Estrutura Atômica

Energia de um elétron confinado

Ondas de matéria

Quando uma corda é tão comprida que pode ser considerada infinita, podemos excitar na corda uma onda progressiva de praticamente qualquer frequência.

Por outro lado, quando a corda tem um comprimento limitado, talvez por estar presa nas duas extremidades, só podemos excitar na corda uma onda estacionária de apenas certas frequências. Em outras palavras, confinar a onda a uma região finita leva à quantização do movimento, ou seja, à existência de estados discretos para a onda, cada um com uma frequência bem definida.

Essa observação se aplica a ondas de todos os tipos, incluindo as ondas de matéria. No caso das ondas de matéria, porém, é mais conveniente lidar com a energia E da partícula associada do que com a frequência f da onda. Vamos utilizar a analogia entre a corda e o caso do elétron (mas os resultados se aplicam a qualquer outra partícula de matéria).

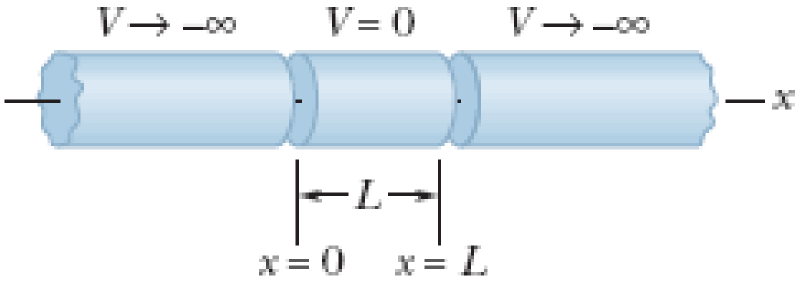
Energia de um elétron confinado

Princípio do confinamento:

***O confinamento de uma onda leva à quantização, ou seja, à existência de estados discretos com energias discretas. A onda pode ter apenas essas energias*.**

Os estados ou modos permitidos de oscilação da corda são apenas os estados para os quais L= $n\lambda/2$, em que n=1,2,3,....(nós nos extremos)

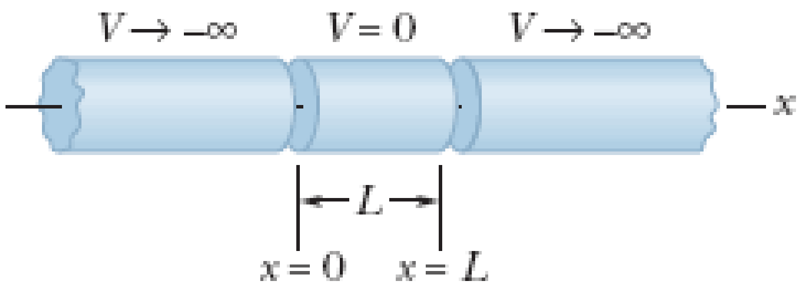
Cada valor de n define um estado diferente de oscilação da corda; na linguagem da física quântica, o número inteiro n é um número quântico.



Energia de um elétron confinado

Para cada estado permitido pela equação:

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

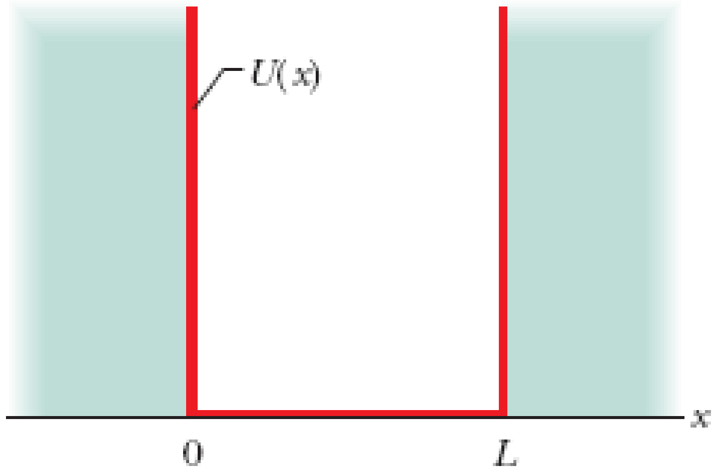


o deslocamento transversal em um ponto x da corda é dado por

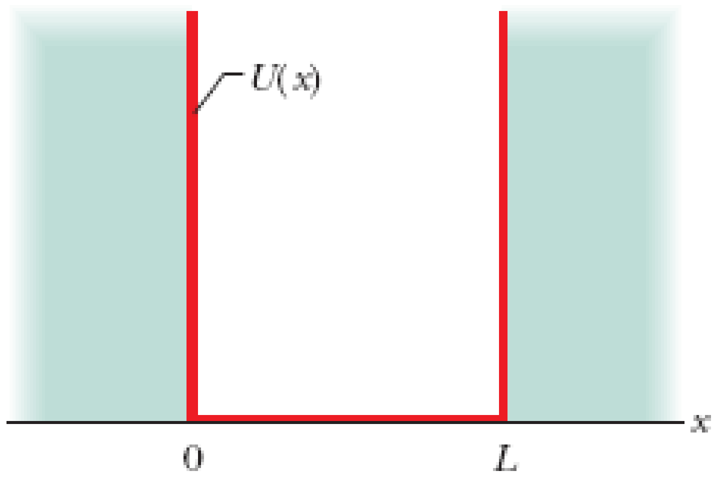
$$y_n = Asen\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

n = 1, 2, 3,...

Algo semelhante acontece com o elétron confinado...como no caso da figura acima, que pode ser representada por um poço de potencial zero com paredes de potencial infinito (altura)



Energia de um elétron confinado



A onda de matéria que descreve o elétron confinado deve ter nós em x = 0 e x = L

O comprimento de onda de de Broglie λ de uma partícula é λ = h/p em que $p = \sqrt{2mK}$(não relativístico).

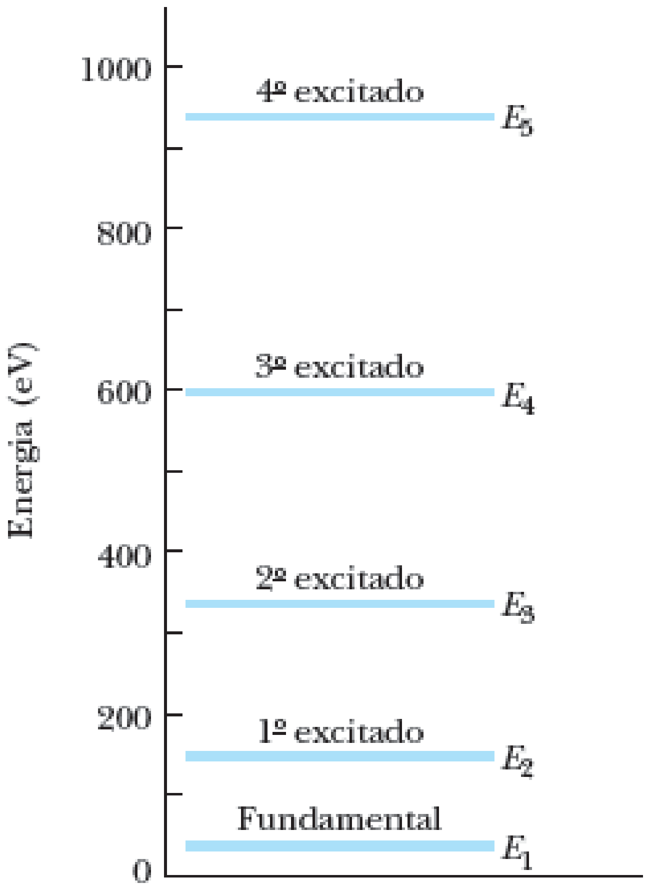
No nosso caso, como U = 0, a energia (mecânica) total E é igual à energia cinética K. Assim, o comprimento de onda de "de Broglie" do elétron é dado por

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

Substituindo em $L = \frac{n\lambda}{2}$ encontramos que:

$$\boxed{E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2}$$

Níveis de energia



Quando o elétron está confinado sua energia só pode ter os valores dados pela equação. A energia do elétron não pode assumir um valor intermediário entre os valores para n = 1 e n = 2.

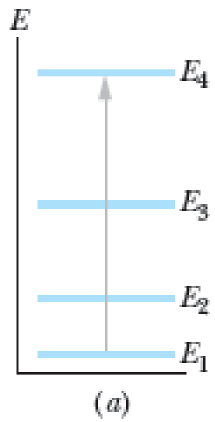
Por que essa restrição? Porque existe uma onda de matéria associada ao elétron.

Um elétron confinado tende a ocupar o estado de menor energia possível e só pode mudar de estado dando ou recebendo uma energia igual à diferença de energia entre os estados.

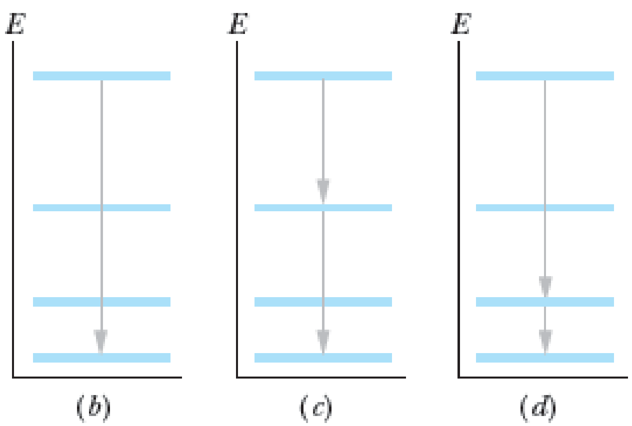
$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2}$$

Níveis de energia

O elétron é excitado para um nível de maior energia.



O elétron pode decair de várias formas (com diferentes probabilidades) para um estado de menor energia.



Uma das formas de um elétron ganhar energia suficiente para executar um salto quântico é absorver um fóton.

Essa absorção, porém, só ocorre quando a seguinte condição é satisfeita:

$$hf = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E = E_{n_1} - E_{n_2}$$

O mesmo acontece na emissão de fotos pelo elétron (ou combinações de possibilidades, como na figura ao lado)

Vejamos um exercício:

Níveis de energia

UFPR UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Exercício:

Um elétron é confinado a um poço de potencial unidimensional infinitamente profundo, de largura L = 100 pm. (a) Qual é a menor energia possível do elétron? (Um elétron confinado não pode ter energia nula!)

Solução:

O confinamento do elétron leva à quantização da energia. Como o poço é infinitamente profundo, as energias permitidas são:

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

O nível de menor energia é aquele para o qual n=1

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 = \frac{(6{,}63\ 10^{-34})^2}{8 \times 9{,}11\ 10^{-31} \times 100\ 10^{-12}} 1^2 = 6{,}03\ 10^{-18} J$$

Níveis de energia

b) Qual é a energia que deve ser fornecida ao elétron para que ele execute um salto quântico do estado fundamental para o segundo estado excitado?

$$\Delta E = E_{n_3} - E_{n_1}$$

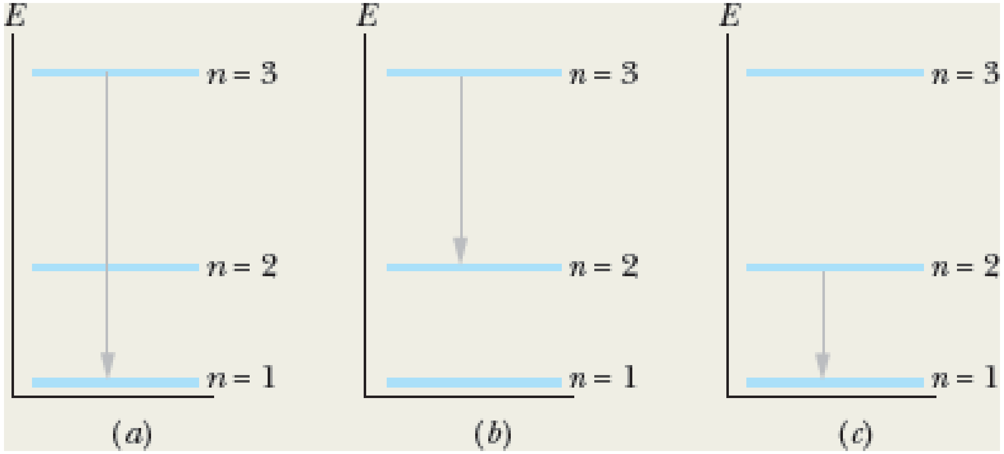
$$\Delta E_{31} = \frac{h^2}{8mL^2} 3^2 - \frac{h^2}{8mL^2} 1^2 = 6{,}03\ 10^{-18} \times 8 = 4{,}83\ 10^{-17} J$$

c) Se o elétron executa esse salto quântico ao absorver luz, qual é o comprimento de onda da luz absorvida?

$$\frac{hc}{\lambda} = \Delta E \qquad \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6{,}63\ 10^{-34} \times 2{,}998\ 10^{8}}{4{,}83\ 10^{-17}} = 4{,}12\ 10^{-9}$$

d) Depois que o elétron salta para o segundo estado excitado, que comprimentos de onda de luz ele pode emitir ao voltar para o estado fundamental?

Níveis de energia



$\lambda_{3\text{-}1} = 4{,}12\ 10^{-9}$ m

$\lambda_{3\text{-}2} = 6{,}60\ 10^{-9}$ m

$\lambda_{2\text{-}1} = 11{,}0\ 10^{-9}$ m

Vamos agora estudar as questões relacionadas a como localizar o elétron (sua posição)...ou melhor dito, relacionadas à possibilidade de encontrar ele.

Funções de onda

Para estudar o comportamento do elétron precisamos das funções de onda.

Para isso temos que resolver a equação de Schroedinger para o caso 1D em estudo:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - U(x)]\psi = 0$$

É fácil demonstrar que as funções de onda (dos diferentes estados quânticos) de um elétron confinado em um poço de potencial unidimensional infinito de largura L ao longo do eixo x são dadas por

$$\Psi_n(x) = A\, sen\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \qquad n = 1,2,3,\ldots$$

Note que as funções de onda $\psi_n(x)$ têm a mesma forma que as funções de deslocamento $y_n(x)$ de uma onda estacionária em uma corda presa pelas extremidades. A onda de matéria associada a um elétron confinado em um poço de potencial unidimensional infinito é também uma onda estacionária!

Funções de onda

A probabilidade de que o elétron seja detectado no intervalo entre x e x+dx é dada por $\Psi_n^2(\mathrm{x})\,\mathrm{dx}$.

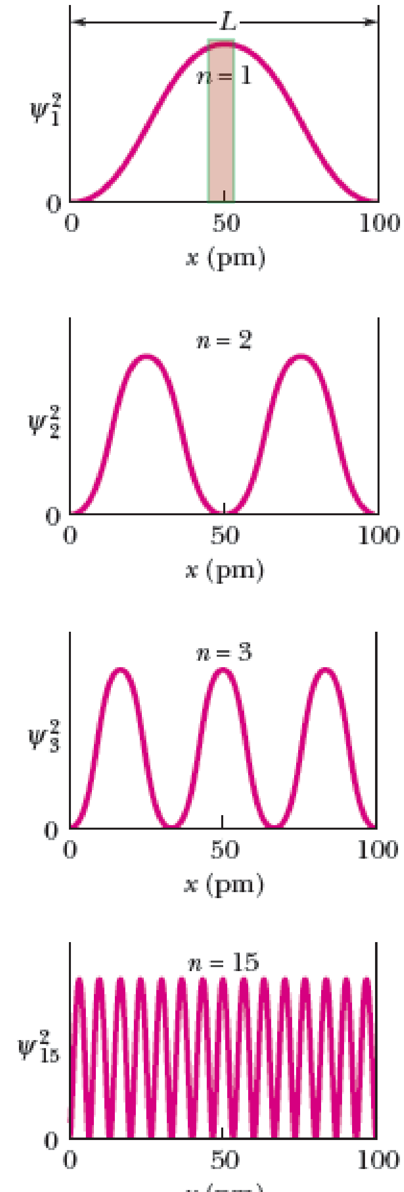
A integral da densidade de probabilidade do elétron para todo o eixo x deve ser igual a 1! Portanto (normalização):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^2(\mathrm{x})\,\mathrm{dx} = 1$$

No nosso caso, para o elétron confinado, teríamos:

$$\Psi_n^2(\mathrm{x}) = A^2 sen^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \qquad \mathrm{n}=1,2,3,...$$

Em que $\mathrm{A} = \sqrt{\frac{2}{L}}$

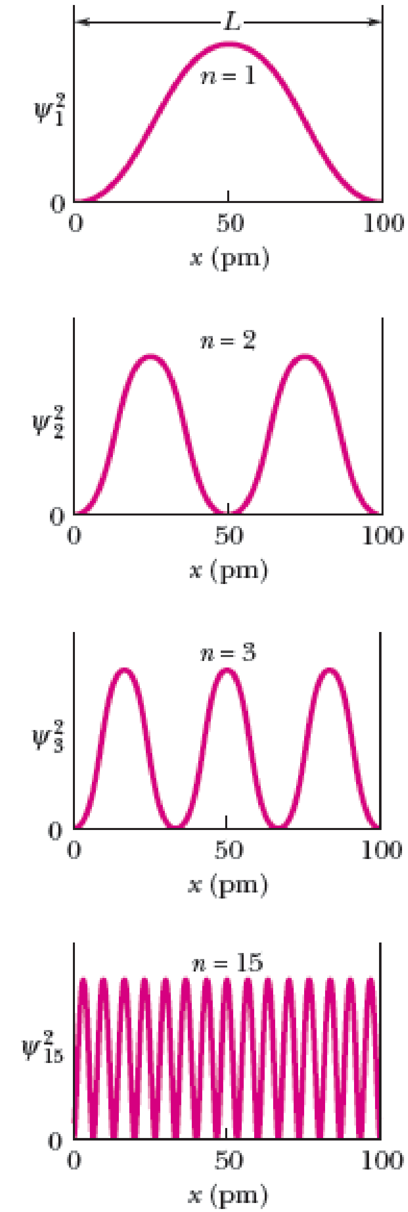


Funções de onda

Se a física clássica pudesse ser aplicada a um elétron, a probabilidade de encontrar o elétron seria a mesma em todos os pontos do poço. A figura mostra que isso não é verdade.

No caso do estado com n = 2, é muito provável que o elétron seja encontrado nas proximidades dos pontos x = 25 pm e x = 75 pm, e pouco provável que o elétron seja detectado nas proximidades dos pontos x = 0, x = 50 pm e x = 100 pm.

O caso de n = 15 vemos que à medida que n aumenta, a probabilidade de detecção se torna cada vez mais uniforme no interior do poço. Este é um exemplo de um princípio geral conhecido como **princípio da correspondência**:



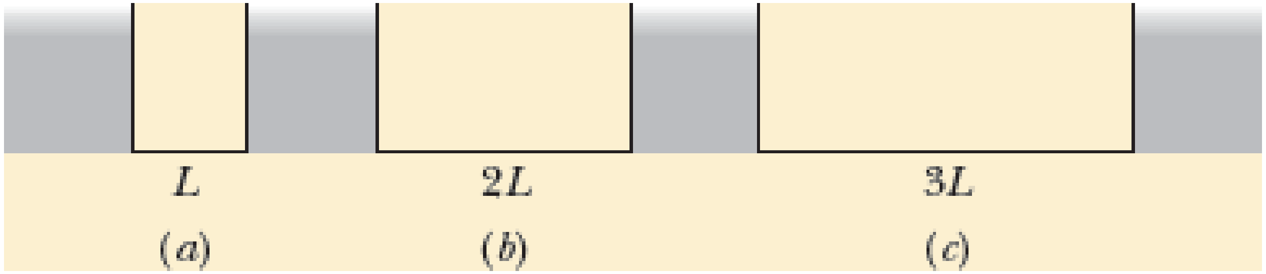
Funções de onda

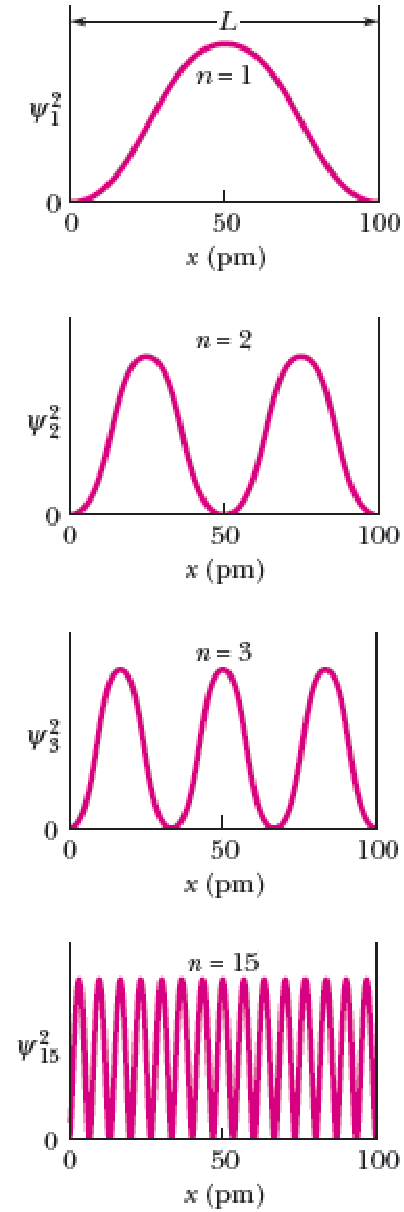
princípio da correspondência:

Para grandes valores dos números quânticos, os resultados da física quântica tendem para os resultados da física clássica

Teste:

A figura mostra três poços de potencial infinitos de largura L, 2L e 3L; cada poço contém um elétron no estado n = 10. Coloque os poços na ordem decrescente (a) do número de máximos da densidade de probabilidade do elétron e (b) da energia do elétron.





Funções de onda

Energia do ponto zero (estado de menor energia)

Por que não podemos incluir n = 0 e obtermos E = 0, uma energia menor que a do estado n = 1.

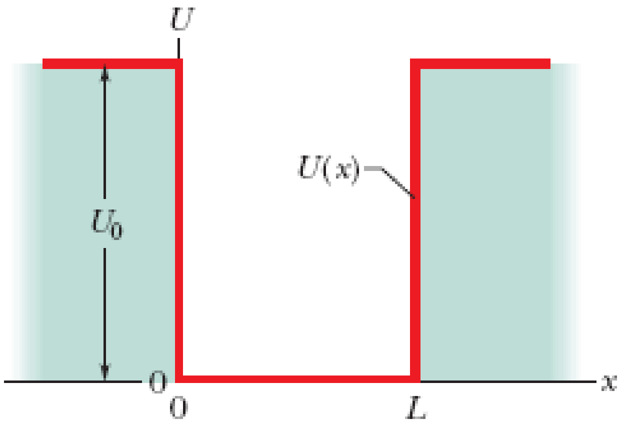
Fazendo n = 0 obtemos também $\Psi_n^2(x) = 0$ para qualquer valor de x, o que pode ser interpretado como a ausência de elétrons no poço do potencial. Como sabemos que existe um elétron no poço, n = 0 não é um número quântico permitido.

Podemos tornar a energia mínima tão pequena quanto quisermos, alargando o poço de potencial. Para $L \rightarrow \infty$, a energia de ponto zero tende a zero. Nesse limite o elétron deixa de ser confinado e se torna uma partícula livre.

Como a energia de uma partícula livre não é quantizada, a energia pode ter qualquer valor, incluindo o valor zero. Apenas uma partícula confinada deve ter uma energia de ponto zero diferente de zero e não pode estar em repouso.

Um elétron num poço finito

Para determinar as funções de onda que descrevem os estados quânticos de um elétron no poço finito devemos usar a equação de Schrödinger para movimentos em uma dimensão:

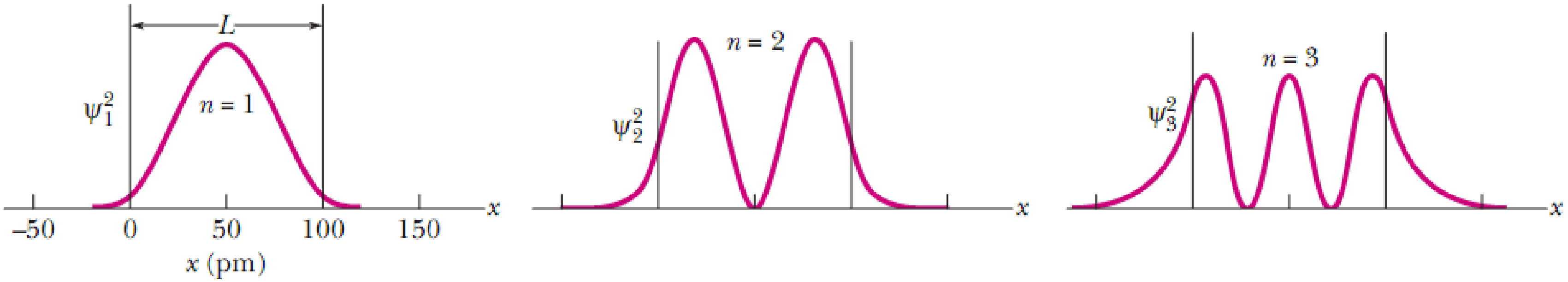


$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - U(x)]\psi = 0$$

Fenômenos interessantes podem acontecer quando os poços de potencial são finitos...

Como veremos, as funções de onda atravessam os limites físicos da barreira e portanto há possibilidades de achar o elétron fora desses limites...vejamos...

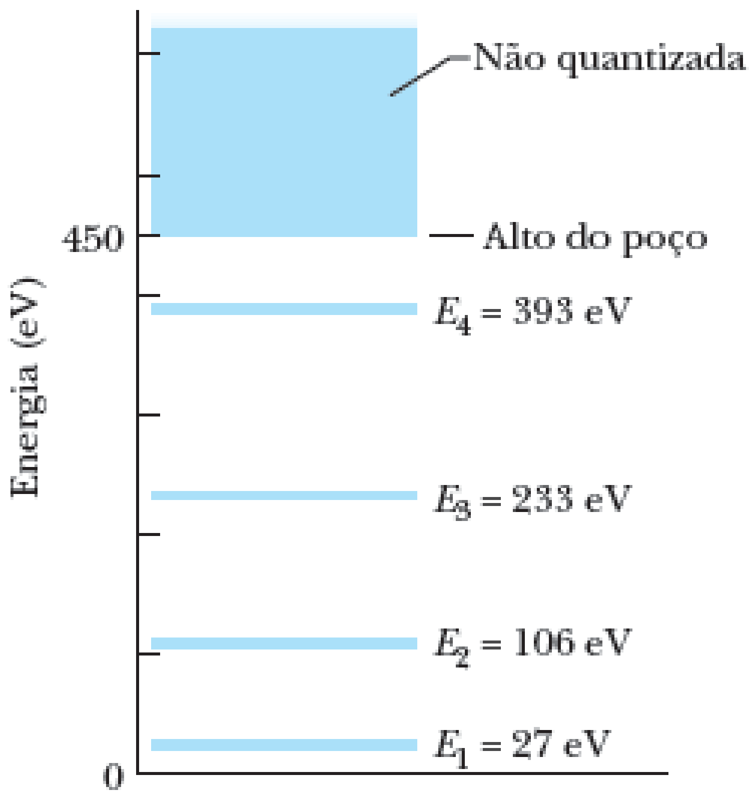
Um elétron num poço finito



Quanto maior o n maior é este fenômeno (é parecido ao efeito túnel).

O comprimento de onda λ para um dado estado quântico é maior, quando o elétron está aprisionado em um poço finito, do que quando está aprisionado em um poço infinito.

Assim a energia E de um elétron em um dado estado quântico é menor em um poço finito.



Um elétron num poço finito

Exercício

Um elétron está confinado, no estado fundamental de um poço finito com U_0 = 450 eV e L = 100 pm.

(a) Qual é o maior comprimento de onda de luz capaz de libertar o elétron do poço de potencial por absorção de um único fóton?

Solução:

O elétron está inicialmente no estado fundamental, com uma energia E_1 = 27 eV (exemplo anterior).

Assim, a energia mínima necessária para libertá-lo do poço de potencial é

$$U_0 - E_1 = 450 \text{ eV} - 27 \text{ eV} = 423 \text{ eV}.$$

Desta forma:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6{,}63\ 10^{-34} \times 2{,}998\ 10^{8}}{423\ \times 1{,}6\ 10^{-19}} = 2{,}94\ 10^{-9}$$

Um elétron num poço finito

b) O elétron, que está inicialmente no estado fundamental, pode absorver luz com um comprimento de onda λ = 2,00 nm? Se a resposta for afirmativa, qual é a energia do elétron após a absorção?

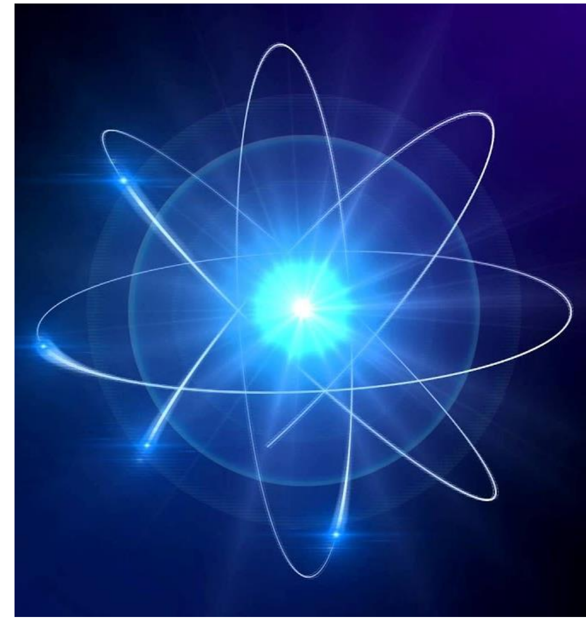
A energia transferida ao elétron é: $hf = \dfrac{hc}{\lambda} = 9{,}95\ 10^{-17} J = 622\ eV$

A energia (cinética) do elétron já livre será:

$$K = hf - (U_0 - E_1) = 622\text{ eV} - 423\text{ eV} = 199\text{ eV}$$

Estrutura atômica

Propriedades dos átomos



Os átomos são estáveis. Praticamente todos os átomos que formam o universo não sofreram nenhuma mudança durante bilhões de anos.

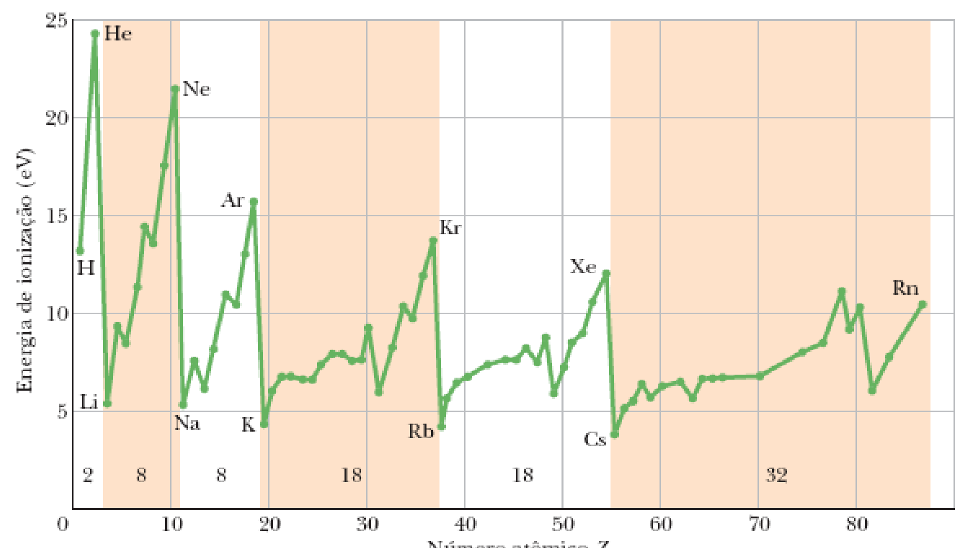
Os átomos se combinam. Os átomos se unem para formar moléculas estáveis e sólidos rígidos. Um átomo é composto principalmente de espaço vazio.

Os átomos podem ser agrupados em famílias...

Metais alcalinos até gases nobres.

Há 6 períodos horizontais com 2, 8, 8, 18, 18 e 32 elementos

Estes números são previstos pela mecânica quântica

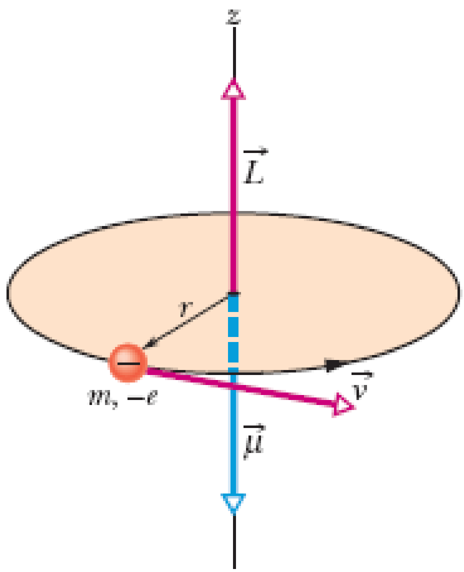


Estrutura atômica

Propriedades dos átomos

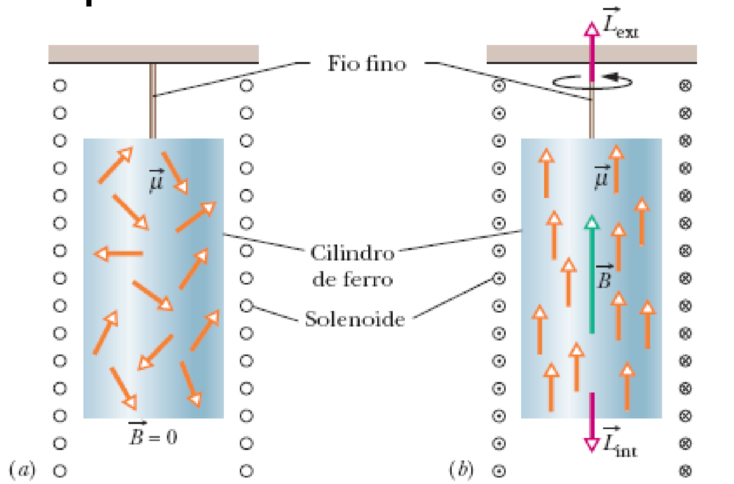
Os átomos emitem e absorvem luz. $hf = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E = E_{n_1} - E_{n_2}$

Os átomos possuem momento angular orbital $\vec{L}$ e magnetismo orbital $\vec{\mu}_{orb}$



Cada estado de um elétron em um átomo possui um momento angular $\vec{L} = \mathrm{r} \times \vec{P}$ e um momento magnético $\vec{\mu}_{orb}$, orientados em sentidos opostos.

Experimento de Einstein- de Haas (1915).



O alinhamento dos momentos magnéticos faz o cilindro girar.

Demonstrou o acoplamento dos momentos $\vec{L}$ e $\vec{\mu}_{orb}$, ao alinhar os magnéticos e ver o efeito nos angulares.

Estrutura atômica

Spin dos elétrons

Finalmente os átomos têm um momento angular de spin $\vec{S}$ e um momento magnético de spin $\overrightarrow{\mu_s}$, ambos associados a seus elétrons

Resumindo:

Estados Quânticos do Elétron em um Átomo

Número Quântico	Símbolo	Valores Permitidos	Relacionado a
Principal	n	$1, 2, 3, \ldots$	Distância do núcleo
Orbital	ℓ	$0, 1, 2, \ldots, (n-1)$	Momento angular orbital
Magnético orbital	m_ℓ	$0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm \lambda$	Momento angular orbital (componente z)
De spin	s	$\frac{1}{2}$	Momento angular de spin
Magnético de spin	m_s	$\pm\frac{1}{2}$	Momento angular de spin (componente z)

Estrutura atômica

Momento angular e momento magnético

O módulo *L* do ***momento angular orbital*** de um elétron em um átomo é quantizado, isto é, pode ter apenas certos valores:

$$L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$$

O dipolo magnético possui um ***momento magnético orbital*** que está relacionado ao momento angular orbital através da equação

$$\vec{\mu}_{orb} = -\frac{e}{2m}\vec{L}$$

$$\mu_{orb} = \frac{e}{2m}\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$$

Se o átomo é submetido a um campo magnético na direção *z*, a ***componente do momento magnético orbital*** nessa direção é dada por

$$\mu_{orb,z} = -m_l\mu_B$$

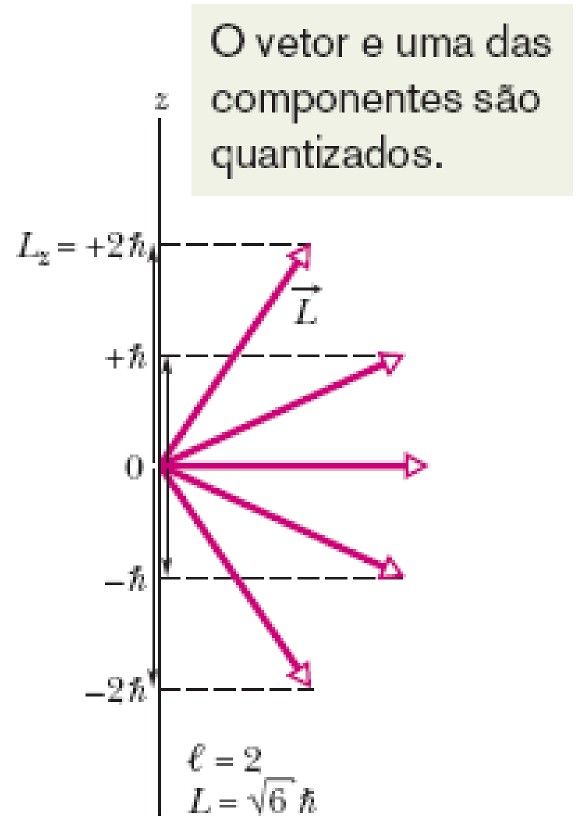
em que μ_B é uma constante conhecida como ***magnéton de Bohr***, cujo valor é dado por

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = \frac{e\hbar}{2m} = 9{,}274\ 10^{-24}\ \frac{J}{T}$$

Momento angular e momento magnético

A componente L_z do momento angular orbital também é quantizada e os valores permitidos são dados por

$$L_z = m_l \hbar$$

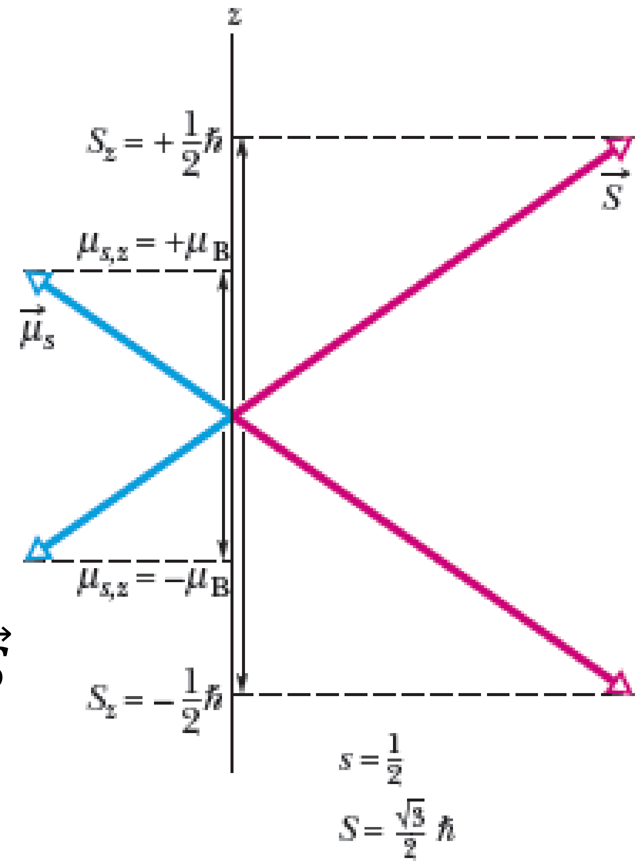


Valores permitidos de L_z para um elétron em um estado quântico com ℓ = 2. Para cada vetor momento angular orbital $\vec{L}$ da figura, existe um vetor, apontando na direção oposta, que representa o momento magnético orbital $\vec{\mu}_{orb}$

Momento angular e momento magnético

Todo elétron, possui um Momento Angular intrínseco $\vec{S}$ chamado de Spin cujo módulo é quantizado e só pode ter um valor:

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}\hbar$$



Como o momento angular orbital, o momento angular de spin também tem um momento magnético de spin associado

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m}\vec{S}$$

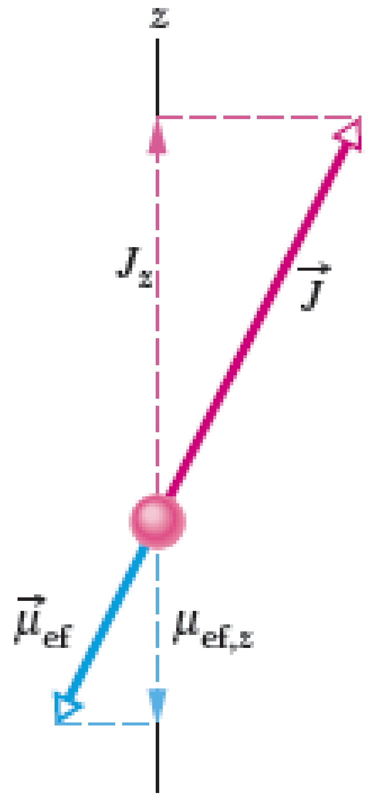
O momento magnético $\vec{\mu}_s$ é uma propriedade intrínseca de todos os elétrons. O vetor $\vec{\mu}_s$ não têm uma orientação definida mas tem um módulo S_z definido e uma componente $\mu_{s,z}$ definida em relação a um eixo z, dados por:

$$S_z = m_s\hbar \qquad m_s = \pm\frac{1}{2} \qquad \mu_{s,z} = -2m_s\mu_B$$

Momento angular e momento magnético

No caso de um átomo com mais de um elétron, definimos um momento angular total $\vec{J}$ como a soma vetorial dos momentos angulares (tanto orbitais como de spin) de todos os elétrons (z é número de prótons = elétrons)

$$\vec{J} = (\vec{L}_1 + \cdots + \vec{L}_z) + (\vec{S}_1 + \cdots + \vec{S}_z)$$



Da mesma forma, o momento magnético total de um átomo com mais de um elétron é a soma vetorial dos momentos magnéticos (tanto orbitais como de spin) de todos os elétrons

Um elétron se encontra em um estado quântico no qual o módulo do momento angular orbital $\vec{L}$ é $2\sqrt{3}\,\hbar$ Quantos valores são permitidos para a projeção do momento magnético orbital do elétron no eixo z?

$L = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar \qquad l = 3 \qquad m_l = 7$

O Princípio de Exclusão de Pauli

"dois elétrons confinados no mesmo poço de potencial não podem ter o mesmo conjunto de valores para os números quânticos"

Este princípio se aplica não só aos elétrons, mas também aos prótons e aos nêutrons, já que s = 1/2 para as três partículas.

O princípio é conhecido como princípio de exclusão de Pauli, em homenagem a Wolfgang Pauli, que o formulou em 1925.

UFPR
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

O Princípio de Exclusão de Pauli

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, apenas um número limitado de elétrons pode ocupar o nível de menor energia.

Quando um nível de energia não pode ser ocupado por novos elétrons por causa do princípio de exclusão de Pauli, dizemos que o nível está completo ou totalmente ocupado.

Na situação oposta, em que não existe nenhum elétron em um dado nível, dizemos que o nível está vazio ou desocupado.

Em situações intermediárias, dizemos que o nível está parcialmente ocupado.

A configuração eletrônica de um conjunto de elétrons aprisionados é uma lista ou um diagrama dos níveis de energia ocupados pelos elétrons ou dos números quânticos associados aos elétrons.