

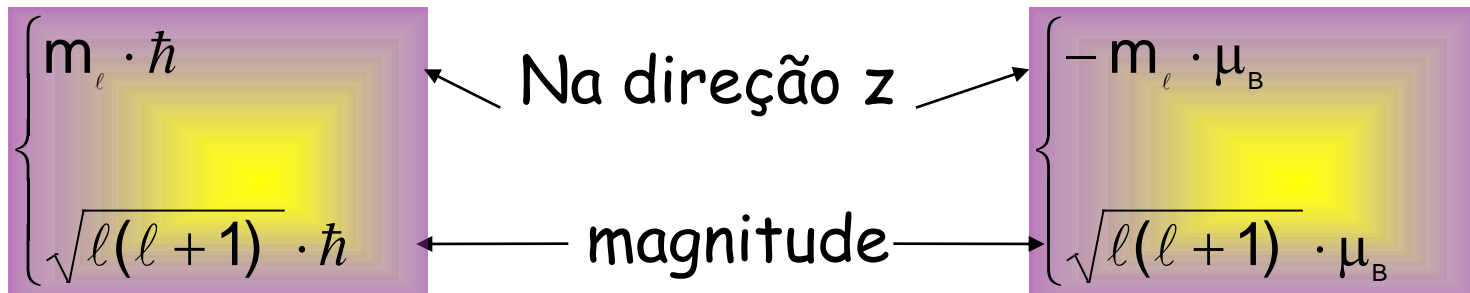
Tratamento Quântico - 0

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



$$-l \leq m_l \leq l$$

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

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

Subnível	s	p	d	f
Número quântico azimutal	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
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) □ □ □ □ □ □ □

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

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

$(2s+1)$ valores = 2

MOMENTO MAGNÉTICO

$$\begin{cases} + \mu_B \text{ (up)} \\ - \mu_B \text{ (down)} \end{cases}$$

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 $\frac{\sqrt{3} \cdot g \cdot \mu_B}{2}$.
O valor de g está relacionado a constante giromagnética.
No caso orbital a constante giromagnética é $\gamma_L = \frac{e}{2m}$

No caso do spin a constante giromagnética é $\gamma_S = \frac{e}{m} = 2\gamma_L$.
Ou seja, $g=2$ e o momento magnético do spin 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

Átomos de muitos elétrons

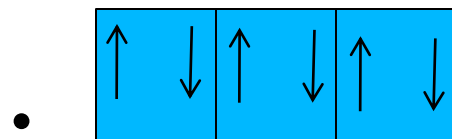
- Regra de preenchimento de níveis eletrônicos
- Momento de spin e orbital totais

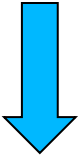
- $L = \sum l$ e $S = \sum s_i$

- Para uma camada preenchida:

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

- $l=1$ $l=0$ $l=-1$




não é magnético

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 chance de ficarem pertos é menor.

Acoplamento Spin-Órbita ou Russel-Saunders

- Interações entre momentos orbital e spin

$$-\lambda \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_j$$

- A interação é importante em um mesmo átomo: $i=j$

Em um único átomo de muitos elétrons ...

• **L interage com S** \longrightarrow **J**

• A energia de interação $H_{SO} = -\lambda \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$

– $\lambda < 0$, se a camada for preenchida menos que a metade.

– $\lambda > 0$, se a camada for preenchida mais que a metade

Multipletos

- Caracterizados por um número quântico J
- $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}; \quad J^2=L^2+2. \mathbf{L}\cdot\mathbf{S}+S^2$
- $2J+1$ 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:

$$H_{SO} = -\lambda. \vec{L} \cdot \vec{S}$$

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

$$E_J = \langle H_{SO} \rangle:$$

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

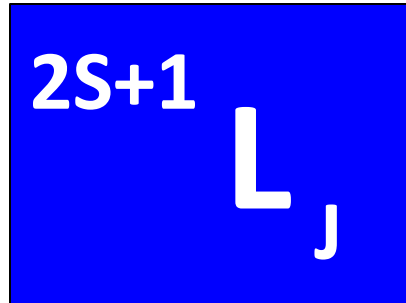
O estado fundamental (de menor energia) é tal que:

- $J=L+S$, se a camada for preenchida mais que a metade.
- $J=L-S$, se a camada for preenchida menos que a metade.
- $J=S, L=0$ se a camada está cheia.

Notação Espectroscópica

L=

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



$l=3$ $l=2$ $l=1$ $l=0$ $l=-1$ $l=-2$ $l=-3$



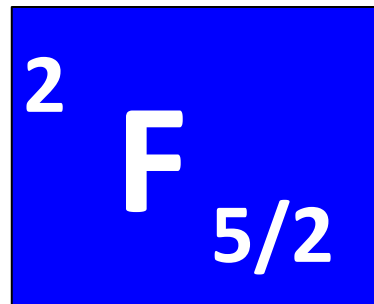
Exemplo: Ce^{+3} ($4f^1$)

$L = 3$

$S = 1/2$

$2S+1 = 2$

$J = L-S = 5/2$



Paramagnetismo Quântico

- No caso do paramagnetismo clássico foi considerado que o momento magnético aponta para qq. direção.
- No entanto, os momentos angulares e magnéticos, orbitais e de spin, são quantizados (apresentam-se em valores discretos). Mais do que isto, os momentos magnéticos de spin e orbital se acoplam.

Cálculo da Susceptibilidade no caso do Paramagnetismo Quântico

Momento magnético

- Caso clássico: $m_z = \mu_m \cdot \cos\theta$
- Caso Quântico: $m_z = -g_J \cdot \mu_B \cdot M_J$ com $-J \leq M_J \leq J$ e M_J variando de 1 em 1.
- J pode ser um n.º inteiro ou semi-inteiro.
- A energia do momento magnético em um campo $B = \mu_0 H$ é:

$$E = -m_z \cdot B$$

$$E = \mu_0 \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot M_J \cdot H$$

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

Cálculo da Susceptibilidade no caso do Paramagnetismo Quântico

Momento magnético


- A magnetização pode ser dada por:

$$M = \frac{N \sum m_z e^{-\frac{E}{k_B T}}}{\sum e^{-\frac{E}{k_B T}}}$$

$$E = \mu_0 \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot M_J \cdot H$$

Onde E depende de M_J e portanto a somatória é sobre J .

$$M = \frac{N \sum_{-J}^J m_z e^{-\frac{E}{k_B T}}}{\sum_{-J}^J e^{-\frac{E}{k_B T}}}$$

- Substituindo-se m_z e E em M :  $\frac{E}{k_B T} = \frac{\mu_0 \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot M_J \cdot H}{k_B T} = \frac{x \cdot M_J}{J}$

- Sendo: $x = \frac{\mu_0 \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot J \cdot H}{k_B T}$

- Portanto, a magnetização pode ser escrita como:

$$M = M_0 \frac{1}{Z} \frac{dZ}{dx} \quad \text{com} \quad Z = \sum_{-J}^J e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad \text{e} \quad M_0 = N \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot J$$

$$Z = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}x\right)}{\sinh\left(\frac{x}{2J}\right)}$$

- Logo, como

$$M = M_0 \frac{1}{Z} \frac{dZ}{dx} = M_0 B_J(x)$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cotgh}\left[\frac{2J+1}{2J}x\right] - \frac{1}{2J} \operatorname{cotgh}\left[\frac{1}{2J}x\right]$$

$$M = M_0 \left\{ \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cotgh} \left[\frac{2J+1}{2J} x \right] - \frac{1}{2J} \operatorname{cotgh} \left[\frac{1}{2J} x \right] \right\}$$

- Para x pequeno, significando baixos campos, a magnetização pode ser dada por :

$$M = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) \mu_0}{3 k_B T} H$$

$$x = \frac{\mu_0 \cdot g_J \cdot \mu_B \cdot J \cdot H}{k_B T}$$

$$\chi = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) \mu_0}{3 k_B T} = \frac{C}{T}$$

$$C = \frac{N \mu_{\text{eff}}^2 \mu_0}{3 k_B}$$

- Onde:

$$\begin{cases} \mu_m = g_J \cdot J \cdot \mu_B \\ \mu_{\text{eff}} = \sqrt{J(J+1)} \cdot g_J \cdot \mu_B \end{cases}$$