1 - \ell_2| + 1, \ldots\ldots, \ell_1 + \ell_2 - 1, \ell_1 + \ell_2 =$
$\ell = 0, 1, 2$

m_l	0
m_s	↑ ↑

$j = |\ell - s|, |\ell - s| + 1, \ldots\ldots, \ell + s - 1, \ell + s =$
$s = 0$, $j = \ell$ $s = 1$, j vários

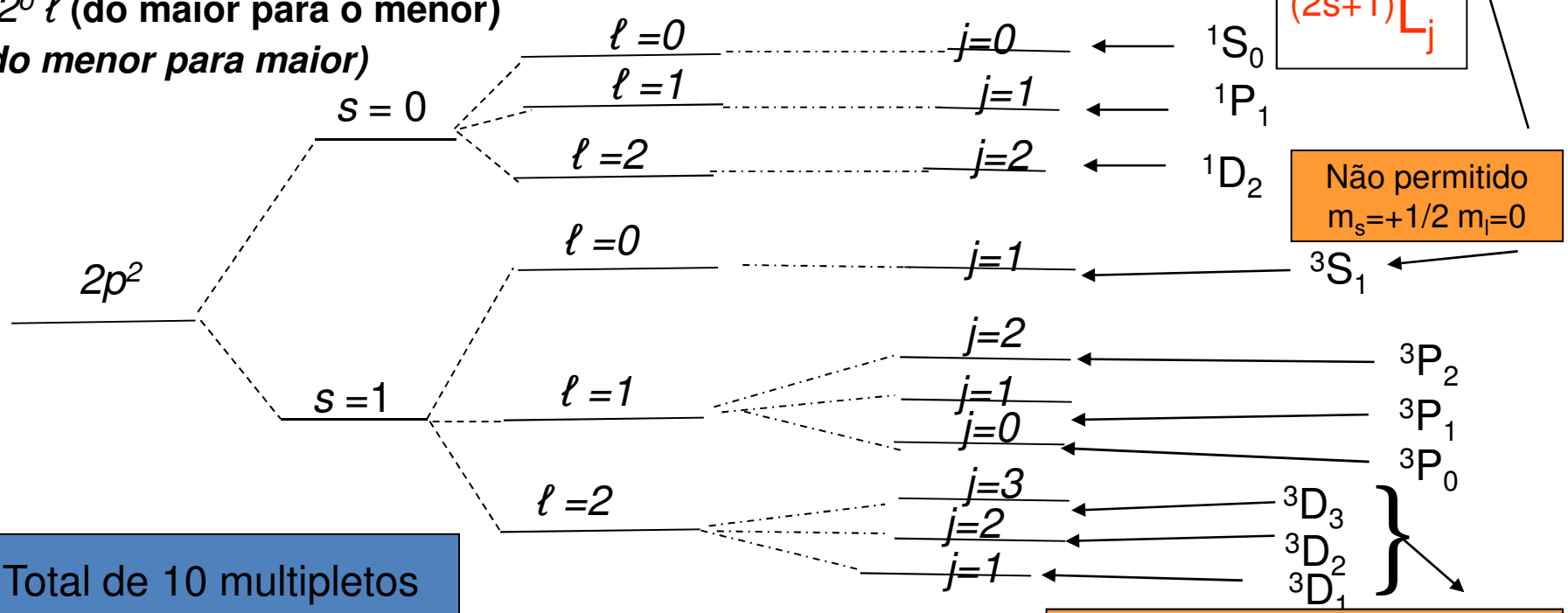
$s = 0, 1$ } $s = 0$ (singleto) $(2s+1) = 1$
$s = 1$ (tripleto) $(2s+1) = 3$

Ordem:

1º s, 2º ℓ **(do maior para o menor)**

3º j ***(do menor para maior)***

$(2s+1)L_j$



Não permitido
$m_s = +1/2$ $m_l = 0$

Não permitido
Regra que diz S máximo= L máximo

Total de 10 multipletos