

Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

AULA 05 – Espectro eletrônico ATÔMICO – Termos espectroscópicos

Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

n = número quântico principal

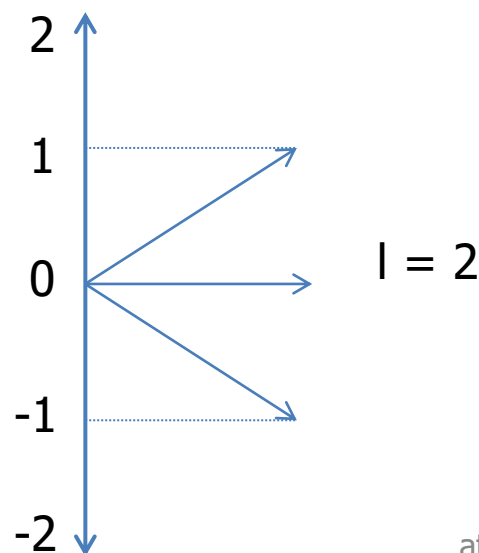
l = número quântico secundário ou momento angular

m_l = número quântico magnético

m_s = momento de spin. Varia $\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$

Momento magnético: deriva dos movimentos dos elétrons –
MOMENTO ANGULAR (ÓRBITA) E SPIN

Portanto: GRANDEZA COM DIREÇÃO E SENTIDO - **VETOR**



Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Relembrando a Regra de HUND:

De todas as possibilidades de distribuição eletrônica em uma dada configuração, primeiramente distribuímos um elétron por orbital com spins paralelos para, em seguida, iniciar o emparelhamento de elétrons.

Qualitativamente: minimizar repulsão intereletrônica

Princípio de Pauli: (*antissimetrização*) só se pode ocupar um orbital com dois elétrons de spin opostos

Espectroscopia?????????

Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Números quânticos e Termos espectroscópicos

Números quânticos

Letras minúsculas: l , m_l , m_s . Descrevem a situação de *um elétron* em uma determinada sub-camada, em um determinado orbital.

Termos espectroscópicos

Letras maiúsculas: L , M_l , M_s . Descrevem a resultante em termos de energia de uma determinada *configuração eletrônica* do átomo como um todo.

- descrição mais precisa da situação dos elétrons em um átomo em termos de *energia total do sistema*, que fica incompleta apenas com a informação da configuração eletrônica (ex. $1s^2$, $2s^2$, $2p^4$). Especialmente importante pois vai levar em consideração a REPULSÃO INTER-ELETRÔNICA.

Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Termos espectroscópicos

Termos espectroscópicos

- Cada Termo Espectroscópico obtido para um determinado átomo com uma determinada configuração eletrônica, representa um *estado de energia* daquele átomo (ou molécula...), agrupando sob sua denominação todas as possibilidades de distribuição eletrônica com a mesma energia, ou seja, agrupa os ESTADOS DEGENERADOS.

ESTADOS OU NÍVEIS DE ENERGIA DEGENERADOS: aqueles com a MESMA energia

Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Notação e obtenção dos termos espectroscópicos

Momento angular total e momento magnético total.

L e S descrevem uma coleção de microestados

$L = \sum l_i$ Informação sobre o orbital que é ocupado por um elétron e seu momento angular - movimento

$$M_L = \sum m_{l_i}$$

Descrevem um microestado em particular

$$M_S = \sum m_{s_i}$$

Informação sobre o spin do elétron

NOTAÇÃO do Termo Espectroscópico:

$$2S + 1L$$

L	Orbital	Termo
0	s	S
1	p	P
2	d	D
3	f	F

$2S + 1$ *multiplicidade de spin*: número de possibilidades de colocação de spin

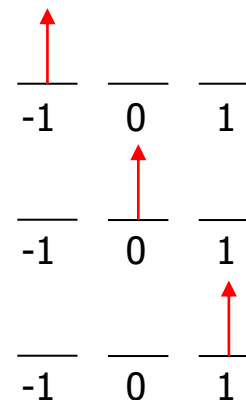
Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Obtenção dos Termos espectroscópicos

Exemplo: configuração $2p^1$

$l = 1; m_l = -1, 0, 1$

$2p$



MICROESTADOS: diferentes maneiras pelas quais elétrons podem ocupar orbitais para uma MESMA configuração eletrônica

DEDUÇÃO DOS TERMOS:

- 1º $M_{L_{\text{máx}}}$ (L); 2º $M_{S_{\text{máx}}}$ (S)
- Multiplicidade total dos termos $(2L + 1) \cdot (2S + 1)$. Dá o número de estados de energia degenerados com o mesmo termo espectroscópico. Além disso *COMBINA* momento angular com momento de spin (influência mútua dos dois tipos de movimento – *REPULSÃO INTER-ELETRÔNICA*)

Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Obtenção dos Termos espectroscópicos

- Termos espectroscópicos para configurações de CAMADA INCOMPLETA: **Tabela de microestados**

Exemplo: configuração $3d^2$

$l = 2$; $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$

algumas possibilidades.....

				
2	1	0	-1	-2
				
2	1	0	-1	-2
				
2	1	0	-1	-2



**Tabela de
microestados**

• 1º $M_{l_{\text{máx}}}$ (L)

• 2º $M_{s_{\text{máx}}}$ (S)

Mecanismo que
norteia a construção
da tabela de
microestados

TABELA DE MICROESTADOS PARA CONFIGURAÇÃO 3d²

M_L	M_S = 1	M_S = 0	M_S = -1
4		(2 ⁺ ,2 ⁻)	
3	(2 ⁺ ,1 ⁺)	(2 ⁺ ,1 ⁻)(2 ⁺ ,1 ⁻)	(2 ⁻ ,1 ⁻)
2	(2 ⁺ ,0 ⁺)	(2 ⁺ ,0 ⁻)(2 ⁻ ,0 ⁺)(1 ⁺ ,1 ⁻)	(2 ⁻ ,0 ⁻)
1	(2 ⁺ , -1 ⁺)(1 ⁺ ,0 ⁺)	(2 ⁺ , -1 ⁻)(2 ⁻ , -1 ⁺)(1 ⁺ ,0 ⁻)(1 ⁻ ,0 ⁺)	(2 ⁻ , -1 ⁻)(1 ⁻ ,0 ⁻)
0	(2 ⁺ , -2 ⁺)(1 ⁺ , -1 ⁺)	(2 ⁺ , -2 ⁻)(1 ⁺ , -1 ⁻)(0 ⁺ ,0 ⁻)(2 ⁻ , -2 ⁺)(1 ⁻ , -1 ⁺)	(2 ⁻ , -2 ⁻)(1 ⁻ , -1 ⁻)
-1	(-2 ⁺ ,1 ⁺)(-1 ⁺ ,0 ⁺)	(-2 ⁺ ,1 ⁻)(-2 ⁻ ,1 ⁺)(-1 ⁺ ,0 ⁻)(-1 ⁻ ,0 ⁺)	(-2 ⁻ ,1 ⁻)(-1 ⁻ ,0 ⁻)
-2	(-2 ⁺ ,0 ⁺)	(-2 ⁺ ,0 ⁻)(-2 ⁻ ,0 ⁺)(-1 ⁺ , -1 ⁻)	(2 ⁻ ,0 ⁻)
-3	(-2 ⁺ , -1 ⁺)	(-2 ⁺ , -1 ⁻)(-2 ⁺ , -1 ⁻)	(-2 ⁻ , -1 ⁻)
-4		(-2 ⁺ , -2 ⁻)	9

Obtenção dos Termos espectroscópicos

1) $M_{\text{Imáx}} = 4$ $L = 4 = G$ Termo: 1G

$M_{\text{Smáx}} = 0$ $S = 0, 2S + 1 = 1$

Multiplicidade total $(2L + 1) \cdot (2S + 1) = 9$ (excluir 9 microestados da tabela)

CRITÉRIO DE EXCLUSÃO: começa-se a excluir pela coluna correspondente ao $M_{\text{smáx}}$ (menor repulsão intereletrônica)

2) $M_{\text{Imáx}} = 3$ $L = 3 = F$ Termo: 3F

$M_{\text{Smáx}} = 1$ $S = 1, 2S + 1 = 3$

Multiplicidade total $(2L + 1) \cdot (2S + 1) = 21$ (excluir 21 microestados da tabela)

3) $M_{\text{Imáx}} = 2$ $L = 2 = D$ Termo: 1D

$M_{\text{Smáx}} = 0$ $S = 0, 2S + 1 = 1$

Multiplicidade total $(2L + 1) \cdot (2S + 1) = 5$ (excluir 5 microestados da tabela)

Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Obtenção dos Termos espectroscópicos

$$4) M_{l_{\max}} = 1 \quad L = 1 = P \quad \text{Termo: } ^3P$$

$$M_{S_{\max}} = 1 \quad S = 1, 2S + 1 = 3$$

Multiplicidade total $(2L + 1) \cdot (2S + 1) = 9$ (excluir 9 microestados da tabela)

$$5) M_{l_{\max}} = 0 \quad L = 0 = S \quad \text{Termo: } ^1S$$

$$M_{S_{\max}} = 0 \quad S = 0, 2S + 1 = 1$$

Multiplicidade total $(2L + 1) \cdot (2S + 1) = 1$ (excluir 1 microestado da tabela)

PORTANTO:

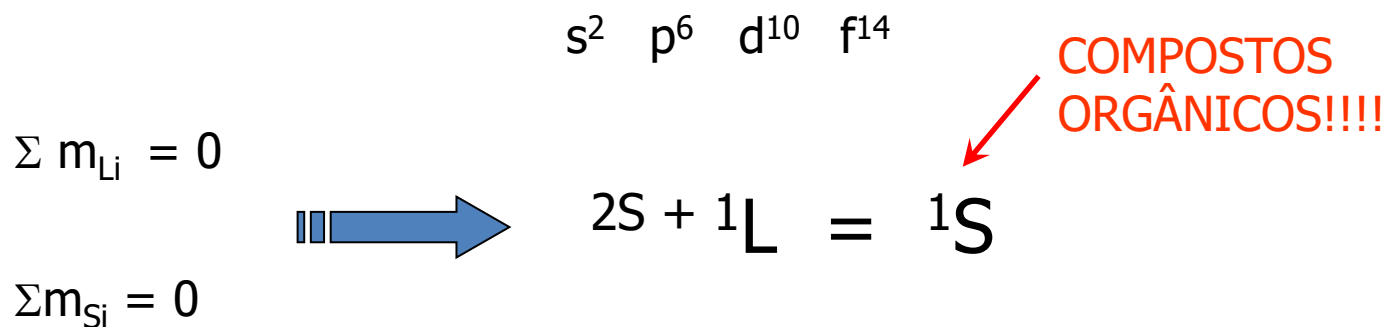
- configuração d^2 possui 45 possibilidade de distribuição dos 2 elétrons
- Configuração d^2 pode ser descrita pelos seguintes termos espectroscópicos: 1G , 3F , 1D , 3P e 1S .

M_L	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
4		$(2^+, 2^-)$	
3	$(2^+, 1^+)$	$(2^+, 1^-)(2^+, 1^-)$	$(2^-, 1^-)$
2	$(2^+, 0^+)$	$(2^+, 0^-)(2^-, 0^+)(1^+, 1^-)$	$(2^-, 0^-)$
1	$(2^+, 1^+)(1^+, 0^+)$	$(2^+, -1^-)(2^-, -1^+)(1^+, 0^-)(1^-, 0^+)$	$(2^-, 1^-)(1^-, 0^-)$
0	$(2^+, -2^+)(1^+, -1^+)$	$(2^+, -2^-)(1^+, -1^-)(0^+, 0^-)(2^-, -2^+)(1^-, -1^+)$	$(2^-, -2^-)(1^-, -1^-)$
-1	$(-2^+, 1^+)(-1^+, 0^+)$	$(-2^+, 1^-)(-2^-, 1^+)(-1^+, 0^-)(-1^-, 0^+)$	$(-2^-, 1^-)(-1^-, 0^-)$
-2	$(-2^+, 0^+)$	$(-2^+, 0^-)(-2^-, 0^+)(-1^+, -1^-)$	$(2^-, 0^-)$
-3	$(-2^+, -1^+)$	$(-2^+, -1^-)(-2^-, -1^-)$	$(-2^-, -1^-)$
-4		$(-2^+, -2^-)$	

Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Algumas configurações especiais

- Termos espectroscópicos para configurações de CAMADA CHEIA



Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Algumas configurações especiais

- Termos espectroscópicos para configurações *MONOELÉTRÔNICAS*

$$s^1 \rightarrow L = 0; S = 1/2 \rightarrow L = S \text{ e } 2S + 1 = 2 \rightarrow {}^2S$$

$$p^1 \rightarrow L = 1; S = 1/2 \rightarrow L = P \text{ e } 2S + 1 = 2 \rightarrow {}^2P$$

$$d^1 \rightarrow L = 2; S = 1/2 \rightarrow L = D \text{ e } 2S + 1 = 2 \rightarrow {}^2D$$

$$f^1 \rightarrow L = 3; S = 1/2 \rightarrow L = F \text{ e } 2S + 1 = 2 \rightarrow {}^2F$$

- Termos espectroscópicos para configurações *SEMI CHEIAS*

$$s^1 \rightarrow L = 0; S = 1/2 \rightarrow L = S \text{ e } 2S + 1 = 2 \rightarrow {}^2S$$

$$p^5 \rightarrow L = 1; S = 1/2 \rightarrow L = P \text{ e } 2S + 1 = 2 \rightarrow {}^2P$$

$$d^9 \rightarrow L = 2; S = 1/2 \rightarrow L = D \text{ e } 2S + 1 = 2 \rightarrow {}^2D$$

$$f^{13} \rightarrow L = 3; S = 1/2 \rightarrow L = F \text{ e } 2S + 1 = 2 \rightarrow {}^2F$$

Equivalência
elétron-buraco

Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Termos espectroscópicos

O que significa tudo isso?

- Significa que um dado elemento cuja configuração eletrônica da camada de valência é d^2 pode assumir cinco situações diferentes de energia em função das diferentes possibilidades de distribuição dos dois elétrons.
- Além disso, cada nível de energia correspondente a um termo espectroscópico é formado por vários microestados degenerados (**QUE PODEM SER DESDOBRADOS....**)
- Implicações: se há níveis com diferentes energias é possível ordená-los e é possível que haja TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS ENTRE ELES!!!!

MENSURÁVEL

Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Acoplamento Russell - Saunders

O procedimento acima implica no conceito do *acoplamento Russell – Saunders*.

COMBINA orientação relativa de spin dos elétrons com a orientação relativa dos seus momentos angulares – acopla os dois movimentos, o que implica na energia total de um estado descrito por um termo espectroscópico, já que leva em consideração a repulsão intereletrônica.

QUALITATIVAMENTE:

↑ L: elétrons orbitando na mesma direção; encontram-se menos, diminui a repulsão.

↓ L: elétrons orbitando em direções diferentes; encontram-se mais, aumenta a repulsão.

Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Acoplamento Russell - Saunders

- Importante para a ordenação da energia relativa dos termos espectroscópicos.
- Conceito válido para elementos leves. Em átomos pesados, onde ocorre o acoplamento spin – órbita, não é possível realizar a combinação $(2L + 1) \cdot (2S + 1)$ pois os números L e S deixam de ser entidades descritivas separadas. O conceito de L (momento angular) se dilui, e L e S passam a ser um único elemento descritivo.

QUALITATIVAMENTE: em elementos pesados a alta carga nuclear influencia MAIS o movimento dos elétrons, ou seja, influencia L (momento angular). Essa nova influência, em geral, *quebra a degenerescência* dos microestados agrupados sob um mesmo termo espectroscópico, gerando novos níveis de energia que tem implicações nas propriedades magnéticas dos elementos.

Espectro eletrônico atômico

Acoplamento spin-órbita

Modelo vetorial pressupõe a INDEPENDÊNCIA dos movimentos angular e de spin. Lógica ainda válida para elementos do terceiro período de transição. Deixa de funcionar bem a partir do quarto período de transição.

Portanto, necessidade de introdução de um novo termo que COMBINA L e S

$$J = L+S; L+S-1; |L-S|$$
$$M_J = J, J-1, \dots, -J$$

Notação para termos espectroscópico considerando acoplamento spin
órbita

$$2S + 1L_J$$

Espectro eletrônico atômico

Acoplamento spin-órbita

$$J = L+S; L+S-1; |L-S|$$

$$2S + 1L_J$$

Termos espectroscópicos de uma configuração d^2 :

- 1S (1 microestado) $\rightarrow L = 0; S = 0$ não desdobra

Termo com acoplamento spin-órbita 1S_0

- 1G (9 microestados) $\rightarrow L = 4; S = 0$ QUANDO $S = 0$ NÃO COMBINA PARA GERAR J .

Termo com acoplamento spin-órbita 1G_4

- 1D (5 microestados) $\rightarrow L = 2; S = 0$ QUANDO $S = 0$ NÃO COMBINA PARA GERAR J .

Termo com acoplamento spin-órbita 1D_2

Espectro eletrônico atômico

Acoplamento spin-órbita

$$J = L+S; L+S-1; |L-S|$$

$$2S + 1 L_J$$

Termos espectroscópicos de uma configuração d^2 :

- 3P (9 microestados) $\rightarrow L = 1; S = 1$, então:

$$L + S = 2$$

$$L+S-1 = 1$$

$$|L - S| = 0 \quad \text{portanto } J = 2, 1 \text{ e } 0 \rightarrow {}^3P_2 \quad {}^3P_1 \text{ e } {}^3P_0$$

- 3F (21 microestados) $\rightarrow L = 3; S = 1$, então:

$$L + S = 4$$

$$L+S-1 = 3$$

$$|L - S| = 2 \quad \text{portanto } J = 4, 3 \text{ e } 2 \rightarrow {}^3F_4 \quad {}^3F_3 \text{ e } {}^3F_2$$

Espectro eletrônico atômico

Acoplamento spin-órbita – Efeito Zeeman

$$J = L+S; L+S-1; |L-S|$$

$$2S + 1L_J$$

$$M_J = J, J-1, \dots, -J$$

Termos espectroscópicos de uma configuração d^2 :

• 3P (9 microestados) $\rightarrow L = 1; S = 1$, então:

$$L + S = 2$$

$$L+S-1 = 1$$

$$|L - S| = 0 \quad \text{portanto } J = 2, 1 \text{ e } 0 \rightarrow {}^3P_2 \quad {}^3P_1 \quad \text{e} \quad {}^3P_0$$

• 3F (21 microestados) $\rightarrow L = 3; S = 1$, então:

$$L + S = 4$$

$$L+S-1 = 3$$

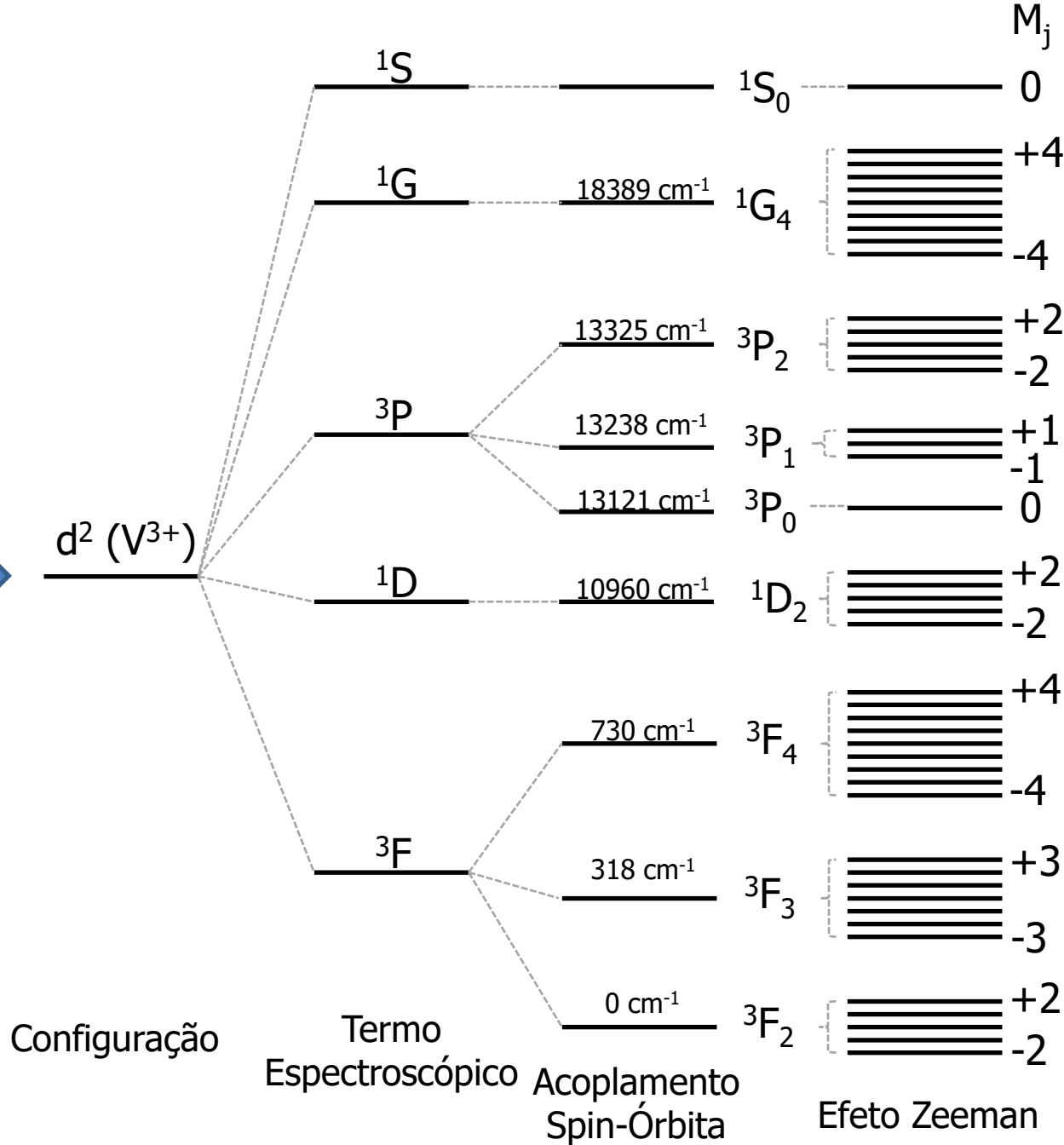
$$|L - S| = 2 \quad \text{portanto } J = 4, 3 \text{ e } 2 \rightarrow {}^3F_4 \quad {}^3F_3 \quad \text{e} \quad {}^3F_2$$

Efeito Zeeman:
Desdobramento dos
níveis J pela
aplicação de um
campo magnético

Resumindo....

190 nm $\sim 52.000 \text{ cm}^{-1}$
1100 nm $\sim 9.000 \text{ cm}^{-1}$

“crescendo” de perturbações até o desdobramento TOTAL dos níveis, que corresponde ao número total de microestados, ou seja, ao número TOTAL de possibilidades distribuição eletrônica



Íon na ausência
de repulsão
interelétrica
(hipotético)

Considerando a
repulsão
interelétrica

Considerando o
acoplamento spin-
órbita
(efeito do núcleo)

Sob efeito de
campo magnético
externo

