

# Átomos Multieletrônicos

## Introdução à Química Moderna

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 O átomo de hélio

Quando lidando com sistemas muito complicados, normalmente se usam unidades atômicas. Nelas, o Hamiltoniano de átomos hidrogenoides é simplificado para:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad (1)$$

Note que  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$ ,  $m_e = 1$  e  $4\pi\epsilon_0 = 1$  em unidades atômicas. A unidade de energia atômica se chama **hartree** (ha) e  $1 \text{ ha} = 27.2114 \text{ eV}$ . O hamiltoniano do átomo de hélio, nesse contexto, é dado por:

$$\left\{ \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \frac{1}{r_{12}} \right\} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2)$$

A energia do estado fundamental é dada por:

$$E = \langle 1s(1), 1s(2) | \hat{H} | 1s(1), 1s(2) \rangle = \langle 1s(1) | H(1) | 1s(1) \rangle + \langle 1s(2) | H(2) | 1s(2) \rangle + \langle 1s(1), 1s(2) | (1/r_{12}) | 1s(1), 1s(2) \rangle \quad (3)$$

onde  $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  e as integrais  $\langle 1s(i) | H(i) | 1s(i) \rangle = H_{ii}$  são correspondentes à energia de um elétron em um íon  $\text{He}^+$  no estado fundamental, assim:

$$E = -\frac{1}{2}Z^2 - \frac{1}{2}Z^2 + \langle 1s(1), 1s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1), 1s(2) \rangle \quad (4)$$

A integral remanescente é uma integral complicada:

$$\langle 1s(1), 1s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1), 1s(2) \rangle = \int \int 1s^*(\mathbf{r}_1) 1s^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} 1s(\mathbf{r}_1) 1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (5)$$

cuja solução aproximada é:

$$\langle 1s(1), 1s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1), 1s(2) \rangle \approx \frac{5}{8}Z. \quad (6)$$

A energia do átomo de hélio no estado fundamental é, então:

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z \quad (7)$$

O estado fundamental do átomo de hélio tem uma configuração única: são dois elétrons em spin orbitais diferentes que podem ser representados por  $|1, 0, 0, +1/2\rangle$  e  $|1, 0, 0, -1/2\rangle$ . Em uma representação de funções de onda, temos que:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \alpha(\sigma_1) & \alpha(\sigma_2) \\ \beta(\sigma_1) & \beta(\sigma_2) \end{vmatrix}, \quad (8)$$

onde  $\sigma_i$  é uma “coordenada de spin” que usamos para facilitar a representação em termos de função de onda. Observe na equação 8 que a parte espacial é simétrica e a parte de spin é antisimétrica e igual a:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]. \quad (9)$$

No primeiro estado excitado, entretanto, não temos essa definição. São dois níveis distintos de energia e duas orientações de spin diferentes. Por combinatória, temos quatro possíveis configurações de estados excitados (figura 1), dois dos quais possuem funções de onda bem intuitivas. Considere

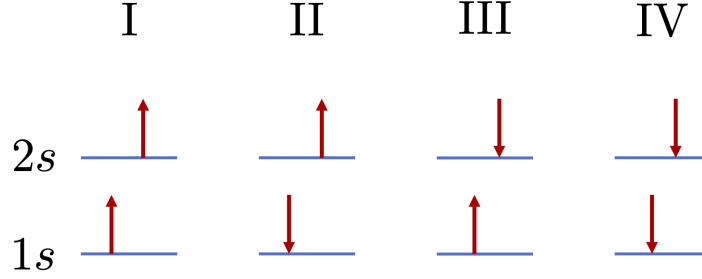


Figura 1: Quatro estados excitados do átomo de hélio (He)

o estado (I). Como temos dois elétrons desemparelhados, somos tentados a descrever a função de onda como:

$$1s_{\uparrow}2s_{\uparrow} = \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2),$$

o que violaria a anti-simetria das funções de onda eletrônicas, pois a função de onda é simétrica mediante a permutação de dois elétrons. Para tornar essa função de onda anti-simétrica, temos que fazer a parte espacial anti-simétrica, uma vez que os spins são paralelos. Assim:

$$1s_{\uparrow}2s_{\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)] \times \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2). \quad (10)$$

A função de onda do estado (IV) é análoga:

$$1s_{\downarrow}2s_{\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)] \times \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2). \quad (11)$$

Os estados (II) e (III), por sua vez, também precisam ser representados pelo produto de uma parte espacial por uma parte de spin, mesmo quando a função resultante é anti-simétrica, mas isso é complicado:

$$1s_{\uparrow}2s_{\downarrow} \neq \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)] \quad (12)$$

$$1s_{\downarrow}2s_{\uparrow} \neq \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_1)]. \quad (13)$$

Essa questão é resolvida ao se perceber que os estados de camada aberta  $1s_{\uparrow}2s_{\downarrow}$  e  $1s_{\downarrow}2s_{\uparrow}$  são degenerados e que uma combinação linear dos dois também será um autoestado do Hamiltoniano do átomo de hélio. Assim:

$$1s_{\uparrow}2s_{\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)] \times \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (14)$$

$$1s_{\downarrow}2s_{\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) + \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)] \times \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)] \quad (15)$$

As funções de onda dos estados excitados (equações 10, 11, 14 e 15 trazem algumas conclusões importantes:

- [i] A função de onda total deve sempre ser anti-simétrica, mas as partes espaciais e de spin não necessariamente. O que sempre deve ser observado é que, se uma porção for simétrica, a outra deve ser anti-simétrica para manter a propriedade das funções de onda de sistemas compostos por férmions. Se a parte espacial é simétrica, a anti-simetria está na parte de spin e vice-versa. Observe que nos casos das equações 10, 11 e 14 as funções de onda contém a anti-simetria na parte espacial, enquanto a equação 15 contém a anti-simetria na parte de spin.
- [ii] A parte de spin da equação 15 é idêntica à parte de spin do estado fundamental (equação 9). Isso significa que os elétrons nesse estado excitado estão emparelhados. Os demais não são considerados emparelhados, a despeito da representação da figura 1. É importante lembrar que as representações gráficas servem somente para orientar o raciocínio, mas não representam a realidade.
- [iii] Como o operador Hamiltoniano depende somente da parte espacial e as funções de onda espaciais dos estados representados pelas equações 10, 11 e 14 são idênticas, esses três estados têm a mesma energia, formando o que chamamos de **triplete**. O estado representado pela equação 15 tem energia diferente e é chamado de **singleto** (ou “simpleto”)

## 2 Energias dos estados excitados

Conforme vimos na seção anterior, os estados excitados possuem energias diferentes entre si. Podemos fazer uma avaliação qualitativa percebendo que quando  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$  as funções de onda dos estados que compõem o tripleto são nulas porque a parte espacial  $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)$  é nula. Isso não ocorre no estado singleto pois a parte espacial é não-nula e igual a  $\sqrt{2}\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_1)$ , ou seja, os elétrons podem se aproximar bastante nesse estado. Como elétrons se repelem mais fortemente quando estão próximos, podemos concluir que o singleto terá energia mais alta.

Se quisermos quantificar quão mais estável o tripleto é com relação ao singleto, temos que calcular a energia esperada:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \int \Psi_{\text{spin}}^* \Psi_{\text{espaço}}^* \hat{H} \Psi_{\text{spin}} \Psi_{\text{espaço}} d\sigma d\tau.$$

Como o Hamiltoniano não depende do spin:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int \Psi_{\text{spin}}^* \Psi_{\text{spin}} d\sigma \int \Psi_{\text{espaço}}^* \hat{H} \Psi_{\text{espaço}} d\tau = \int \Psi_{\text{espaço}}^* \hat{H} \Psi_{\text{espaço}} d\tau$$

Assim, somente precisamos lidar com as funções de onda espaciais do tripleto e do singleto. Simplificando ainda mais a notação, temos que o tripleto pode ser representado por:

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \quad (16)$$

e o singleto por:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \quad (17)$$

Calculando a energia, temos que:

$$E_{S/T} = \frac{1}{2} \int [1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)] \left( \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \right) [1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)] d\tau \quad (18)$$

Como os estados  $\psi_T$  e  $\psi_S$  são autovalores dos Hamiltonianos de um elétron,  $\hat{H}_1$  e  $\hat{H}_2$ , podemos simplificar a equação acima como:

$$E_{S/T} = E_{1s} + E_{2s} + \frac{1}{2} \int [1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)] \left( \frac{1}{r_{12}} \right) [1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)] d\tau \quad (19)$$

Usando a propriedade distributiva da multiplicação e reorganizando a integral na equação 19, nós encontramos que:

$$E_{S/T} = E_{1s} + E_{2s} + J_{12} \pm K_{12}, \quad (20)$$

onde  $J_{12}$  é chamada de integral de Coulomb:

$$J_{12} = \int 1s(1)2s(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(1)2s(2) d\tau \quad (21)$$

e  $K_{12}$  é chamada de integral de troca:

$$K_{12} = \int 1s(2)2s(1) \frac{1}{r_{12}} 1s(1)2s(2) d\tau. \quad (22)$$

Ambas as integrais aqui resultam da repulsão entre dois elétrons. A integral de Coulomb pode ser interpretada como a interação de duas densidades de carga eletrônicas. A integral de troca não tem interpretação clássica, mas surge como consequência da anti-simetria da função de onda eletrônica. Os efeitos dessas integrais na energia dos estados excitados pode ser vista na figura 2.

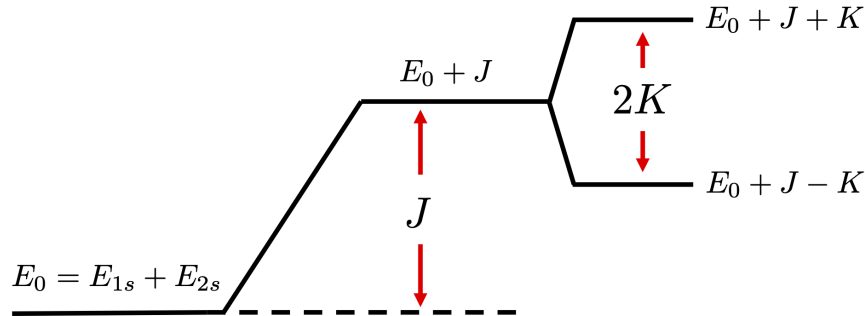


Figura 2: As energias dos estados excitados do átomo de hélio.

### 3 Símbolos de termo detalham a configuração eletrônica de uma espécie química.

A configuração eletrônica de átomos hidrogênicos é bastante simples. Como apenas possuem um único elétron, não há ambiguidade na representação do estado eletrônico. Esse não é o caso em espécies multieletrônicas, como vimos nas seções anteriores.

Considere o átomo de hélio (He), que no estado fundamental tem configuração  $1s^2$ . Se um dos elétrons for excitado para o nível mais próximo, há mais opções de estados, todos com propriedades distintas. Se o elétron excitado ocupar o nível  $2s$ , temos uma configuração onde o momentum angular não muda. Se o elétron excitado ocupar um dos níveis  $2p$ , temos um problema maior: além do elétron ter um momentum angular não-nulo ( $\ell = 1$ ), ele pode ocupar três diferentes estados  $m_\ell = -1, 0, 1$  que podem implicar em energias diferentes. Outro problema na descrição dos estados eletrônicos é que os operadores dos momenta angulares individuais de cada elétron não comutam com o operador Hamiltoniano multieletrônico, mas o operador formado pela soma de todos os momenta angulares,  $\hat{J}$ , sim. Assim como o spin,  $\hat{J}$  também tem propriedades semelhantes ao momentum angular  $L$ :

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar\hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar\hat{J}_y \quad (23)$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \quad (24)$$

E os autovalores são semelhantes. No caso de  $\hat{J}^2$ :

$$J(J+1)\hbar^2, \quad J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (25)$$

e no caso de  $\hat{J}_z$ :

$$M_J\hbar, \quad M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J. \quad (26)$$

No contexto de átomos multieletrônicos, os componentes do momentum angular total são os momenta angulares orbitais e os spins. O momentum angular orbital eletrônico total em um átomo com  $N$  elétrons é dado por:

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\ell}_i \quad (27)$$

onde  $\ell_i$  são os momenta angulares orbitais de cada elétron  $i$ .  $\hat{L}^2$  tem autovalores  $L(L+1)\hbar^2$ . Da mesma forma que atribuímos letras  $s, p, d, f$  etc a orbitais dependendo do seu valor de  $\ell$ , também atribuímos letras a estados eletrônicos definidos por  $L$ :

Tabela 1: Identificação dos estados eletrônicos de acordo com o seu momentum angular orbital total.

$$\begin{array}{cccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \\ & S & P & D & F & \dots \end{array}$$

O momentum angular de spin eletrônico total, por sua vez, é dado por:

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \quad (28)$$

onde  $s_i$  são os momenta angulares de spin de cada elétron  $i$ . O mesmo vale para as componentes  $z$  desses vetores:

$$L_z = \sum_{i=1}^N m_{\ell i} = M_L \quad (29)$$

$$S_z = \sum_{i=1}^N m_{s i} = M_S \quad (30)$$

Lembrando da estrutura atômica do átomo de hidrogênio, sabemos que  $m_\ell$  pode ter  $(2\ell + 1)$  valores  $m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$ . O mesmo vale para  $M_L$ .  $M_S$  segue a mesma lógica de  $m_s$  e também tem  $(2S + 1)$  valores possíveis.

O momentum angular total é simplesmente a soma de  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$ :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (31)$$

e sua componente ao longo de  $z$ ,  $M_J$  é dada por:

$$M_J = M_L + M_S. \quad (32)$$

Os valores do momentum angular total são determinados pelos valores de  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$ .  $\mathbf{J}$  é máximo quando  $\mathbf{L}$  e  $\mathbf{S}$  apontam na mesma direção e é mínimo quando se opõem. Assim, os valores permitidos de  $J$ , o valor absoluto de  $\mathbf{J}$ , são:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \quad (33)$$

Por meio desses números quânticos, podemos determinar o **símbolo de termo atômico**:

$$^{2S+1}L_J \quad (34)$$

Considere o átomo de hélio em sua configuração fundamental,  $1s^2$ . Os elétrons dessa camada tem os números quânticos  $\ell(1) = 0$ ,  $m_\ell(1) = 0$ ,  $m_s(1) = +1/2$  e  $\ell(2) = 0$ ,  $m_\ell(2) = 0$ ,  $m_s(2) = -1/2$ . O orbital  $s$  tem  $\ell = 0$ , logo somente um estado disponível de  $M_L = 0$  e  $L = 0$ . Os elétrons estão emparelhados de acordo com o Princípio de Pauli, logo  $S = 0$ . De acordo com Eq. 31,  $J = 0$ . A notação para esse estado é  $^1S_0$ , normalmente lido como "singleto, S, zero". Camadas fechadas, como  $np^6$  ou  $nd^{10}$ , têm esse símbolo de termo atômico porque em subcamadas completamente preenchidas, para cada elétron com valor negativo de  $m_{\ell i}$  há um com um valor positivo para cancelá-lo e para cada *spin up* há um *spin down*.

Uma configuração eletrônica não-fechada, i.e. em que todos os subníveis estejam ocupados, pode originar uma plethora de estados atômicos diferentes, entretanto. Considere o estado fundamental e dois estados excitados  $1s^1 2s^1$  do átomo de hélio: Conforme acabamos de ver, o estado fundamental

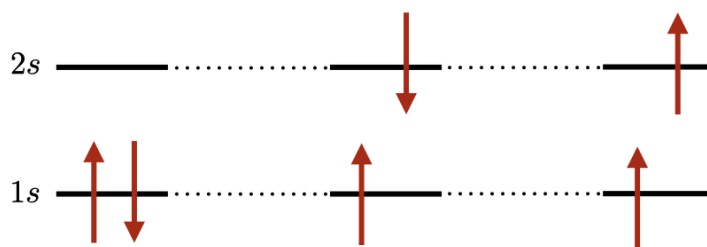


Figura 3: Estado fundamental e dois estados excitados do átomo de hélio, He.

é denotado  $^1S_0$ . O segundo estado da Figura 3 tem  $L = 0 + 0$  e  $S = +1/2 - 1/2 = 0$  e também é representado por  $^1S_0$ , sendo chamado de *singleto*. O terceiro estado, entretanto, possui  $L = 0$ ,  $S = +1/2 + 1/2 = 1$  e  $J = 1$ , logo é denotado  $^3S_1$  sendo parte de um *tripletto*. Cada um dessas configurações representa um *microestado* e, no caso do átomo de hélio de configuração  $1s^1 2s^1$  é possível identificar quatro configurações possíveis porque há duas configurações possíveis de spin

para o elétron em  $1s$  e duas configurações possíveis para o elétron em  $2s$ : um singleto e três estados equivalentes que formam um tripleto.

O número total de microestados possíveis para cada  $J$ , isto é, equivalentes em uma primeira aproximação, é dado por

$$g_J = (2L + 1)(2S + 1) \quad (35)$$

Não temos todos os estados representados na 3, mas de antemão sabemos que em ambos os casos  $L = 0$  e que há duas multiplicidades possíveis,  $S = 0$  e  $S = 1$ . Para  $S = 0$  e  $L = 0$ , a equação 35 indica somente um único estado – o singleto – em que  $M_S$ ,  $M_L$  e  $M_J = 0$ . Para  $S = 1$  e  $L = 0$ , a equação 35 indica três estados em que  $M_L = 0$ , mas  $M_S = -1, 0, 1$ , formando o tripleto.

A representação da figura 3 é simples porque estamos lidando com dois orbitais  $s$  não equivalentes, mas se torna impraticável quando lidamos com transições envolvendo subcamadas com degenerescência maior que um. Para isso usamos uma representação em tabela: onde a notação  $0^+$  significa

$M_L$	1	$M_S$ 0	-1
0	$0^+, 0^+$	$0^+, 0^-; 0^-, 0^+$	$0^-, 0^-$

$m_\ell = 0$  e  $m_s = +1/2$  e  $0^-$  significa  $m_\ell = 0$  e  $m_s = -1/2$ . Note que cada símbolo corresponde a um orbital **não-equivalente**. No caso do exemplo do estado excitado do hélio, estamos lidando com um orbital  $1s$  e outro  $2s$ .

Um caso um pouco mais complicado seria o estado fundamental do carbono,  $[He]2s^22p^2$ . Neste caso, temos que atribuir dois elétrons a dois de seis spin-orbitais possíveis. O problema se torna complexo rapidamente: lembrando que os elétrons são indistinguíveis, o número de atribuições distintas de  $N$  elétrons a  $G$  spin-orbitais equivalentes (i.e, pertencentes a mesma subcamada) é:

$$\frac{G!}{N!(G - N)!} \quad (36)$$

O estado fundamental do átomo de carbono, então, tem

$$\frac{6!}{2!4!} = 15$$

formas possíveis de organizar esses elétrons. Para determiná-los, precisamos determinar os valores máximos de  $M_L$  e  $M_S$  para uma configuração  $np^2$ . Como  $m_\ell$  máximo é igual a  $+1$ , o valor máximo de  $M_L$  será aquele em que os dois elétrons ocuparem o orbital de momentum angular  $+1$ , logo  $M_L(\text{máximo}) = 2$ . A mesma lógica determina  $M_L(\text{mínimo}) = -2$ . De forma equivalente, os valores máximo e mínimo para  $M_S$  são  $+1$  e  $-1$ . Podemos organizar essa informação como está na tabela 2.

É importante notar aqui que estamos fazendo a distribuição entre orbitais equivalentes, logo a distinção que discutimos no caso do hélio não vale aqui. Na linha  $M_L = 2$  e coluna  $M_S = 0$ , por exemplo,  $1^+, 1^-$  é equivalente a  $1^-, 1^+$  por se tratarem de dois orbitais  $p$  equivalentes. Após construir a Tabela 2, eliminamos os casos que violam o Princípio da Exclusão de Pauli, isto é, os casos em que dois elétrons teoricamente ocupam o mesmo spin-orbital, e construímos uma tabela que contempla todos os estados fisicamente possíveis (Tab. 3). Note que há exatos 15 microestados possíveis na versão corrigida (Tab. 3), conforme indicou a equação 36.

Tabela 2: Tabela contendo todos os microestados atribuídos sem considerar todas as propriedades eletrônicas.

$M_L$	$M_S$		
	1	0	-1
2	$1^+, 1^+$	$1^+, 1^-$	$1^-, 1^-$
1	$0^+, 1^+$	$1^+, 0^-; 1^-, 0^+$	$0^-, 1^-$
0	$0^+, 0^+; 1^+, -1^+$	$1^+, -1^-; -1^+, 1^-; 0^+, 0^-$	$1^-, -1^-; 0^-, 0^-$
-1	$0^+, -1^+$	$0^+, -1^-; 0^-, -1^+$	$0^-, -1^-$
-2	$-1^+, -1^-$	$-1^+, -1^-$	$-1^-, -1^-$

Tabela 3: Tabela contendo todos os microestados atribuídos considerando o Princípio da Exclusão de Pauli.

$M_L$	$M_S$		
	1	0	-1
2		$1^+, 1^-$	
1	$0^+, 1^+$	$1^+, 0^-; 1^-, 0^+$	$0^-, 1^-$
0	$1^+, -1^+$	$1^+, -1^-; -1^+, 1^-; 0^+, 0^-$	$1^-, -1^-$
-1	$0^+, -1^+$	$0^+, -1^-; 0^-, -1^+$	$0^-, -1^-$
-2		$-1^+, -1^-$	

Analisando a Tabela 3, observamos que o maior valor de  $M_L$ , 2, ocorre somente se  $M_S = 0$ , portanto deve existir microestados  ${}^1D$ . Como para  $L = 2$ ,  $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ ,  ${}^1D$  também contabiliza por um microestado em cada linha da coluna do meio, totalizando cinco microestados:  $(1^+, 1^-)$ ,  $(1^+, 0^-)$ ,  $(1^+, -1^-)$ ,  $(0^+, -1^-)$  e  $(-1^+, -1^-)$ . Em uma dada coluna, nas linhas que contiverem mais de um elemento, não faz diferença a escolha de microestados; a seleção pode ser arbitrária nessas situações.

Outros símbolos de termo podem ser descobertos a partir dos dez elementos restantes na tabela. O maior valor de  $M_L$  restante é  $M_L = 1$ , implicando em  $L = 1$  e  $M_L = 1, 0, -1$ . De forma análoga,  $M_S = -1, 0, 1$ , o que indica 9 estados  ${}^3P$ ,  $L = 1$ . O microestado remanescente possui  $M_L = 0$  e  $M_S = 0$ ,  ${}^1S$ .

A especificação completa desses estados se dá pela observação dos valores de  $J$ . Lembrando da Eq. 32 e que  $M_J = -J, \dots, J$ , é razoavelmente simples determinar os símbolos de termo completos. No caso de  ${}^1D$ , os cinco microestados possuem  $M_S = 0$ , logo  $M_J = 2, 1, 0, -1, -2$  e  $J = 2$ . Os microestados são completamente especificados pelo símbolo de termo atômico  ${}^1D_2$ . O estado de  $M_L = 0$  e  $M_S = 0$  obviamente somente pode ser  ${}^1S_0$ .

O caso dos microestados  ${}^3P$  tem algumas nuances a mais. Os nove estados possuem  $M_J = M_L + M_S = 2, 1, 1, 0, 0, -1, 0, -1, -2$ . Observe que podemos quebrar esses estados em três conjuntos:

1. um subconjunto em que  $J = 2$  contendo cinco microestados ( ${}^3P_2$ );
2. um subconjunto em que  $J = 1$  contendo três microestados ( ${}^3P_1$ );
3. um subconjunto em que  $J = 0$  contendo um microestado ( ${}^3P_0$ ).



Assim, podemos dizer que os estados eletrônicos associados à configuração  $[He]2s^22p^2$  são  $^1D_2$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  e  $^1S_0$ .

#### 4 As regras de Hund permitem determinar a estabilidade relativa dos estados eletrônicos.

Sabemos, da seção anterior, que configurações eletrônicas  $np^2$  são associadas aos símbolos atômicos de termo  $^1D_2$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  e  $^1S_0$ . Não sabemos, entretanto, qual deles é o mais estável. A resposta a essa dúvida foi dada pelo espectroscopista alemão Friedrich Hund via três regras:

1. O estado com a maior multiplicidade (maior  $S$ ) é o mais estável.
2. Para estados de mesma multiplicidade, aquele com maior  $L$  é o mais estável.
3. Se os estados possuem mesmo  $S$  e  $L$ , se a subcamada estiver menos preenchida que a metade, então o estado com menor  $J$  é o mais estável. Se estiver mais preenchido que a metade, então o estado com maior  $J$  é o de maior estabilidade.

Segundo as regras acima, dos diversos estados associados à configuração  $np^2$ , a mais estável é  $^3P_0$ . As regras de Hund, em via de regra, funcionam muito bem para configurações de estado fundamental e não devem ser usadas para decidir a ordem energética dos termos seguintes.

Ao se preencher subcamadas eletrônicas manualmente, normalmente seguimos essas regras ao colocar elétrons de spins paralelos em orbitais distintos em ordem decrescente de  $M_L$ . Uma configuração terminada em  $nd^3$  (Fig. 4), por exemplo, tem seu estado mais estável em  $L = +2 + 1 + 0 = 3$  e  $S = +1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$ , resultando em um termo igual a  $^4F$ . Para descobrir os valores de  $J$ ,

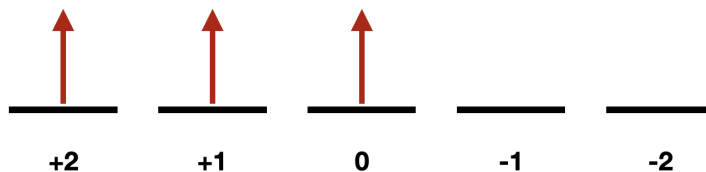


Figura 4: Estado fundamental de uma configuração  $nd^3$ .

recorremos a Eq. 33 que nos dá os seguintes valores possíveis para o número quântico:  $9/2$ ,  $7/2$ ,  $5/2$  e  $3/2$ . Os símbolos atômicos de termo completos associados a essa configuração, então, são  $^4F_{9/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{3/2}$ . O estado mais estável dentre os quatro de acordo com a terceira regra de Hund é  $^4F_{3/2}$ .

São vários os fatores que levam a essa diferença de estabilidade entre os termos. Será mais estável o termo em que a repulsão eletrônica entre elétrons de menor spin é minimizada e que a atração elétron-núcleo for maximizada. É difícil determinar qual componente se sobrepõe sem cálculos quânticos sofisticados, mas é seguro atribuir elétrons de spins paralelos a orbitais diferentes em uma subcamada. A diferença de energia entre estados de mesmo  $L$  e  $S$  exige familiarização com um novo componente energético, o **acoplamento spin-órbita**.

## 5 Acoplamento spin-órbita quebra a degenerescência entre os níveis em um termo.

Sabemos que o elétron se move ao redor do núcleo e ambos são partículas carregadas. O movimento do núcleo em relação ao elétron produz um campo magnético que interage com o spin eletrônico e faz surgir o acoplamento spin-órbita. O Hamiltoniano desse acoplamento é dado por:

$$\hat{H}_{SO} = \sum_i^N \xi(r_i) \boldsymbol{\ell}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (37)$$

onde  $\xi$  contém a contribuição da energia potencial de cada elétron com respeito à distância do núcleo,  $\boldsymbol{\ell}_i$  e  $\mathbf{s}_i$  são os operadores de momentum angular orbital e de spin para cada elétron. A contribuição energética desse acoplamento é, sem demonstração:

$$E_{SO} \propto [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \quad (38)$$

Observe que isso cria a estrutura fina que comentamos inicialmente para a raia D do sódio.

O Hamiltoniano atômico é melhor representado por, em unidades atômicas:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{k < i}^N \frac{1}{r_{ki}} + \sum_i^N \xi(r_i) \boldsymbol{\ell}_i \cdot \mathbf{s}_i. \quad (39)$$

Assim é possível descrever todas as contribuições de interesse até o momento, respectivamente: a energia cinética eletrônica, a energia potencial atrativa entre elétrons e núcleo, a repulsão entre os elétrons e o acoplamento spin-órbita.

## 6 Símbolos de termo são usados em espectroscopia atômica.

Um dos usos mais importantes dos símbolos de termo é em espectroscopia atômica. Transições eletrônicas são denotadas como:

$$\text{final} \rightarrow \text{inicial}. \quad (40)$$

Como todo fenômeno espectroscópico, há regras de seleção consequentes do momento de dipolo de transição ou da simetria das funções de onda representando os estados que devem ser obedecidas. No caso da espectroscopia atômica:

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1 \quad \text{exceto } J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ (proibido)} \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \quad \text{exceto } L = 0 \rightarrow L = 0 \text{ (proibido)} \\ \Delta S &= 0 \\ \Delta \ell &= \pm 1 \end{aligned} \quad (41)$$

As regras para  $\Delta J$  e  $\Delta L$  são consequências da conservação do momentum angular. A regra para  $\Delta \ell$  reflete a conservação do momentum angular do elétron excitado na transição e a sua aquisição do momentum do fóton absorvido. A regra para  $\Delta S$  está ligada ao fato que o componente elétrico do campo eletromagnético não pode ter efeito no momentum angular de spin eletrônico e que não pode

induzir transições entre funções de onda que possuem simetrias de permutação diferentes. Enquanto a regra para  $J$  é exata, as demais presumem que  $\ell$ ,  $L$  e  $S$  sejam bem-definidas, o que nem sempre ocorre.

Considere a série de Lyman do átomo de hidrogênio. Sabemos que são transições que partem de estados excitados de  $n \geq 2 \rightarrow n = 1$ . Nem todas essas transições são permitidas, pois sabemos que conforme  $n$  aumenta, novas subcamadas surgem devido a disponibilidade de spin-orbitais de valores de momentum angular orbital diferente de zero ( $p, d, f\dots$ ). O estado fundamental do átomo de hidrogênio é denotado  $^2S_{1/2}$  porque somente há um elétron em um orbital  $s$  (logo  $L = 0$  e  $S = 1/2$ ). Das regras dadas na Eq. 41, descartamos transições oriundas de configurações  $ns^1$  ( $L = 0 \rightarrow 0$  é proibido) e de quaisquer subníveis com  $\ell > 1$  ( $\Delta\ell > 1$ ).

Restam somente transições envolvendo orbitais  $p$  ( $L = \ell = 1$ ). Pelo lado do momentum angular orbital,  $\Delta L = 1$ , logo é permitido.  $\Delta S$  também não impõe restrições, pois será sempre 0 nessa situação. Já o momentum angular total,  $J$ , para um elétron em um orbital  $p$  pode ser, de acordo com a equação 33,  $3/2$  ou  $1/2$ , dando  $\Delta J = 0$  ou  $\Delta J = 1$ . Assim, todas as transições da série de Lyman são aquelas em que:

$$\begin{aligned} &^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2} \\ &^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2} \end{aligned} \tag{42}$$

## 7 Leitura Recomendada

- [1] Donald A. McQuarrie e John D. Simon, *Physical Chemistry: a molecular approach*, University Science Books, 1997. Capítulo 8.