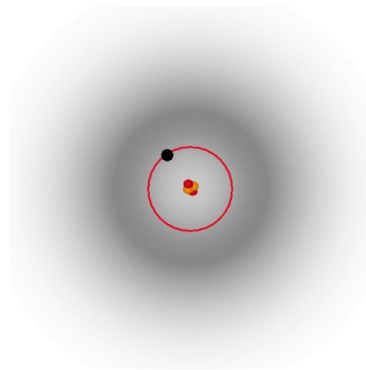


# Átomos Poli-electrónicos

A resolução analítica da equação de Schrödinger para átomos poli-electrónicos é um problema bastante complexo que, só pode ser concretizado mediante algumas aproximações. Em particular, o potencial de repulsão inter-electrónico correlaciona o movimento de cada electrão com o movimento de todos os outros impossibilitando a obtenção de soluções analíticas exactas.

Uma das maneiras mais comuns de abordar as dificuldades apresentadas é considerar uma aproximação de campo médio em que se faz o desacoplamento do movimento dos electrões através da substituição do potencial do núcleo por um novo potencial, em que se move um electrão de referência, que inclui o valor médio do campo criado pelas interacções inter-electrónicas. Como o termo adicionado ao potencial atractivo do núcleo é repulsivo a nova contribuição actua como uma blindagem da carga nuclear. Nestas circunstâncias é possível construir um modelo do tipo hidrogenoide, uni-electrónico, em que um electrão se move em torno de um núcleo central virtual de carga  $Z_{ef} = Z - s$ , em que  $Z$  é a carga do núcleo e  $s$  um factor de blindagem.



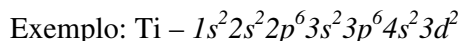
Neste modelo, as soluções da equação de Schrödinger são “*orbitais\_como\_as\_do\_hidrogénio*” (tradução literal do termo anglo saxónico *hydrogenlike orbitals*) em que se substitui a carga nuclear por  $Z_{ef}$ . A energia e o raio mais provável serão assim calculáveis por:

$$E = -R_H \frac{Z_{ef}^2}{n^2} \quad r = a_0 \frac{n^2}{Z_{ef}}$$

Neste modelo cada electrão será descrito por uma única solução da equação de Schrödinger modificada pela adição de um termo que introduz um número quântico adicional: o número quântico de spin que pode tomar os valores  $\pm 1/2$ . Esta modificação permite enunciar o *princípio de exclusão de Pauli* nos seguintes termos: “*uma função de onda correspondente a uma dada combinação de números quânticos pode apenas descrever o comportamento de um electrão*”.

A função de onda atómica é construída a partir das funções de onda uni-electrónicas de forma a manter a indiscernibilidade dos electrões e a anti-simetria característica dos fermiões (partículas de spin semi-inteiro).

A função de onda poli-electrónica é frequentemente representada na forma de configuração electrónica usando a designação comum em química de  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  para representar as orbitais uni-electrónicas precedidas do número quântico principal e em sobrescrito o grau de ocupação respectivo.



A configuração do estado fundamental (menor energia) pode ser obtida pela regra de Wiswesser que pode ser traduzida por:

*“Na distribuição de electrões pelas orbitais disponíveis devem ser preenchidas primeiro aquelas cujo valor de  $n+l$  seja mais baixo. Em caso de igualdade deste valor deve preencher-se primeiro a de menor  $n$ ”.*

A regra de Hund completa a anterior no caso de orbitais incompletamente preenchidas:

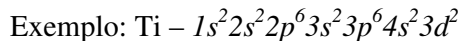
*“A distribuição electrónica dentro de uma sub-camada deve ser efectuada de maneira a maximizar a multiplicidade do estado”.* Ou seja, primeiro efectua-se o semi-preenchimento da camada com electrões de spins paralelos e só depois se começa a emparelhar estes com electrões de spin anti-paralelo.

Uma vez obtida a função de onda atómica a partir das orbitais hidrogenoides é preciso calcular a energia e raio atómico de cada um dos electrões, ou seja, é preciso calcular a carga nuclear efectiva,  $Z_{ef}$ .

A maneira mais simples de obter uma estimativa do valor de  $Z_{ef}$  é utilizar as regras de Slater para o cálculo do factor de blindagem  $s$ .

### ***Regras de Slater***

1 – Escrever a configuração electrónica ordenada por ordem crescente de  $n$  e  $l$  agrupando as orbitais  $s$  e  $p$ .



$$(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^2)(4s^2)$$

2 – Selecciona-se o electrão para o qual queremos conhecer o efeito de blindagem. Este electrão não contribui para o efeito de blindagem.

3 – Electrões em grupos à direita daquele em que se situa o nosso electrão não contribuem para o efeito de blindagem.

4 – Electrões pertencentes ao mesmo grupo contribuem com 0,35. Se o electrão a calcular for o electrão  $1s$  este valor baixa para 0,3.

5 – Se o electrão a calcular for  $s$  ou  $p$  os electrões de número quântico inferior em uma unidade contribuem com 0,85.

6 – Se o electrão a calcular for  $s$  ou  $p$  os electrões de grupos mais internos do que os da regra 5 contribuem com 1.

7 – Se o electrão a calcular for  $d$  ou  $f$  os electrões de todos os grupos à esquerda do grupo do nosso electrão contribuem com 1.

### ***Periodicidade***

#### *Raio atómico*

O raio atómico de um átomo está condicionado pelo raio da sua orbital ocupada mais exterior. Assim sendo a sua variação ao longo da tabela periódica dependerá apenas do número quântico principal e da carga nuclear efectiva a que o electrão mais exterior estará sujeito.

Assim sendo pode racionalizar-se que ao longo de um período, em que o  $n^\circ$  quântico principal permanece constante, o raio atómico deverá diminuir pois a carga nuclear efectiva aumenta em 0,65 sempre que passamos de um elemento para o elemento seguinte:

$$\Delta Z_{ef} = \Delta Z - \Delta s$$

Sendo o electrão adicional colocado no mesmo grupo de Slater que o electrão mais exterior do átomo o  $\Delta s = 0,35$  o que faz com que  $\Delta Z_{ef} = 1 - 0,35 = 0,65$ .

Ao longo de um grupo em que os elementos diferem numa camada de valência completa e, como para a maioria dos grupos estes electrões adicionais blindam 1

(nos três primeiros grupos 0,85), o  $Z_{ef}$  permanece constante e o  $n$  é o único factor variável. Como a dependência deste factor é quadrática o raio atómico quase duplica quando se passa de um elemento do grupo para o seguinte.

### *Energia de Ionização*

Ignorando o efeito de blindagem do electrão arrancado na carga nuclear efectiva sentida pelos outros electrões, a energia de ionização (a menos de um factor multiplicativo igual ao nº de Avogadro) pode ser estimada pelo simétrico da energia da orbital em que se encontrava o electrão arrancado.

Estando o  $Z_{ef}$  e o  $n$  invertidos em relação à fórmula do raio atómico, e pelas razões apontadas na discussão da periodicidade deste, a variação é a inversa aumentando ao longo do período e diminuindo ao longo de um grupo.

Resta salientar que o valor absoluto assim calculado é significativamente diferente do valor real, pois a contribuição do aumento da carga efectiva em todos os electrões que permanecem no átomo pode ser bastante elevada. Desta forma as energias orbitais só devem ser utilizadas em comparações relativas e nunca como estimativas dos valores reais.

É claro que a enorme simplicidade das regras de Slater, que entre outros factores consideram iguais as orbitais  $s$  e  $p$  e não têm em conta o grau de ocupação das orbitais, origina algumas excepções sistemáticas que passaremos a analisar:

### *Grau de ocupação da orbital*

Uma orbital semi-preenchida é mais estável que uma orbital totalmente preenchida devido às repulsões coulombianas que serão naturalmente maiores quando os electrões se deslocam na mesma região do espaço. Este facto origina uma excepção sistemática sempre que se passa, por exemplo, da configuração  $p^3$  para a  $p^4$  sendo a última menos estável contrariando as regras de Slater.

### *Grau de penetrabilidade das orbitais*

Aquando do estudo do átomo de hidrogénio verificámos que as orbitais  $ns$  são mais penetrantes que as  $np$  e estas, por sua vez, mais penetrantes que as  $nd$ . Assim sendo é mais fácil arrancar um electrão  $p$  do que um electrão  $s$ . Como nas regras de Slater consideramos iguais estas orbitais quando passamos da configuração  $ns^2$  para

a  $ns^2np^1$  este efeito faz com que a energia seja menor na última contrariando a tendência normal de variação ao longo dum período.