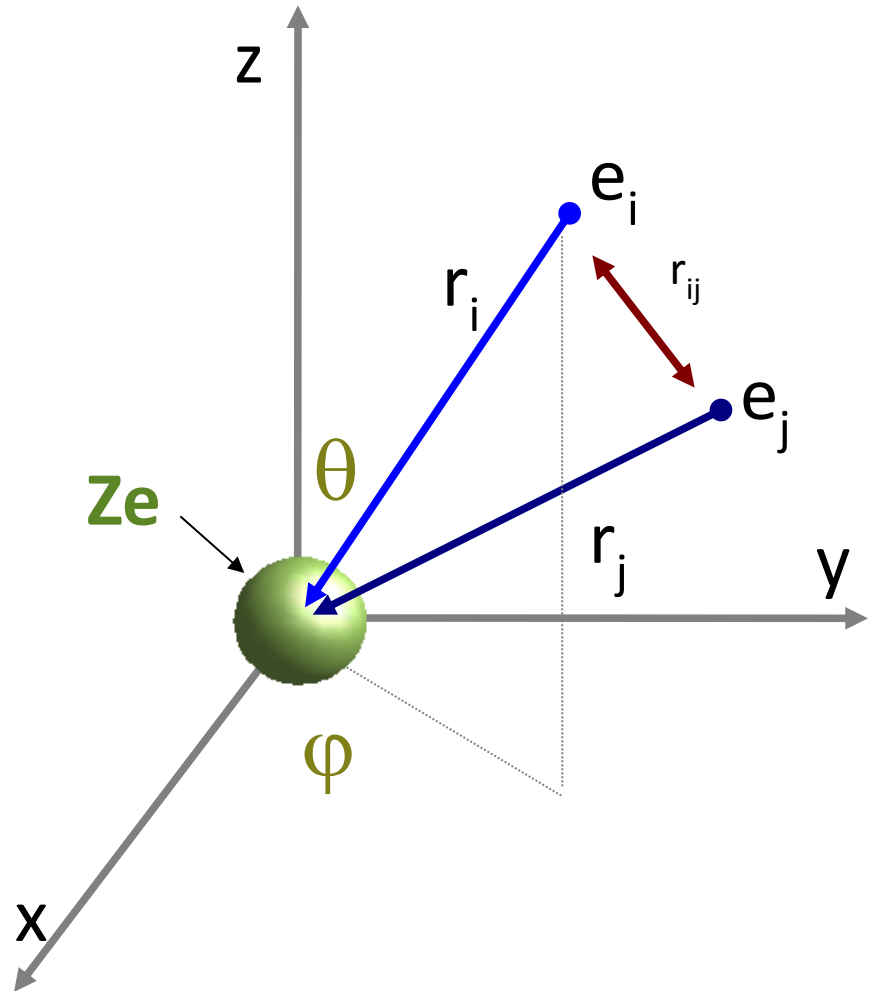


Átomos Polieletrônicos

- Existe repulsão intereletrônica entre e_i e e_j
- Isto é levado em conta na elaboração do Hamiltoniano H da função de onda polieletrônica.



Função de onda polieletrônica

Energia

Trajectoria

Valor escalar (E total)

$$H\Psi = E\Psi$$

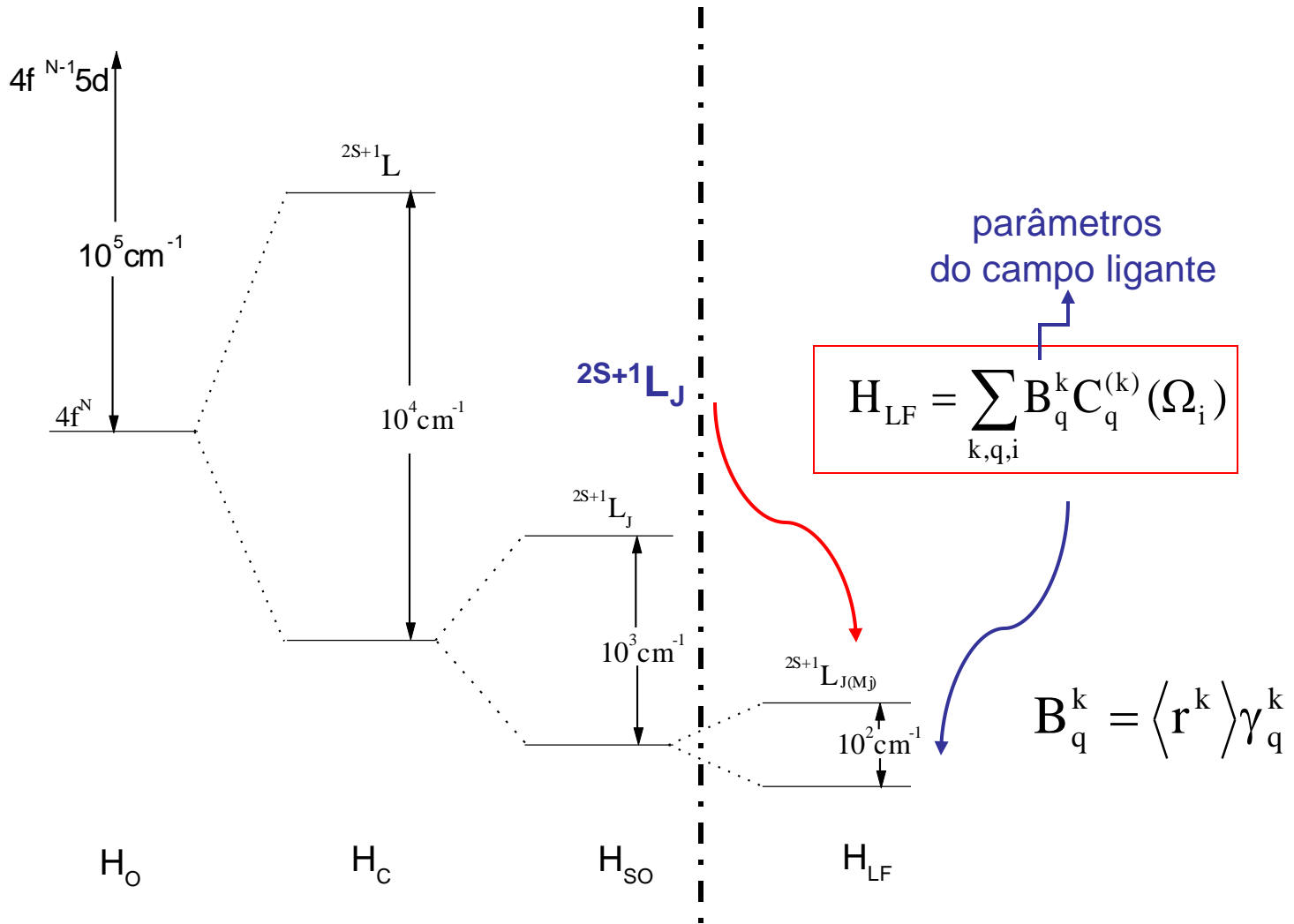
$$\left(\frac{-h^2}{8\pi^2 m_e} \sum \nabla_i^2 - \underbrace{\sum \frac{ze^2}{r_i}}_{\Sigma E \text{ potencial}} + \underbrace{\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\Sigma \text{ repulsões entre e-}} \right) \Psi = E_{total} \Psi$$

$\underbrace{\hspace{2em}}$
 ΣE cinética

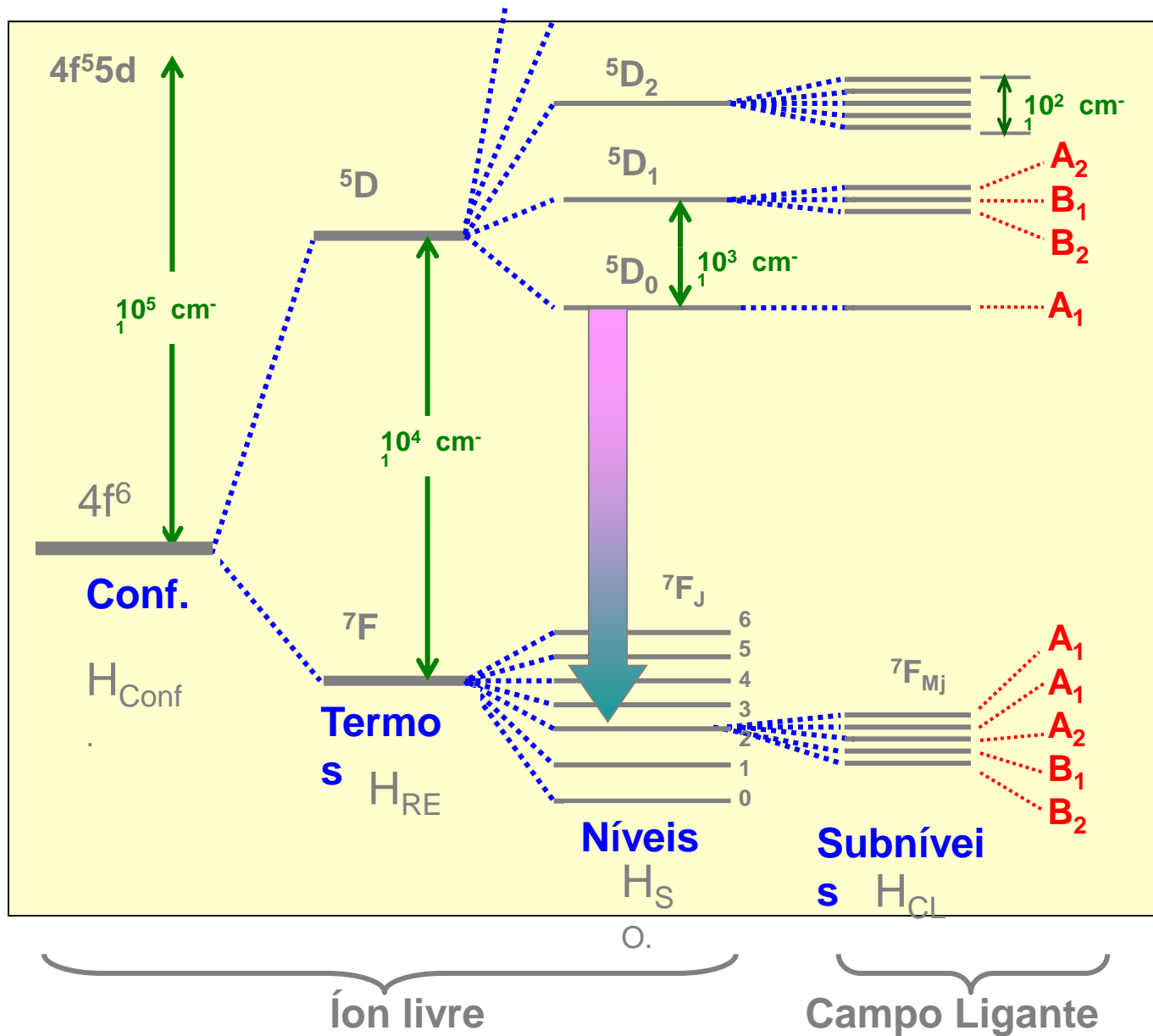
$\underbrace{\hspace{2em}}$
 ΣE potencial

$\underbrace{\hspace{2em}}$
 Σ repulsões entre e-

O campo ligante: o íon lantanídeo em um ambiente químico



Desdobramento dos níveis de energia (parcial) para Eu^{3+}



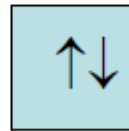
Spin-orbitais

Funções de onda +spin

Combinação linear

He- Configuração $1s^2$

Só há uma possibilidade
(1 microestado)



Uma configuração excitada $1s^1 2p^1$

Há 12 combinações possíveis
envolvendo os 8 spin-orbitais
(12 microestados)



Spin orbitais

1s²

2 spin-orbitais

1 microestados

1s¹ 2p¹

2 spin-orbitais

6 spin orbitais

12 microestados

Configuração p^2

Quantas possibilidades existem de se colocar 2 elétrons em 6 spin-orbitais??

Microestados da configuração np^2

Existem 15 maneiras diferentes de se colocar 2 elétrons em 3 orbitais p.

Termos espectroscópicos formados pelos microestados de mesma energia

	ml			M	M	Termo
	-1	0	1	L	S	
1	↑↓			-2	0	1D
2		↑↓		0	0	1S
3			↑↓	2	0	1D
4	↑	↑		-1	1	3P
5	↑	↓		-1	0	1D
6	↓	↑		-1	0	3P
7	↓	↓		-1	-1	3P
8		↑	↑	1	1	3P
9		↑	↓	1	0	1D
10		↓	↑	1	0	3P
11		↓	↓	1	-1	3P
12	↑		↑	0	1	3P
13	↑		↓	0	0	3P
14	↓		↑	0	0	1D
15	↓		↓	0	-1	3P

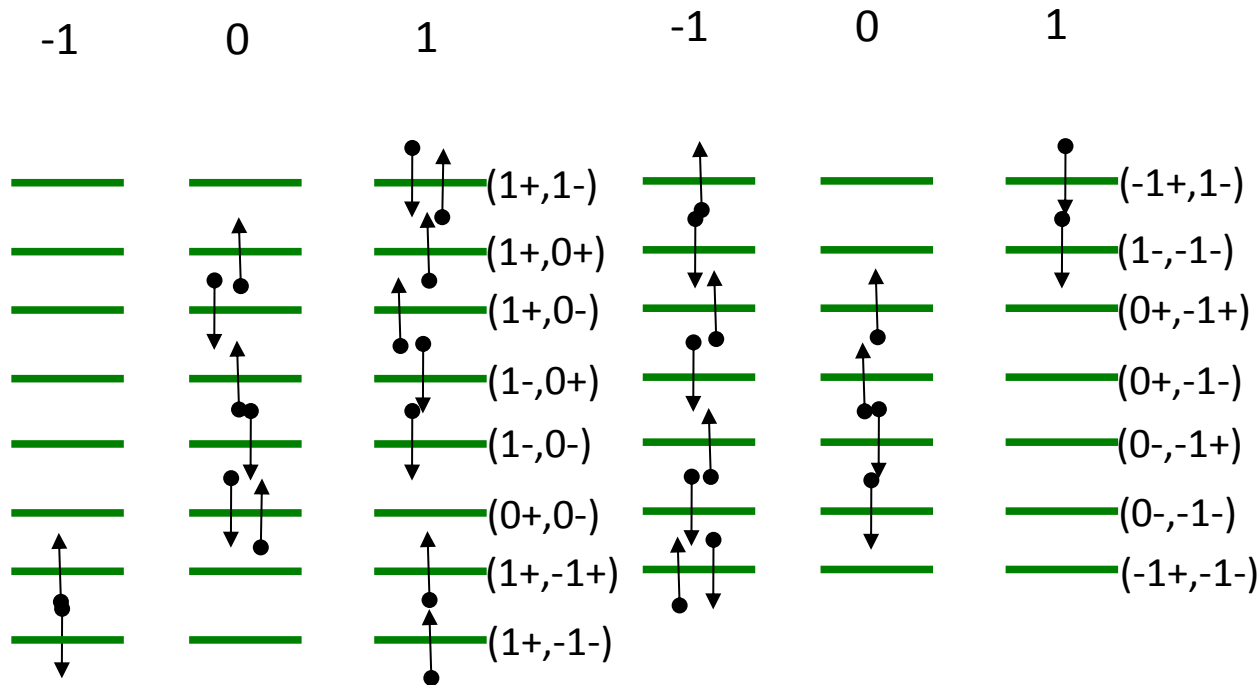
Tabela de microestados (p^2)

As configurações eletrônicas possíveis não são mais equivalentes energeticamente qdo levamos em conta a repulsão intereletrônica.

Uma dada configuração admite diversos **microestados**.

$2P^2 = 15$ possibilidades-(estados equivalentes não listados ex: $(1+,1-)$ e $(1-,1+)$)

m_l pode ser -1, 0 ou 1 e m_s pode ser -1/2 ou +1/2



- ***Para um sistema com um único elétron***

Considere o íon de configuração $3d^1$. Quais os números quânticos associados?

- ***$n = 3$ (nº quântico principal)***
- ***$l = 2$ (nº quântico momento angular)***
- ***$ml = 2, 1, 0, -1, -2$ (nº quântico magnético)***
- ***s (ou ms) = $+1/2, -1/2$ (nº quântico spin)***

• Para um sistema com configuração nd^2

É importante considerar as interações (acoplamento) entre os elétrons (são três):

- 1. Acoplamento spin-spin (S). $\rightarrow (2S+1)$ multiplicidade**
- 2. Acoplamento orbital-orbital (L).**
- 3. Acoplamento spin-orbital (J):**

$$(2S+1)L_J$$

Acoplamento de Russell-Saunders

- Orientação relativa dos spins é determinante para a obtenção dos termos espectroscópicos
- A orientação relativa dos momentos angulares orbitais (m_l) também é importante
- Por isto podemos utilizar o spin total e o momento angular total (Σm_s e Σm_l) para fazer esta distinção entre μ -estados.

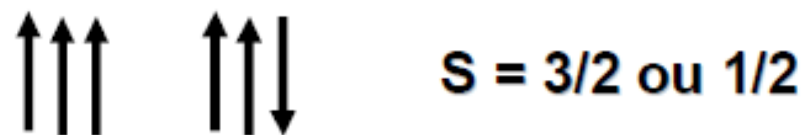
1. Acoplamento spin-spin, dando origem momento angular de spin total (S):

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

Para 2 elétrons...



Para 3 elétrons...



E para 4 elétrons?

2. Acoplamento orbital-orbital, dando origem momento angular de orbital total (L): $L = l_1 + l_2 + \dots$

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, (l_1 - l_2)$$

→ Para 2 elétrons, $l_1 = 1$ e $l_2 = 1$, L pode ter os valores de 2, 1, e 0

→ Para dois elétrons d, $l_1 = l_2 = 2$, L pode ter os valores de 4, 3, 2, 1 e 0.

L define um número quântico ou um estado de energia para o sistema:

L =	0	1	2	3	4	5...
	S	P	D	F	G	H...

Para um sistema com muitos elétrons deve-se considerar o acoplamento dos momentos angulares individuais

Momento angular total $\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i$

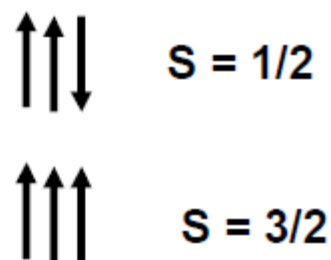
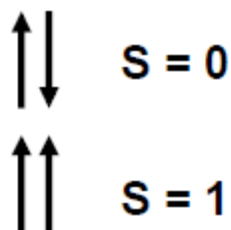
Momento angular de spin $\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i$

M_S e M_L

- $L = \sum l_i$
- $M_L = L, L-1, \dots, -(L-1), -L$
- $S = \sum s_i$
- $M_S = S, S-1, \dots, -(S-1), -S$

Multiplicidade

$$2S + 1$$



S=0 multiplicidade = 1 (SINGLETTO)

S=1/2 multiplicidade = 2 (DUBLETO)

S=1 multiplicidade = 3 (TRIPLETO)

3. Acoplamento spin-orbital (J): importante para $Z > 30$

O número quântico momento angular total (soma do momento de spin e orbital) é:

$$J = (L+S), (L+S -1), \dots, (L - S)$$

$S=0; J = L$	multiplicidade = 1 (SINGLETO)
$S=1/2; J = (L + 1/2), (L-1/2)$	multiplicidade = 2 (DUBLETO)
$S=1; J = (L + 1), L, (L-1)$	multiplicidade = 3 (TRIPLETO)

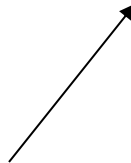
- ***S, L e J também são números quânticos*** resultantes de todos os elétrons!
- Os valores de **S, L e J** definem os níveis de energia de um determinado íon metálico. Não se esqueçam que um íon tem vários níveis de energia!
- ✓ **O acoplamento *Russell-Saunders*** nos ajuda a obter os **estados eletrônicos** possíveis para um íon do bloco *d*. Ele assume a seguinte ordem:

Acoplamento spin-spin > orbital-orbital > spin-orbital

Termos espectroscópicos

- Esta é a designação dos diferentes níveis de Energia:

$$2S+1 L$$



Multiplicidade de spin

1,2,3=singlete, dublete, triplete etc...

É o número de possibilidades de arranjos de spins.

L=0 → S

L=1 → P

L=2 → D

L=3 → F

L=4 → G

TERMOS ESPECTROSCÓPICOS

$$2s+1L$$

Multiplicidade do termo

$(2S+1)(2L+1)$ - Degenerescência do termo- nº de microestados que estão contidos no termo.

Por exemplo:

1P (singlete P)

e

3P (triplete P)

degenerescência- $(2S+1)(2L+1)=3$

degenerescência- $(2S+1)(2L+1)=9$

Quais são os termos permitidos de cada configuração?

np^2

$l_1 = 1$ e $l_2 = 1 \Rightarrow L = 2, 1, 0$ (termos D, P e S)

$s_1 = 1/2$ e $s_2 = 1/2 \Rightarrow S = 1, 0$ ($2S+1 = 3$ e 1 (triplete e singleto))

Para cada L , os valores de m_L permitidos são $-L, -(L-1), \dots, L$

Então, valores possíveis de $M_L = -2, -1, 0, 1, 2$

valores possíveis de $m_S = -1, 0, 1$

Tabela de microestados para np^2

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
+2	(1⁺, 1⁺)	(1 ⁺ , 1 ⁻)	(1⁻, 1⁻)
+1	(0 ⁺ , 1 ⁺)	(0 ⁻ , 1 ⁺); (0 ⁺ , 1 ⁻)	(0 ⁻ , 1 ⁻)
0	(0⁺, 0⁺) ; (-1 ⁺ , 1 ⁺)	(-1 ⁻ , 1 ⁺); (-1 ⁺ , 1 ⁻); (0 ⁺ , 0 ⁻)	(-1 ⁻ , 1 ⁻); (0⁺, 0⁻)
-1	(-1 ⁺ , 0 ⁺)	(-1 ⁺ , 0 ⁻); (-1 ⁻ , 0 ⁺)	(-1 ⁻ , 0 ⁻)
-2	(-1⁺, -1⁺)	(-1 ⁺ , -1 ⁻)	(-1⁻, -1⁻)

Sendo (l_1^{s1}, l_2^{s2})

X – violam o Princípio de Exclusão de Pauli

Termos resultantes- ¹D, ³P e ¹S

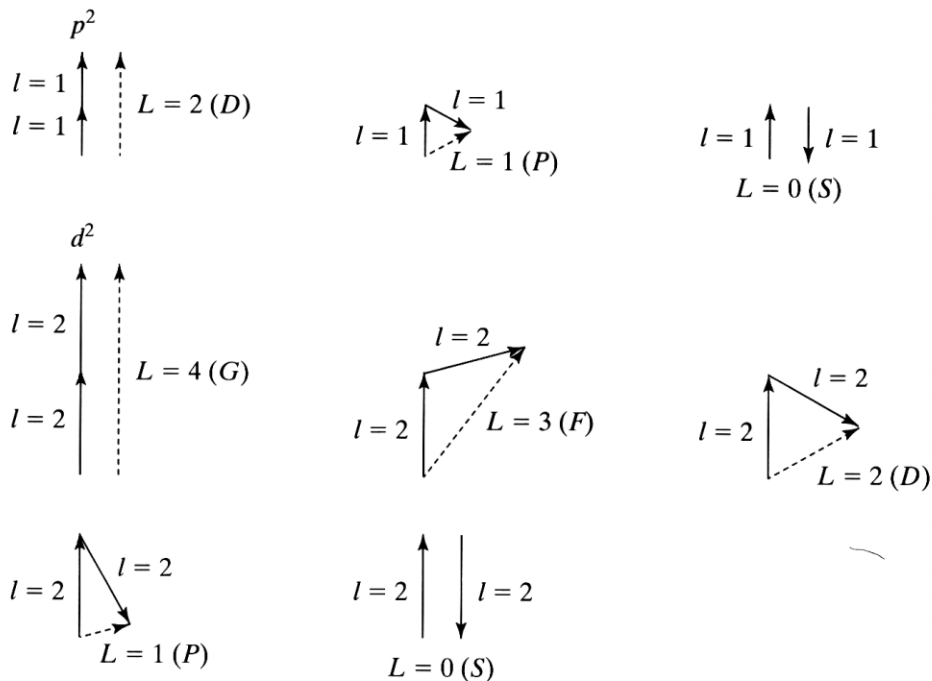


Figure 7.20 Vector addition of individual l vectors to give L for configurations p^2 and d^2 .

TABLE 11-2
Microstate Table for p^2

		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+2		$1^+ 1^-$	
	+1	$1^- 0^-$	$1^+ 0^-$ $1^- 0^+$	$1^+ 0^+$
	0	$-1^- 1^-$	$-1^+ 1^-$ $0^+ 0^-$ $-1^- 1^+$	$-1^+ 1^+$
	-1	$-1^- 0^-$	$-1^+ 0^-$ $-1^- 0^+$	$-1^+ 0^+$
	-2		$-1^+ -1^-$	

Largest M_L is +2,
so $L = 2$ (a D term)
and $M_S = 0$ for $M_L = +2$,
 $2S + 1 = 1$ ($S = 0$)
 1D

Next largest M_L is +1,
so $L = 1$ (a P term)
and $M_S = 0, \pm 1$ for $M_L = +1$,
 $2S + 1 = 3$
 3P

One remaining microstate
 M_L is 0, $L = 0$ (an S term)
and $M_S = 0$ for $M_L = 0$,
 $2S + 1 = 1$
 1S

Spin multiplicity = # columns of microstates

Nem todos estados obtidos a partir das regras de acoplamento são aceitáveis pois alguns não respeitam o Princípio de Exclusão

Ex.: configuração $1s^2$

$1s$ e ~~$3s$~~

viola o princípio da exclusão

Como prever o número de microestados de um termo?

- $2L+1 =$ núm. de estados p/ um determinado L
- $2S+1 =$ núm. de estados p/ um determinado S
- ex: G (L=4) -----> 9 estados
- 3G (L=4 e S=1) -----> $3*9$ estados=27 estados

$${}^1G = 9*1 = 9$$

$${}^3F = 7*3 = 21$$

$${}^1D = 5*1 = 5$$

$${}^3P = 3*3 = 9$$

$${}^1S = 1*1 = 1$$

$$= 45$$

configuração $3d^2$ tem 45 μ -estados

$$\text{número} = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

N- número máximo de elétrons
n- número de elétrons da configuração

p²- 15 microestados, d²- 45 microestados, f²- 91 microestados

Os microestados possuem energias diferentes.

Na verdade eles vão estar agrupados em conjuntos de mesma energia. Como dar nomes a esses conjuntos?

Energia dos microestados

- Da rep. e⁻-e⁻ resulta que alguns microestados têm a mesma energia e outros não.
- Qdo. agrupamos os microestados de mesma energia, obtemos níveis de energia detectáveis espectroscopicamente chamados de **TERMOS ESPECTROSCÓPICOS**
- É possível classificar em ordem crescente de energia os diferentes termos espectroscópicos. É possível também prever quais transições eletrônicas são possíveis entre estes níveis.
- As energias das transições correspondem às energias de repulsão intereletrônica dentro do átomo.

Energia dos Termos Espectroscópicos

O termo com menor energia (estado fundamental) é aquele que possui o maior número de spins paralelos , ou seja, maior S , maior multiplicidade $(2S+1)$.

Regras Gerais (Regras de Hund) para determinação da seqüência energética dos termos – Principalmente o Fundamental:

1. Para uma dada configuração do termo de menor energia será o de maior multiplicidade; $(2S+1)$.
2. No caso de termos com o mesmo valor de $(2S+1)$ o termo de menor energia será aquele de maior L .

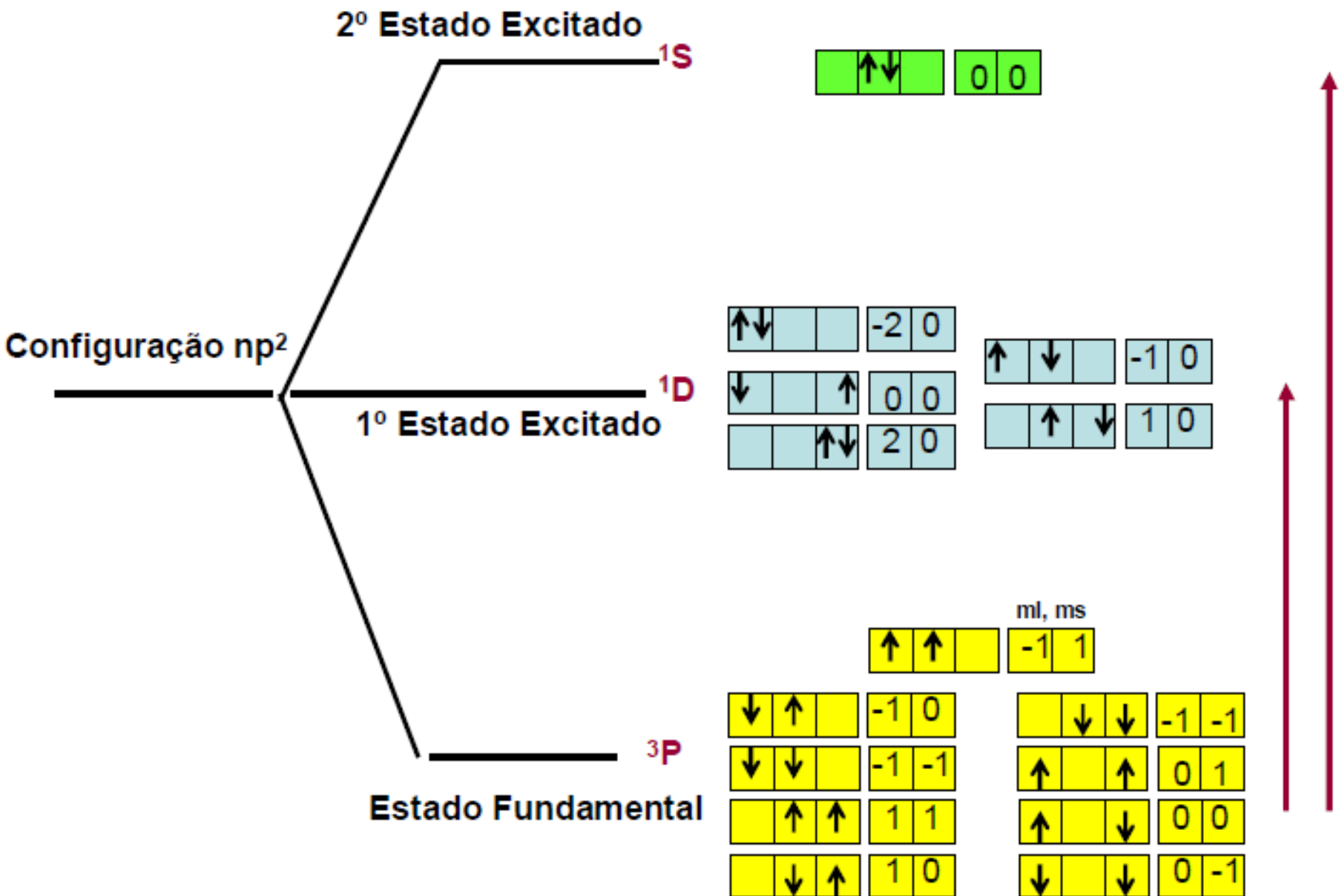
Altos valores de L – elétrons estão orbitando na mesma direção – menor repulsão.

Baixos valores de L – elétrons estão orbitando em direções variadas – maior repulsão.

Classificando os termos em ordem de energia

- O termo com maior multiplicidade de spin tem menor energia (regras de Hund)
- Para uma determinada multiplicidade de spin, quanto maior o L , menos energético
 - Portanto para Ti^{2+} $^3F < ^3P < ^1G < ^1D < ^1S$
 - mas o observado é $^3F < ^1D < ^3P < ^1G < ^1S$
- *Funciona bem para descobrir estados fundamentais, e para a regra de spin.!!*

Energia dos Termos Espectroscópicos e Transições



Exemplo

Identifique o termo do estado fundamental do íon Mn^{2+} e do íon Cr^{3+}

● $d^5 \rightarrow$

● $d^3 \rightarrow$

Termos do Estado Fundamental

configuração	exemplo	m_l					M_L	S	Termo Fund.
		2	1	0	-1	-2			
d^1	Ti(III)	↑					2	1/2	2D
d^2	V(III)	↑	↑				3	1	3F
d^3	Cr(III)	↑	↑	↑			3	3/2	4F
d^4	Cr(II)	↑	↑	↑	↑		2	2	5D
d^5	Mn(II)	↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	6S
d^6	Fe(II)	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	5D
d^7	Co(II)	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2	4F
d^8	Ni(II)	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	3F
d^9	Cu(II)	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2	2D

$$d^n = d^{10-n}$$

Termos de Russel-Saunders

Configuração	Termos
d^1, d^9	$2D$
d^2, d^8	$3F, 3P, 1G, 1D, 1S$
d^3, d^7	$4F, 4P, 2H, 2G, 2F, 2D, 2P$
d^4, d^6	$5D, 3H, 3G, 3F, 3D, 3P, 1I, 1G, 1F, 1D, 1S$
d^5	$6S, 4G, 4F, 4D, 4P, 2I, 2H, 2G, 2F, 2D, 2P, 2S$

Exemplos

	→		→
s^1	→	L=0	→ 2S
p^1	→	L=1	→ 2P
d^1	→	L=2	→ 2D
f^1	→	L=3	→ 2F

Qual seria o termo de uma configuração s^1p^1 ?

$L=0+1=1$ ----> termo P

$S=0$ ou 1 ----> pode ser 1P ou 3P

Quais os termos de s^1d^1 ?

Tabela de microestados p/ conf. d²

$$M_L = \sum m_l = L, L-1 \dots 0 \dots -L+1, -L$$

$$M_S = \sum m_s = S, S-1 \dots 0 \dots -S+1, -S$$

configuração d²

dão todos ¹G

dão todos ¹D

dá um ³F

	-1	0	1	M _S
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	(1-,-1-);(2-,-2-)	(1+,-1-);(1-,-1+);(2+,-2-);(2-,-2+);(0+,0-)	(1+,-1+)(2+,-2+)	
-1	
-2	
-3	
-4	

Start by eliminating the same number of entries from the column with the largest M_L range

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

L = 0 → term = S

L = 1 → term = P

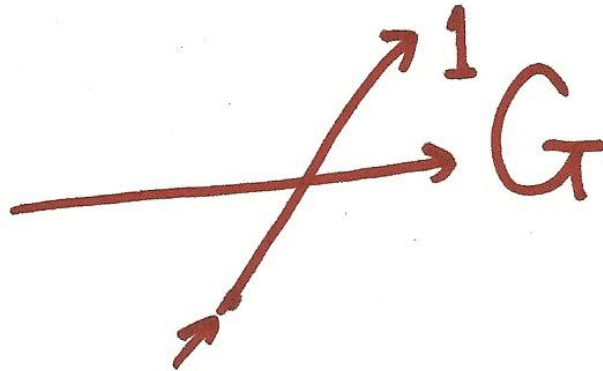
L = 2 → term = D

L = 3 → term = F

L = 4 → term = G

L = 5 → term = H

L = 6 → term = I



Multiplicity is the number of columns eliminated.

Continue by eliminating entries from the column(s) with the largest M_L range - always same number of entries for each row

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

- L = 0 → term = S
- L = 1 → term = P
- L = 2 → term = D
- L = 3 → term = F
- L = 4 → term = G
- L = 5 → term = H
- L = 6 → term = I

$^3F \ ^1G$

Multiplicity is the number of columns eliminated.

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

- L = 0 → term = S
- L = 1 → term = P
- L = 2 → term = D
- L = 3 → term = F
- L = 4 → term = G
- L = 5 → term = H
- L = 6 → term = I

$^1D \ ^3F \ ^1G$

Multiplicity is the number of columns eliminated.

... until all microstates are eliminated

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

- L = 0 → term = S
- L = 1 → term = P
- L = 2 → term = D
- L = 3 → term = F
- L = 4 → term = G
- L = 5 → term = H
- L = 6 → term = I

$^3P \ ^1S \ ^1D \ ^3F \ ^1G$

ground state is highest multiplicity with largest L

→ 3F (triplet F)

Multiplicity is the number of columns eliminated.

Acoplamento de Russel-Saunders

