



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Átomos Multieletrônicos

Referências:

D. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*.

P. Atkins e R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Secs. 7.12 a 7.17

Determinantes de Slater

– Um produto de N spin-orbitais (*Aproximação Orbital*) pode ser antissimetrizado por meio de um *Determinante de Slater*. Por convenção, o índice dos estados corresponderão às linhas e o índice dos elétrons às colunas:

Exemplo: Átomo de camada fechada (todos os orbitais duplamente ocupados) com N elétrons:

$$\Psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\psi_1(1)\alpha(1)\rangle & |\psi_1(2)\alpha(2)\rangle & \cdots & |\psi_1(N)\alpha(N)\rangle \\ |\psi_1(1)\beta(1)\rangle & |\psi_1(2)\beta(2)\rangle & \cdots & |\psi_1(N)\beta(N)\rangle \\ |\psi_2(1)\alpha(1)\rangle & |\psi_2(2)\alpha(2)\rangle & \cdots & |\psi_2(N)\alpha(N)\rangle \\ |\psi_2(1)\beta(1)\rangle & |\psi_2(2)\beta(2)\rangle & \cdots & |\psi_2(N)\beta(N)\rangle \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ |\psi_{N/2}(1)\alpha(1)\rangle & |\psi_{N/2}(2)\alpha(2)\rangle & \cdots & |\psi_{N/2}(N)\alpha(N)\rangle \\ |\psi_{N/2}(1)\beta(1)\rangle & |\psi_{N/2}(2)\beta(2)\rangle & \cdots & |\psi_{N/2}(N)\beta(N)\rangle \end{vmatrix}$$

Subcamadas Eletrônicas: Quebra de Degenerescência

– Em átomos hidrogenoides, os orbitais em uma subcamada são degenerados. Isso não é verdade em átomos multieletrônicos (na verdade, nem mesmo no He). Para construir o determinante de Slater do estados fundamental, é preciso conhecer o ordenamento em energia dos orbitais (ou calcular...).

– **Aproximação de Campo Central:** admite um potencial central efetivo que substitui o termo de repulsão eletrônica ($Z_i = Z - \sigma_i$ é uma carga nuclear efetiva):

$$-\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \longrightarrow -\frac{Z_i e^2}{r_i} \quad H_{\text{efe}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z_i e^2}{r_i} \right]$$

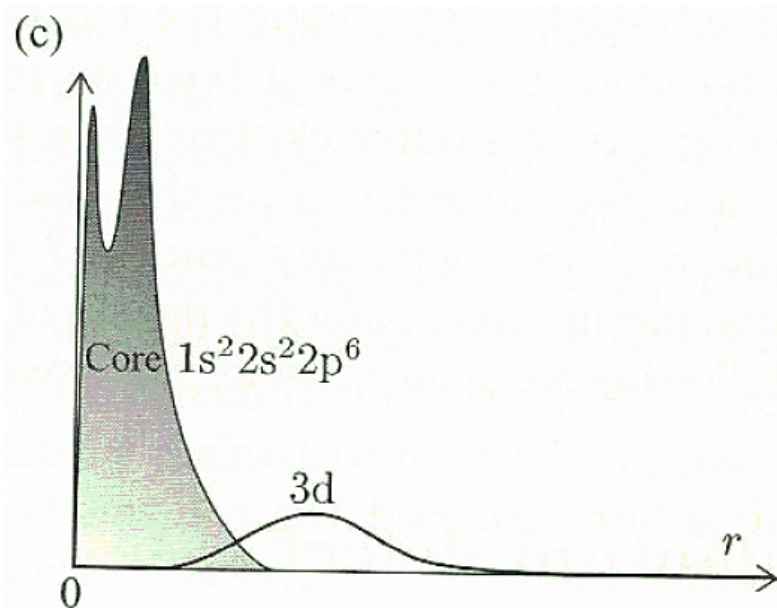
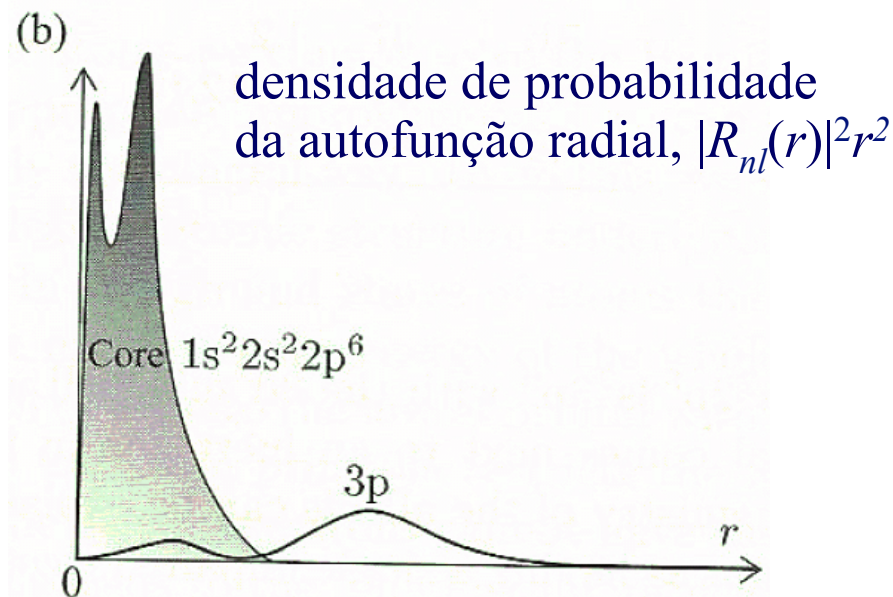
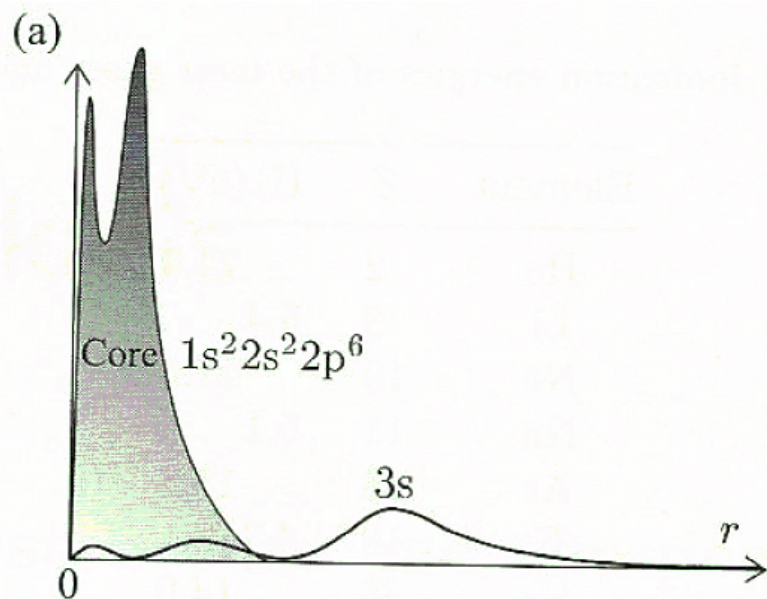
– **Exercício:** Sendo $|\Psi(1, \dots, N)\rangle$ um estado spin-orbital de N elétrons (determinante de Slater), mostre que:

$$E = \langle \Psi(1, \dots, N) | H_{\text{efe}} | \Psi(1, \dots, N) \rangle = \sum_{j=1}^{N_{\text{oc}}} n_j \langle \psi_j | h_j | \psi_j \rangle$$

Acima, N_{oc} é o número de orbitais ocupados, $n_j = 1, 2$ é a ocupação de cada orbital, e h_j é a Hamiltoniana efetiva de 1 elétron (perceba que a mesma carga efetiva Z_j se aplica aos dois elétrons em um orbital duplamente ocupado).

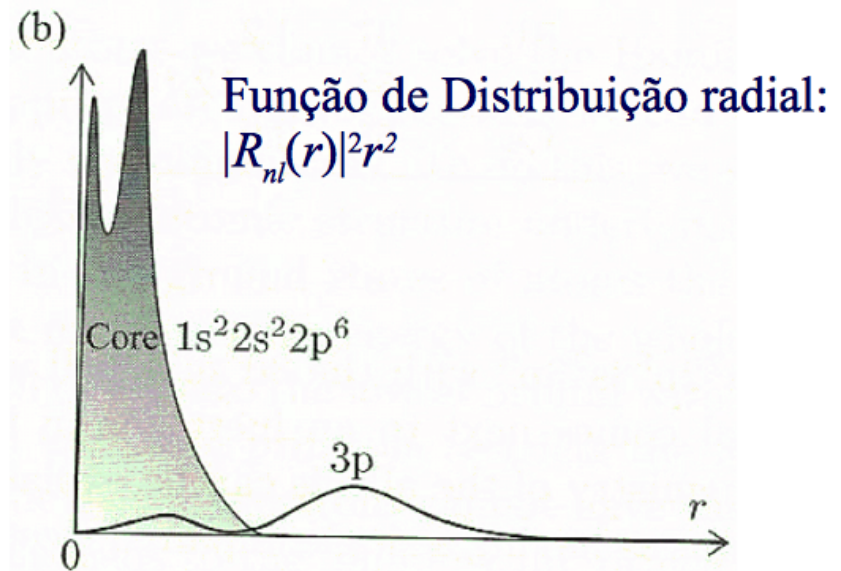
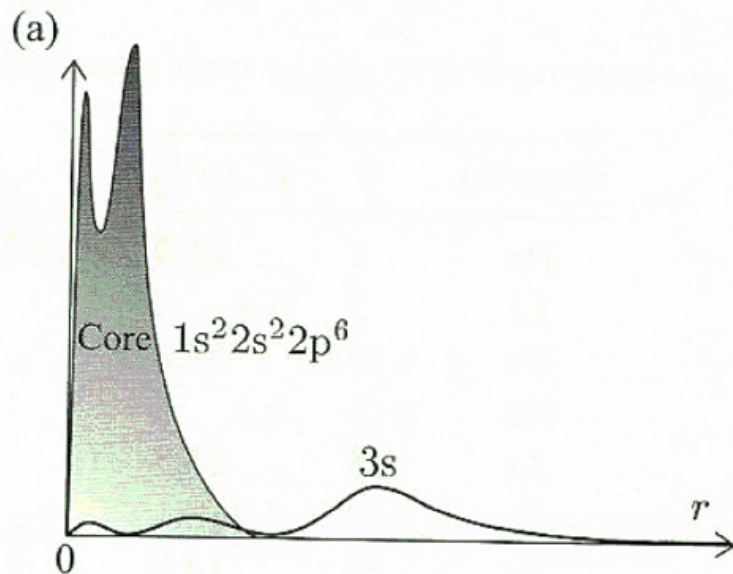
– Em geral, é necessário um método mais sofisticado para determinar as cargas efetivas (Clementi & Raimondi, J. Chem. Phys. **38**, 2696 (1963)). Entendimento qualitativo resulta dos conceitos de **blindagem** e **penetração**.

Exemplo: Na ($Z = 11$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \equiv [\text{Ne}] 3s^1$



A atração nuclear sobre os orbitais da camada atômica de valência ($n = 3$) é *blindada* pelos elétrons de caroço, fato que podemos representar por uma *carga nuclear efetiva*, $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$, onde $\sigma > 0$ é a *constante de blindagem*. Na camada de valência, a blindagem deve ser mais efetiva para o orbital $3d$, com menor *penetração* na região do caroço, e mais forte para o orbital $3s$, com maior penetração (Lei de Gauss).

Blindagem e Penetração



Em geral, os efeitos de blindagem são maiores: (i) para as camadas atômicas mais externas (σ aumenta com n); (ii) para maiores barreiras de momento angular (σ aumenta com l), em vista da diminuição da densidade de probabilidade na vizinhança do núcleo (penetração). Por causa disso, *as sub-camadas atômicas não são degeneradas em átomos polieletrônicos*, ao contrário do que ocorre em átomos hidrogenóides.

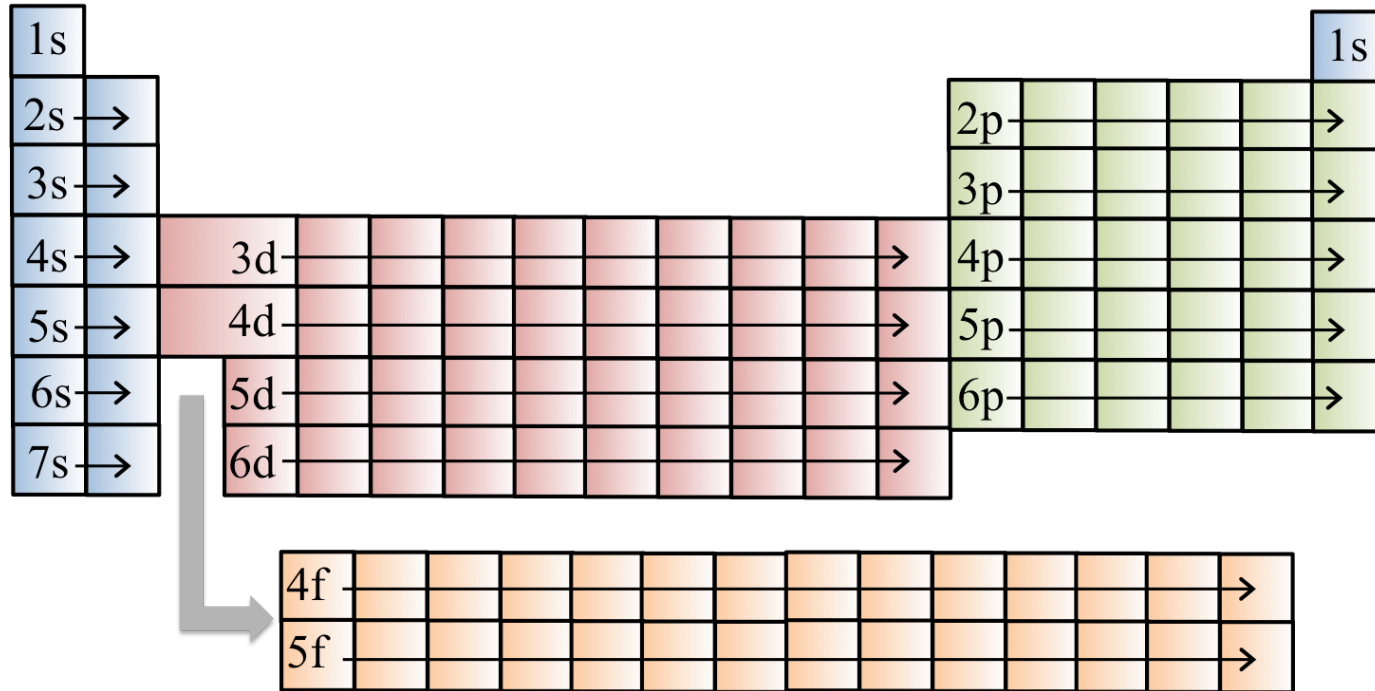
1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s

—————→
 E

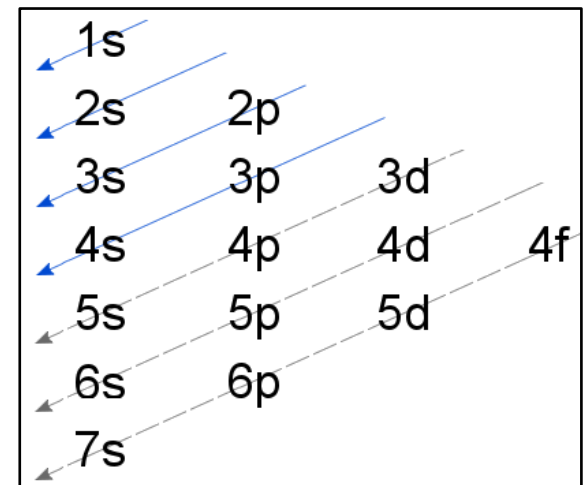
Element	Z	Orbital	Z_{eff}
He	2	1s	1.6875
C	6	1s	5.6727
		2s	3.2166
		2p	3.1358

Regras Empíricas

– **Princípio de Construção (Aufbau):** a ocupação dos orbitais, no estado fundamental dos átomos, obedece à estrutura da tabela periódica.



– **Regras de Madelung:** 1) No estado fundamental dos átomos, os orbitais devem ser ocupados em ordem crescente de $(n+l)$. 2) Caso dois orbitais tenham $(n+l)$ iguais, o de menor n deve ser ocupado primeiro.



Acoplamento Spin-Órbita

– O elétron se move no campo elétrico (\mathbf{E}) do núcleo estacionário, estando sujeito ao campo magnético (limite fracamente relativístico) dado por:

$$\mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \mathbf{E} \times \mathbf{v} = -\frac{1}{c^2} \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d\phi}{dr} \times \mathbf{v} = -\frac{1}{mc^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

– **Acoplamento Spin-Órbita:** interação com o momento magnético de spin.

$$H_{\text{SO}} = \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \qquad E_{\text{SO}} = \frac{E_I \alpha^2 Z^4}{n^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)}$$

Na expressão à direita, válida para átomos hidrogenóides, $E_I = -0.5$ Hartree, e $\alpha = 1/137$ é a *constante de estrutura fina*. Esse resultado expressa o fato de que o acoplamento spin-órbita é importante em átomos pesados (grandes números atômicos, Z). Em geral, despreza-se esse acoplamento até $Z \approx 30$.

Acoplamento LS (Russell-Saunders)

Desprezando o acoplamento spin-órbita, o momento angular total de um átomo (\mathbf{J}) pode ser obtido somando, separadamente, os momentos angulares orbital (\mathbf{L}) e de spin (\mathbf{S}):

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3 + \dots$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 + \dots$$

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

$$|L - S| \leq J \leq (L + S)$$

Notação dos Estados Atômicos:

$$^{(2S+1)}L_J$$

Exemplos: 1S_0 , 3P_2 , etc.

Os seguintes resultados podem ser rigorosamente demonstrados (Adição de Momentos Angulares em Mecânica Quântica):

1) Os números quânticos de momento angular satisfazem: $|L - S| \leq J \leq (L + S)$

2) Uma subcamada atômica completamente preenchida (ns^2 , np^6 , nd^{10} , etc.) tem momento angular nulo, $J = L = S = 0$.

3) Em consequência, os elétrons de caroço contribuem com zero para o momento angular total, que será determinado pelos elétrons de valência.

Exemplo: C ($Z = 6$), $1s^2 2s^2 2p^2$. Estados de momento angular serão determinados pelos elétrons da subcamada aberta (incompleta) $2p^2$. Os dois elétrons têm $l = 1$ e $s = 1/2$.

config.	m			M_L	M_S
	-1	0	+1		
1	↑↓			-2	0
2		↑↓		0	0
3			↑↓	2	0
4	↑	↓		-1	0
5	↓	↑		-1	0
6	↑		↓	0	0
7	↓		↑	0	0
8		↑	↓	1	0
9		↓	↑	1	0
10	↑	↑		-1	1
11	↓	↓		-1	-1
12	↑		↑	0	1
13	↓		↓	0	-1
14		↑	↑	1	1
15		↓	↓	1	-1

M_L	M_S	Ocorrência
-2	0	1
-1	-1	1
-1	0	2
-1	1	1
0	-1	1
0	0	3
0	1	1
1	-1	1
1	0	2
1	1	1
2	0	1

Momentos angulares totais:

$$S = 0, 1$$

$$L = 0, 1, 2$$

Acoplamento LS (Russell-Saunders)

A partir dos estados com M_L máximo, identificamos os momentos angulares que contribuem para os estados atômicos:

M_L	M_S	Ocorrência
-2	0	1 ★
-1	-1	1
-1	0	2 ★
-1	1	1
0	-1	1
0	0	3 ★
0	1	1
1	-1	1
1	0	2 ★
1	1	1
2	0	1 ★

1D →

- A sombra azul indica redução na ocorrência.
- Estrelas indicam componentes de configurações $(2S+1)L$.
- As cores das estrelas indicam estados m_s de spin.

M_L	M_S	Ocorrência
-1	-1	1 ★
-1	0	1 ★
-1	1	1 ★
0	-1	1 ★
0	0	2 ★
0	1	1 ★
1	-1	1 ★
1	0	1 ★
1	1	1 ★

↓ 3P

M_L	M_S	Ocorrência
0	0	1 ★

← 1S

Estados Multieletrônicos (LS)
da configuração eletrônica $2p^2$:
 ${}^1S, {}^3P, {}^1D$

OBS: Para construir a tabela de configurações (ou microestados):

1) Sendo n_s o número de estados (spin-orbitais) da subcamada e n_e o número de elétrons que a ocupam, o número de microestados (Ω) é dado por:

$$\Omega = \binom{n_s}{n_e} = \frac{n_s!}{n_e!(n_s - n_e)!} \quad 2p^2: \quad \Omega = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

2) Os estados eletrônicos são antissimétricos (determinantes de Slater). Assim, a ocupação dupla de um orbital só deve ser contabilizada uma vez:

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ | \\ \downarrow \end{array} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_m(1) & \psi_m(2) \\ \bar{\psi}_m(1) & \bar{\psi}_m(2) \end{vmatrix}$$

3) No caso de ocupação simples, há configurações antissimétricas distintas:

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ | \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ \downarrow \end{array} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_m(1) & \psi_m(2) \\ \bar{\psi}'_m(1) & \bar{\psi}'_m(2) \end{vmatrix}$$

$$\begin{array}{c} | \\ \downarrow \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ | \end{array} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \bar{\psi}_m(1) & \bar{\psi}_m(2) \\ \psi'_m(1) & \psi'_m(2) \end{vmatrix}$$

Regras de Hund

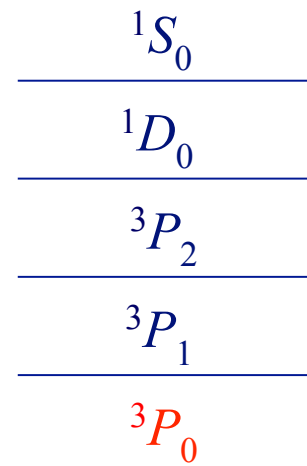
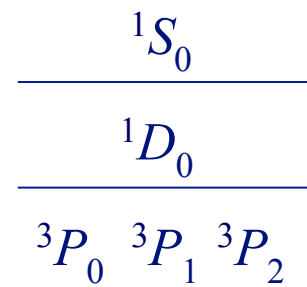
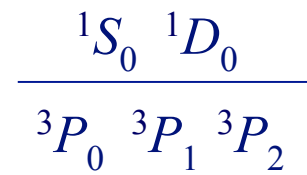
Os estados $(2S+1)L_J$ do átomo de carbono são: 1S_0 , 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1D_2 . A configuração eletrônica mais estável pode ser determinada pelas *Regras de Hund* (empíricas), que devem ser aplicadas na sequência indicada:

1) O estado multi-eletrônico com maior spin total (S) tem menor energia.

2) Entre configurações com mesmo spin, a de maior momento angular orbital (L) terá menor energia.

3) Se a subcamada estiver semi-preenchida ou menos, o estado de menor J será o de menor energia. Se estiver mais do que semi-preenchida, será o de maior J .

Nota: as regras funcionam bem para identificar o estado fundamental, mas são menos confiáveis para previsão do espectro de estados excitados.



Estado
Fundamental:
 3P_0