

Quantização dos momentos magnéticos

Componente Orbital

- Os números quânticos ℓ e m_ℓ definem a componente orbital do momento angular e magnético ao longo de um eixo fixo (z)

MOMENTO ANGULAR		MOMENTO MAGNÉTICO
$\begin{cases} m_\ell \cdot \hbar \\ \sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \hbar \end{cases}$	$\begin{matrix} \nwarrow \text{Na direção z} \\ \longleftarrow \text{magnitude} \end{matrix}$	$\begin{cases} m_\ell \cdot \mu_B \\ \sqrt{\ell(\ell+1)} \cdot \mu_B \end{cases}$
$-\ell \leq m_\ell \leq \ell$		

CAMADAS ELETRÔNICAS

O número quântico principal (n) indica o nível de energia.

camada						
K	L	M	N	O	P	Q
1	2	3	4	5	6	7
nível						

O número máximo de elétrons em cada nível é dado por $2n^2$. Entre os átomos conhecidos, no estado fundamental, o número máximo de elétrons num mesmo nível é 32.

K	L	M	N	O	P	Q
2	8	18	32	32	18	2

SUBNÍVEIS DE ENERGIA

O número quântico secundário ou azimutal (ℓ) indica a energia do elétron no subnível. Nos átomos conhecidos, no estado fundamental, há quatro subníveis, representados por s, p, d, f, em ordem crescente de energia

$$\ell = (n-1), (n-2), (n-3), \dots, 0$$

Subnível	s	p	d	f
Número quântico azimutal	$\ell = 0$	$\ell = 1$	$\ell = 2$	$\ell = 3$
Número máximo de elétrons	2	6	10	14

Subníveis conhecidos em cada nível de energia:

Nível	K	L	M	N	O	P	Q
	1	2	3	4	5	6	7
Subnível	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s

Subníveis em ordem crescente de energia:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d

ORBITAIS

Os subníveis são formados de orbitais.

Orbital é a região da eletrosfera onde há maior probabilidade de estar localizado o elétron do átomo.

O número máximo de elétrons em cada orbital é 2.

A cada orbital foi atribuído um número quântico magnético (m_ℓ) cujo valor varia de $-\ell$ a $+\ell$, passando por zero.

subnível s	um só orbital s	(0) ☐
subnível p	três orbitais p	(-1) (0) (+1) ☐ ☐ ☐
subnível d	cinco orbitais d	(-2) (-1) (0) (+1) (+2) ☐ ☐ ☐ ☐ ☐
subnível f	sete orbitais f	(-3) (-2) (-1) (0) (+1) (+2) (+3) ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐ ☐

$$-\ell \leq m_\ell \leq \ell$$

Componente Spin

- Associada ao momento magnético intrínseco do elétron.
- Os números quânticos s e m_s definem a componente spin do momento angular e magnético.
- Para um elétron $s = \frac{1}{2}$ e $m_s = \pm \frac{1}{2}$

MOMENTO ANGULAR

$$\begin{cases} m_s \cdot \hbar \\ m_s = s, s-1, s-2, \dots, -s \end{cases}$$

$$(2s+1) \text{ valores} = 2$$

MOMENTO MAGNÉTICO

$$\begin{cases} + \mu_B \uparrow \\ - \mu_B \downarrow \end{cases}$$

MOMENTO MAGNÉTICO - SPIN

Orbital → constante giromagnética

$$\gamma = \frac{\mu_o}{L} = -\frac{e}{2m} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \rightarrow g = 1$$

Spin → constante giromagnética

$$\gamma = \frac{\mu_s}{L} = -\frac{e}{m} = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \rightarrow g = 2$$

g é o fator de Landé → obtido por cálculo da energia usando teoria de perturbação de primeira ordem de um átomo para um campo magnético uniforme fraco.

MOMENTO MAGNÉTICO SPIN

$$g \cdot m_s \cdot \mu_B \rightarrow \text{na direção } z$$

$$\sqrt{s(s+1)} \cdot g \cdot \mu_B \rightarrow \text{magnitudo}$$

Para o elétron $s = 1/2$ e o tamanho do spin é $\frac{\sqrt{3} \cdot g \cdot \mu_B}{2}$
Já o valor na direção z é $\pm \mu_B$

A energia do elétron em um campo magnético será:

$$E = g \cdot \mu_B \cdot m_s \cdot B = \pm \mu_B \cdot B$$

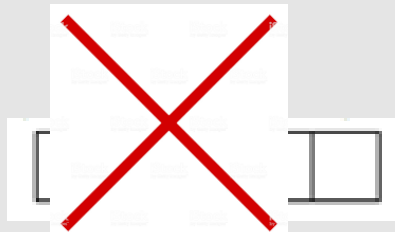
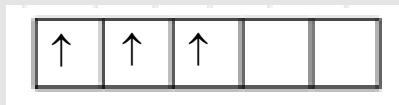


SEPARAÇÃO DE ZEEMAN

Leis de Hund

- 1. Elétrons preferem ter a mesma componente de spin, o que reduz a probabilidade de passar de uma órbita para outra já ocupada (Princípio de exclusão de Pauli)
- 2. Eles preferem ficar em órbitas diferentes, pois a repulsão coulombiana é menor.

•Exemplo: $3d^3$



Átomos de muitos elétrons

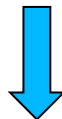
- Momento de spin (S) e orbital (L) totais do subnível

- $$L = \sum_{-l}^l m_l \quad e \quad S = \sum_{-s}^s m_s$$

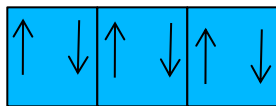
- Para uma camada preenchida:

- $L=0 \quad e \quad S=0 \quad J=0$

- $l=1 \quad l=0 \quad l=-1 \quad \longrightarrow$



não é magnético



Multipletos

- Caracterizados por um número quântico J
- $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$; $J^2 = L^2 + 2 \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + S^2$
- $2J+1$ estados: $-J \leq M_J \leq J$
 $-J, (-J+1), (-J+2), \dots, 0, \dots, (J-2), (J-1), J$

Momento Magnético Total $\begin{cases} -g_J \mu_B M_J & - \text{direção} \\ \sqrt{J(J+1)} g_J \mu_B & - \text{magnitude} \end{cases}$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

- A energia do multiplete é: $H_{SO} = -\lambda \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$

- Substituindo-se o valor de L.S, obtém-se

$$E_J = -\frac{\lambda}{2} \{J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)\}$$

O estado fundamental (de menor energia) é tal que:

- $J = L+S$, se o subnível for preenchido **mais que a metade**.
- $J = L-S$, se o subnível for preenchido **menos que a metade**.
- $J = S, L = 0$ se o subnível está **cheio**.

Notação Espectroscópica

L=

0	1	2	3	4	5	6
S	P	D	F	G	H	I

$$2S+1 \quad L_J$$

$m_\ell=3$ $m_\ell=2$ $m_\ell=1$ $m_\ell=0$ $m_\ell=-1$ $m_\ell=-2$ $m_\ell=-3$



Exemplo: Ce^{+3} ($4f^1$)

$L = 3$

$S = 1/2$

$2S+1 = 2$

$J = L-S = 5/2$

$$2 \quad F_{5/2}$$

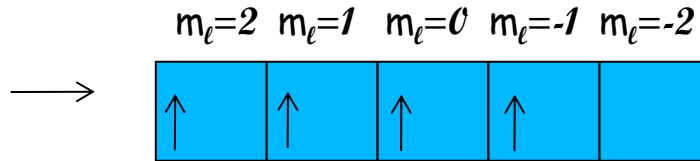
Exemplos de Cálculo de J

$\text{Fe}^{+2} (3d^4)$

$L = 2$

$S = 2$

$J = L - S = 0$

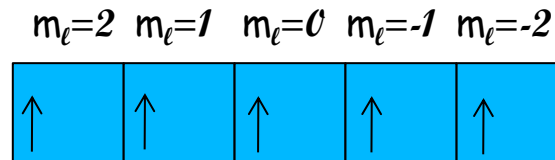


$\text{Fe}^{+3} (3d^5)$

$L = 0$

$S = 2,5$

$J = S = 2,5$



Veja o livro do COEY, Magnetism and Magnetic Materials, capítulo 4, para mais detalhes

Íons 4f. Os momentos paramagnéticos m_{eff} e o momento de saturação m_0 estão em unidades de μ_B

$4f^n$		S	L	J	g	$m_0 = gJ$	$m_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$	$m_{\text{eff}}^{\text{exp}}$
1	Ce ³⁺	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{7}$	2.14	2.54	2.5
2	Pr ³⁺	1	5	4	$\frac{4}{5}$	3.20	3.58	3.5
3	Nd ³⁺	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{9}{2}$	$\frac{8}{11}$	3.27	3.52	3.4
4	Pm ³⁺	2	6	4	$\frac{3}{5}$	2.40	2.68	
5	Sm ³⁺	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{5}{2}$	$\frac{2}{7}$	0.71	0.85	1.7
6	Eu ³⁺	3	3	0	0	0	0	3.4
7	Gd ³⁺	$\frac{7}{2}$	0	$\frac{7}{2}$	2	7.0	7.94	8.9
8	Tb ³⁺	3	3	6	$\frac{3}{2}$	9.0	9.72	9.8
9	Dy ³⁺	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{15}{2}$	$\frac{4}{3}$	10.0	10.65	10.6
10	Ho ³⁺	2	6	8	$\frac{5}{4}$	10.0	10.61	10.4
11	Er ³⁺	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{15}{2}$	$\frac{6}{5}$	9.0	9.58	9.5
12	Tm ³⁺	1	5	6	$\frac{7}{6}$	7.0	7.56	7.6
13	Yb ³⁺	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	$\frac{8}{7}$	4.0	4.53	4.5

Íons 3D. m_{eff} é em unidades de μ_B

$3d^n$		S	L	J	g	$m_{\text{eff}} = \frac{m_{\text{eff}}}{g\sqrt{J(J+1)}}$	$m_{\text{eff}} = \frac{m_{\text{eff}}}{g\sqrt{S(S+1)}}$	$m_{\text{eff}}^{\text{exp}}$
1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	$\frac{4}{5}$	1.55	1.73	1.7
2	Ti ²⁺ , V ³⁺	1	3	2	$\frac{2}{3}$	1.63	2.83	2.8
3	V ²⁺ , Cr ³⁺	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{5}$	0.78	3.87	3.8
4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	2	2	0			4.90	4.9
5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	2	5.92	5.92	5.9
6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	2	2	4	$\frac{3}{2}$	6.71	4.90	5.4
7	Co ²⁺ , Ni ³⁺	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	$\frac{4}{3}$	6.63	3.87	4.8
8	Ni ³⁺	1	3	4	$\frac{5}{4}$	5.59	2.83	3.2
9	Cu ²⁺	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{5}$	3.55	1.73	1.9

Íons 3d em sólidos.

- O momento angular orbital para íons 3d é extinto. A magnitude do momento somente de spin é $m \approx g\mu_B S$, com $g = 2$.
 - Certas direções cristalográficas se tornam eixos fáceis de magnetização.
- Esses dois efeitos resultam de campos eletrostáticos presentes no cristal – **campo cristalino**.