

5930300 – Química Quântica

Prof. Dr. Antonio G. S. de Oliveira Filho

Símbolos de termos

Estados excitados do He

$$ns^1n'p^1 \quad (n \neq n')$$

$1s^12p^1$, por exemplo

$$m_{l1} = 0,$$

$$m_{l2} = 1$$

$$\rightarrow M_L = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$$

$$m_{s1} = \pm 1/2,$$

$$m_{s2} = \pm 1/2$$

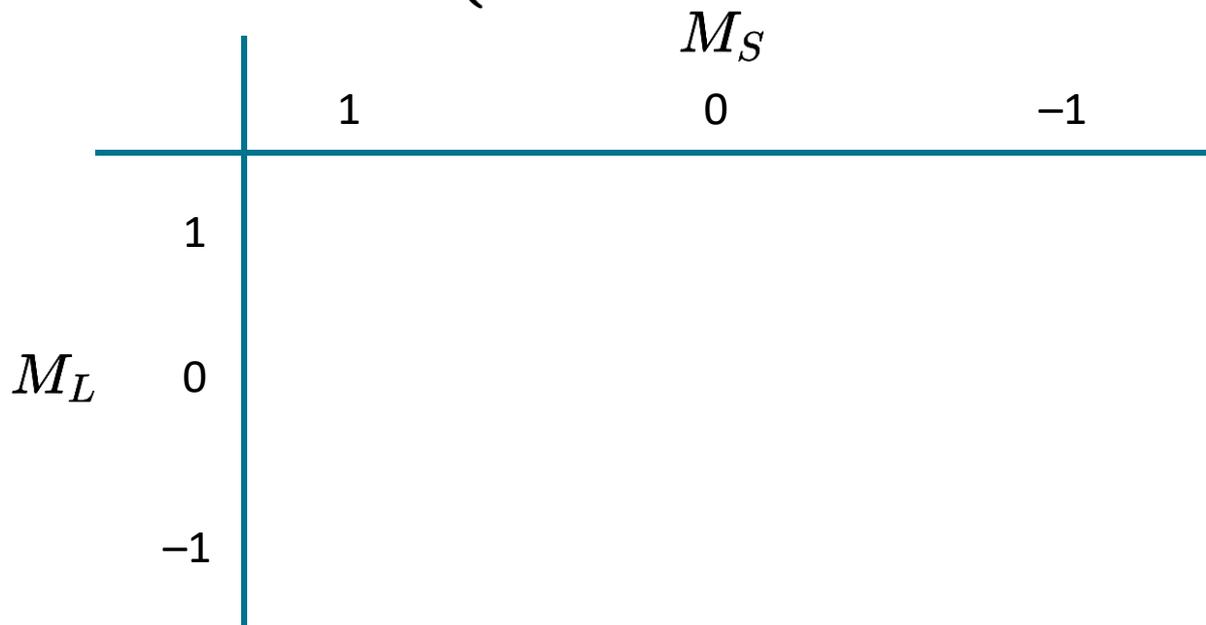
$$\rightarrow M_S = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$$

Símbolos de termos

Estados excitados do He

$$ns^1n'p^1 \quad (n \neq n')$$

$$m_{l1} = 0, m_{l2} = 1 \rightarrow M_L = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \quad m_{s1} = \pm 1/2, m_{s2} = \pm 1/2 \rightarrow M_S = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$$



Símbolos de termos

Estados excitados do He

$$ns^1n'p^1 \quad (n \neq n')$$

$$m_{l1} = 0, m_{l2} = 1 \rightarrow M_L = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \quad m_{s1} = \pm 1/2, m_{s2} = \pm 1/2 \rightarrow M_S = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$$

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

Símbolos de termos

Estados excitados do He

$ns^1n'p^1$ ($n \neq n'$)

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

Maior variação de M_L e M_S :

$$M_L = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \rightarrow L = 1$$

$$M_S = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \rightarrow S = 1$$

$$\rightarrow 2S + 1 = 3$$

3P Com 9 microestados: $(2L + 1) \times (2S + 1) = 3 \times 3 = 9$

Símbolos de termos

Estados excitados do He

$ns^1n'p^1$ ($n \neq n'$)

3P Com 9 microestados: $(2L + 1) \times (2S + 1) = 3 \times 3 = 9$

$$M_L = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \quad M_S = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases}$$

$$M_J = M_L + M_S = \begin{cases} 2 \\ 1, 1 \\ 0, 0, 0 \\ -1, -1 \\ -2 \end{cases} \rightarrow J = 2, 1, 0$$

$\downarrow J = 0$
 $\downarrow J = 1$
 $J = 2$

Termos

$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

Símbolos de termos

Estados excitados do He

$ns^1n'p^1$ ($n \neq n'$)

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

Maior variação de M_L e M_S :

$$M_L = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \rightarrow L = 1$$

$$M_S = 0 \rightarrow S = 0$$

$$\rightarrow 2S + 1 = 1$$

1P Com 3 microestados: $(2L + 1) \times (2S + 1) = 3 \times 1 = 3$

Símbolos de termos

Estados excitados do He

$ns^1n'p^1$ ($n \neq n'$)

$$M_L = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \quad M_S = 0$$

$$M_J = M_L + M_S = \begin{cases} 1 \\ 0 \\ -1 \end{cases} \rightarrow J = 1$$

1P_1

Termos espectroscópicos

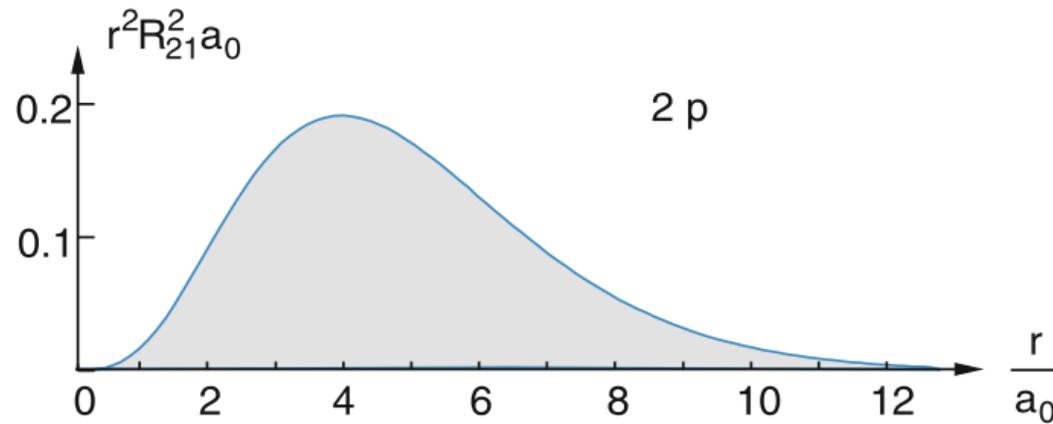
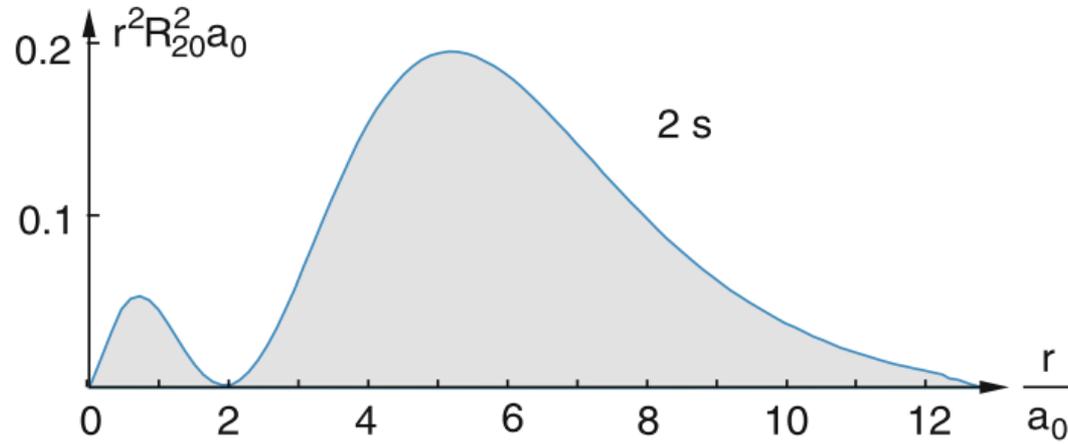
Estados eletrônicos He

- $1s^2 \rightarrow {}^1S_0$
- $1s^1 2s^1 \rightarrow {}^3S_1, {}^3S_0$
- $1s^1 2p^1 \rightarrow {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1P_1$
- A diferença de energia entre os termos S e P depende da energia dos elétrons nos orbitais s e p (e como eles interagem).

Quebra de degenerescência em l

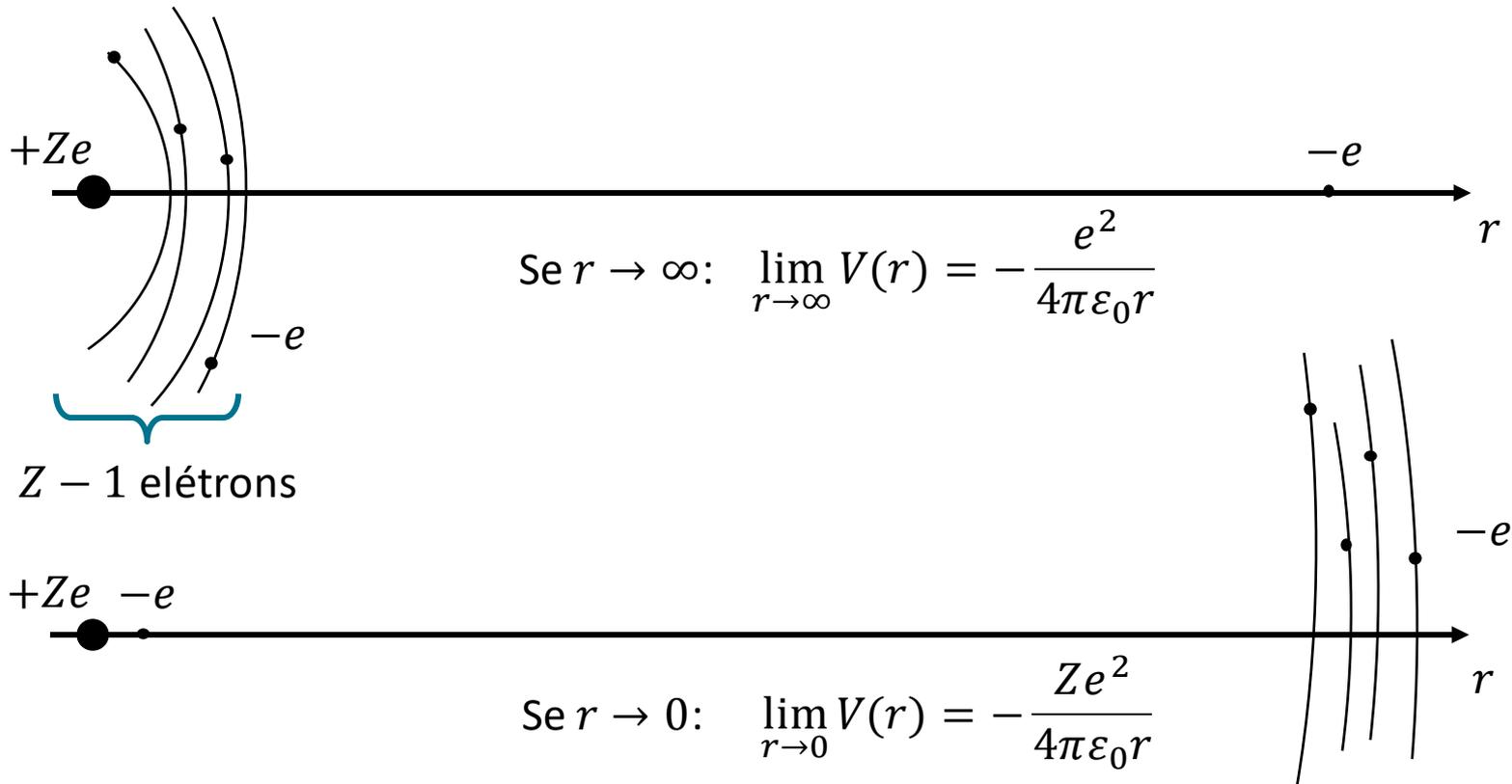
- No átomo de hidrogênio, a energia só depende de n .
- A repulsão intereletrônica acaba com a degenerescência dos orbitais de uma mesma camada (mesmo n).

Quebra de degenerescência em l

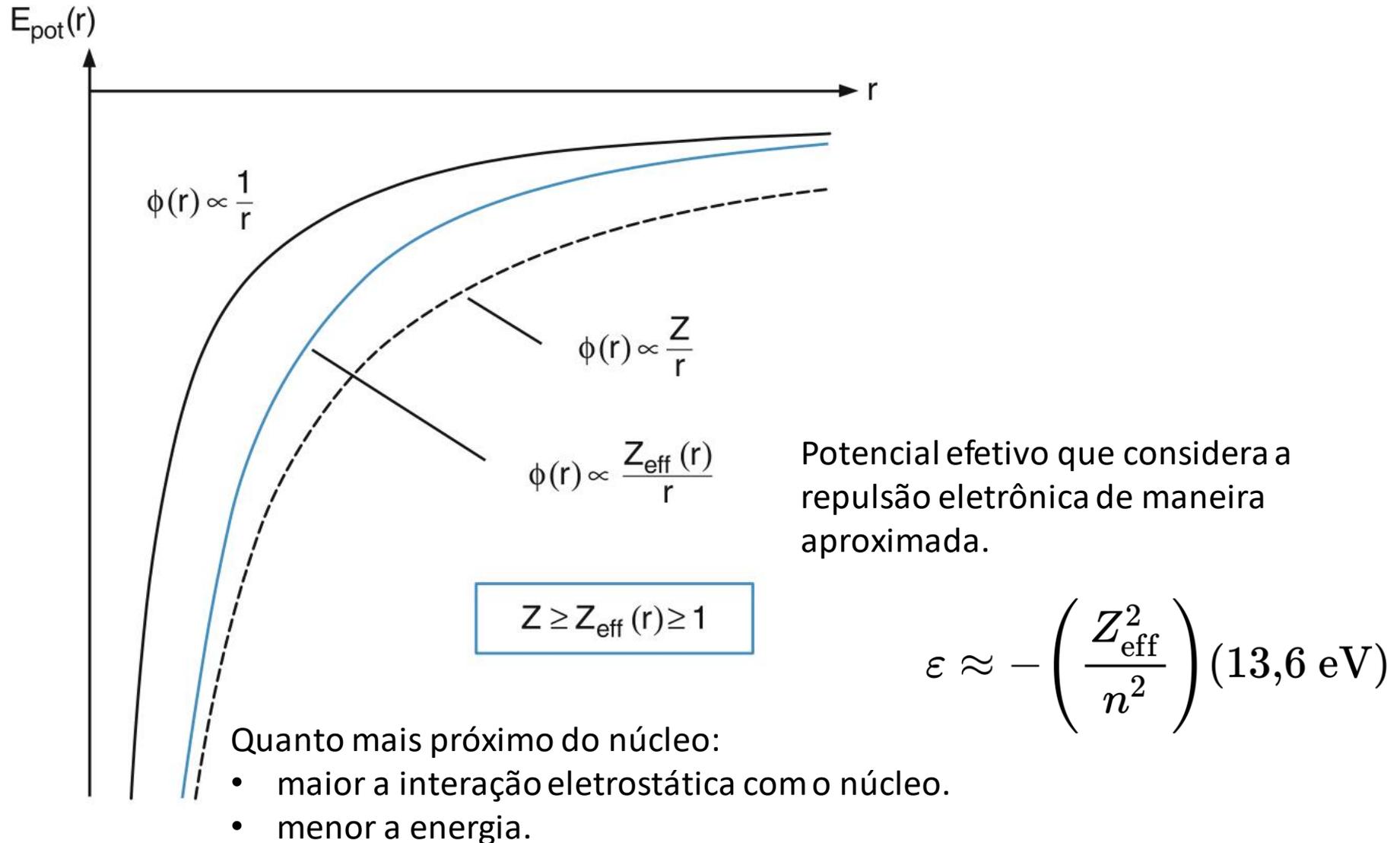


Blindagem

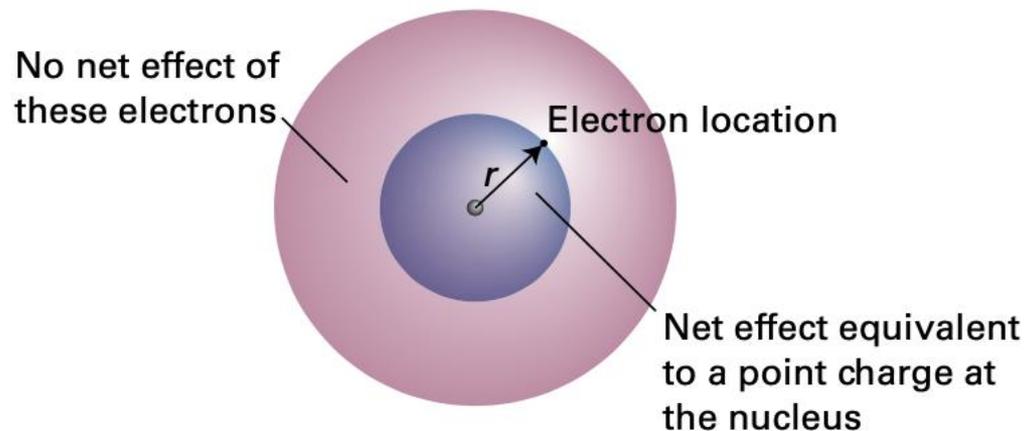
Interação efetiva núcleo-elétron devido à interação elétron-elétron.



Blindagem



Blindagem



$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$$

σ : constante de blindagem

Elemento	Z	Orbital	Z_{eff}
He	2	1s	1,6875
C	6	1	5,6727
		2s	3,2166
		2p	3,1358

Blindagem

Numa mesma camada (mesmo n):

$$E(n, l = 0) < E(n, l = 1) < E(n, l = 2) \dots$$

$$E_n(s) < E_n(p) < E_n(d) \dots\dots$$

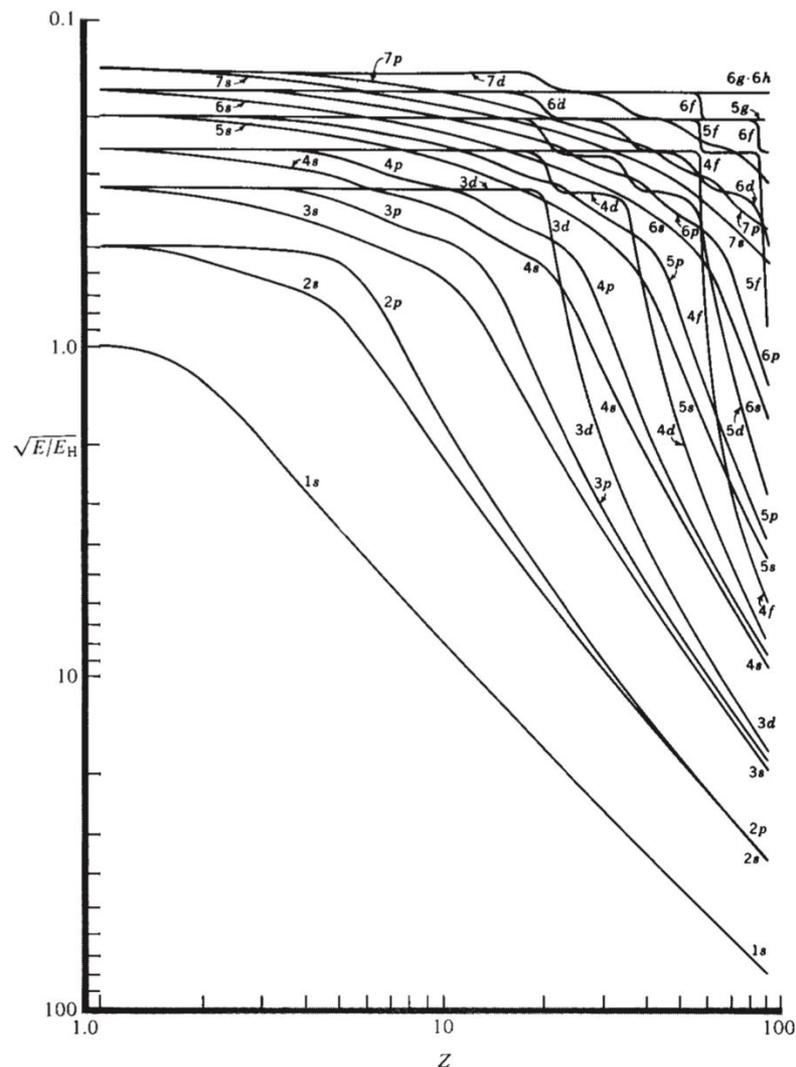
Cada termo espectroscópico tem uma função de onda associada e a energia pode ser calculada.

A observação de resultados teóricos e experimentais levou a um conjunto de regras:

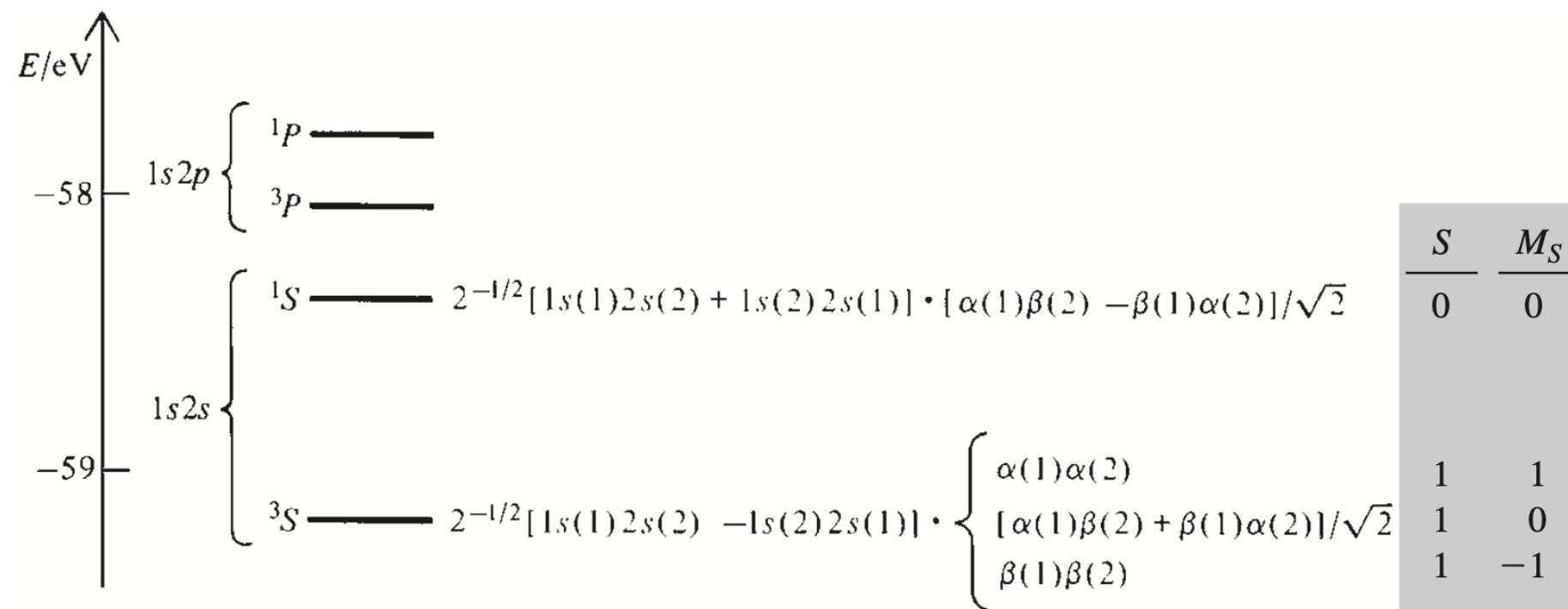
Regras de Slater, princípio de aufbau, regra de Madelung

Energias orbitais de átomos multieletrônicos

- Para $Z = 19$ (K) e 20 (Ca)
 - $E(4s) < E(3d)$
- Para $Z = 21$ (Sc)
 - Elementos de transição (3d)
- Para $Z = 30$ (Zn)
 - $3d^{10}4s^2$ (3d mais baixo que 4s)
- O preenchimento das subcamadas segue a regra de $n + l$:
 - As subcamadas são preenchidas em ordem crescente de $n + l$.
 - Em subcamadas com $n + l$ igual, o menor n é preenchido primeiro.



Estados eletrônicos He



Influência do spin na energia

- A função de onda eletrônica deve ser antissimétrica em relação a permutação de todas as coordenadas de dois elétrons.
- Os diferentes acoplamentos das funções de spin (simétrico, antissimétrico – singleto, tripleto) afetam a parte espacial e a energia, mesmo que o Hamiltoniano não dependa do spin.

Spin-órbita

- O elétron tem um momento magnético intrínseco associado ao momento angular de spin.
- Um elétron com momento angular orbital ($l > 0$) é, efetivamente, uma corrente elétrica com momento magnético associado ao momento angular orbital.

Spin-órbita

- A interação do momento magnético de spin com o momento magnético orbital é chamada de interação spin-órbita.

$$\hat{H}_{\text{SO}} = A\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

Spin-órbita

$$\hat{H}_{\text{SO}} = A\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}^2$$

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)$$

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \frac{1}{2}A(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)$$

$$E_{\text{SO}} = \frac{1}{2}A(J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1))$$

Regras de Hund

Na mesma configuração eletrônica:

1. Maior S mais estável. Estabilidade decresce com S .
2. Se mesmo S , maior L é mais estável.
3. Se mesmo S e mesmo L :
 1. Subcamada menos que semipreenchida: menor J mais estável.
 2. Subcamada mais que semipreenchida: maior J mais estável.