

Átomos multieletrônicos



13 de fevereiro de 2023

João Paulo Ataíde Martins

<http://joaopauloam.qui.ufmg.br/>

Departamento de Química / Instituto de Ciências Exatas – UFMG

- Vimos que a equação de Schrödinger para um átomo de hélio, considerando o núcleo fixo na origem, tem a forma

$$\left\{ \hat{H}_H(1) + \hat{H}_H(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

em que $\hat{H}_H(j)$ é o operador Hamiltoniano do elétron j em um átomo hidrogenóide.

- Vimos que a equação de Schrödinger para um átomo de hélio, considerando o núcleo fixo na origem, tem a forma

$$\left\{ \hat{H}_H(1) + \hat{H}_H(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

em que $\hat{H}_H(j)$ é o operador Hamiltoniano do elétron j em um átomo hidrogenóide.

- Se não fosse pela presença do termo de repulsão intereletrônica, a equação anterior poderia ser resolvida imediatamente.

- Vimos que a equação de Schrödinger para um átomo de hélio, considerando o núcleo fixo na origem, tem a forma

$$\left\{ \hat{H}_H(1) + \hat{H}_H(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

em que $\hat{H}_H(j)$ é o operador Hamiltoniano do elétron j em um átomo hidrogenóide.

- Se não fosse pela presença do termo de repulsão intereletrônica, a equação anterior poderia ser resolvida imediatamente.
- Suas autofunções seriam o produto das funções de onda de átomos hidrogenóides e seus autovalores seriam somas das energias de átomos hidrogenóides para os dois elétrons.

- Vimos que a equação de Schrödinger para um átomo de hélio, considerando o núcleo fixo na origem, tem a forma

$$\left\{ \hat{H}_H(1) + \hat{H}_H(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

em que $\hat{H}_H(j)$ é o operador Hamiltoniano do elétron j em um átomo hidrogenóide.

- Se não fosse pela presença do termo de repulsão intereletrônica, a equação anterior poderia ser resolvida imediatamente.
- Suas autofunções seriam o produto das funções de onda de átomos hidrogenóides e seus autovalores seriam somas das energias de átomos hidrogenóides para os dois elétrons.
- Assim, o átomo de hélio é o sistema multieletrônico mais simples e seu estudo servirá de base para o estudo dos demais átomos multieletrônicos.

- O uso de unidades atômicas é uma maneira de simplificar as equações em cálculos atômicos e moleculares.

- O uso de unidades atômicas é uma maneira de simplificar as equações em cálculos atômicos e moleculares.
- As unidades de massa e carga que costumam ser usadas em cálculos em escala atômica ou molecular são a massa e a carga do elétron.

- O uso de unidades atômicas é uma maneira de simplificar as equações em cálculos atômicos e moleculares.
- As unidades de massa e carga que costumam ser usadas em cálculos em escala atômica ou molecular são a massa e a carga do elétron.
- A unidade natural de momento angular é $\hbar$.

- O uso de unidades atômicas é uma maneira de simplificar as equações em cálculos atômicos e moleculares.
- As unidades de massa e carga que costumam ser usadas em cálculos em escala atômica ou molecular são a massa e a carga do elétron.
- A unidade natural de momento angular é $\hbar$.
- A unidade natural de comprimento é o raio de Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

- O uso de unidades atômicas é uma maneira de simplificar as equações em cálculos atômicos e moleculares.
- As unidades de massa e carga que costumam ser usadas em cálculos em escala atômica ou molecular são a massa e a carga do elétron.
- A unidade natural de momento angular é $\hbar$.
- A unidade natural de comprimento é o raio de Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

- Uma unidade natural de energia é

$$E = \frac{m_e e^4}{16\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2}$$

- Assim, as **unidades atômicas** são definidas da seguinte maneira

Propriedade	Unidade atômica	Equivalente no SI
massa	massa de um elétron, m_e	$9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$
carga	carga de um próton, e	$1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
momento angular	constante de Planck dividida por 2π , $\hbar$	$1,0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$
distância	raio de Bohr, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	$5,2918 \times 10^{-11} \text{ m}$
energia	$E_h = \frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$	$4,3597 \times 10^{-18} \text{ J}$
permissividade	$4\pi\epsilon_0$	$1,1127 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$

- A unidade de energia em unidades atômicas é chamada de *hartree*. Note que a energia do átomo de hidrogênio no estado fundamental é $-E_h/2$.

- Expresse E_h nas unidades J , kJ mol^{-1} , cm^{-1} e eV .

- Quando expresso em unidades atômicas, o operador Hamiltoniano para o átomo de hélio fica (mostrar como exercício)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

- Em 1928, Douglas Hartree e colaboradores propuseram resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de elétrons movendo-se independentemente.

- Em 1928, Douglas Hartree e colaboradores propuseram resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de elétrons movendo-se independentemente.
- O potencial total do átomo pode ser escrito como a soma de um conjunto de Z equações de Schrödinger, todas elas tendo a mesma forma, cada uma descrevendo um elétron movendo-se independentemente no seu potencial resultante.

- Em 1928, Douglas Hartree e colaboradores propuseram resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de elétrons movendo-se independentemente.
- O potencial total do átomo pode ser escrito como a soma de um conjunto de Z equações de Schrödinger, todas elas tendo a mesma forma, cada uma descrevendo um elétron movendo-se independentemente no seu potencial resultante.
- A autofunção total para o átomo é composto pelo produto destas Z autofunções que descrevem os elétrons independentes.

- Em 1928, Douglas Hartree e colaboradores propuseram resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de elétrons movendo-se independentemente.
- O potencial total do átomo pode ser escrito como a soma de um conjunto de Z equações de Schrödinger, todas elas tendo a mesma forma, cada uma descrevendo um elétron movendo-se independentemente no seu potencial resultante.
- A autofunção total para o átomo é composto pelo produto destas Z autofunções que descrevem os elétrons independentes.
- Inicialmente não é conhecida a forma exata do potencial resultante $V(r)$ atuando sobre o elétron, mas ela pode ser determinada por meio de um tratamento **autoconsistente**.

- Consideremos o exemplo do átomo de hélio.

- Consideremos o exemplo do átomo de hélio.
- Podemos escrever a função de onda como

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)$$

- Consideremos o exemplo do átomo de hélio.
- Podemos escrever a função de onda como

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)$$

- As duas funções do lado direito da equação anterior são iguais, pois os dois elétrons devem estar no mesmo orbital, de acordo com o princípio da exclusão de Pauli.

- Consideremos o exemplo do átomo de hélio.
- Podemos escrever a função de onda como

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)$$

- As duas funções do lado direito da equação anterior são iguais, pois os dois elétrons devem estar no mesmo orbital, de acordo com o princípio da exclusão de Pauli.
- A distribuição de probabilidade do elétron 2 é dada por $\phi^*(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2$

- Essa distribuição de probabilidade pode ser interpretada classicamente como uma densidade de carga.

- Essa distribuição de probabilidade pode ser interpretada classicamente como uma densidade de carga.
- Assim, podemos dizer que a energia potencial que o elétron 1 experimenta no ponto $\mathbf{r}_1$ devido ao elétron 2, em unidades atômicas, é

$$V_1^{ef}(r_1) = \int \phi^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

em que o sobrescrito “ef” enfatiza que $V_1^{ef}(r_1)$ é um potencial efetivo na média.

- Essa distribuição de probabilidade pode ser interpretada classicamente como uma densidade de carga.
- Assim, podemos dizer que a energia potencial que o elétron 1 experimenta no ponto $\mathbf{r}_1$ devido ao elétron 2, em unidades atômicas, é

$$V_1^{ef}(r_1) = \int \phi^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

em que o sobrescrito “ef” enfatiza que $V_1^{ef}(r_1)$ é um potencial efetivo na média.

- Definimos então o operador Hamiltoniano efetivo de um elétron como

$$\hat{H}_1^{ef}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} + V_1^{ef}(r_1)$$

- A equação de Schrödinger correspondente a esse operador Hamiltoniano efetivo é

$$\hat{H}_1^{ef}(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1\phi(\mathbf{r}_1)$$

- A equação de Schrödinger correspondente a esse operador Hamiltoniano efetivo é

$$\hat{H}_1^{ef}(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1\phi(\mathbf{r}_1)$$

- Existe uma equação similar para $\phi(\mathbf{r}_2)$.

- A equação de Schrödinger correspondente a esse operador Hamiltoniano efetivo é

$$\hat{H}_1^{ef}(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1\phi(\mathbf{r}_1)$$

- Existe uma equação similar para $\phi(\mathbf{r}_2)$.
- Essa última equação é a **equação de Hartree-Fock** para um átomo de hélio e sua solução resulta na melhor função de onda orbital para o hélio.

- A equação de Schrödinger correspondente a esse operador Hamiltoniano efetivo é

$$\hat{H}_1^{ef}(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1\phi(\mathbf{r}_1)$$

- Existe uma equação similar para $\phi(\mathbf{r}_2)$.
- Essa última equação é a **equação de Hartree-Fock** para um átomo de hélio e sua solução resulta na melhor função de onda orbital para o hélio.
- Note que $\hat{H}_1^{ef}$ depende de $\phi(\mathbf{r}_2)$ e vice-versa.

- O método para resolver essas equações é por meio do chamado **método do campo autoconsistente**.

- O método para resolver essas equações é por meio do chamado **método do campo autoconsistente**.
- Inicialmente “damos um chute” a respeito da forma de $\phi(\mathbf{r}_2)$ e a usamos para calcular $V_1^{ef}(r_1)$.

- O método para resolver essas equações é por meio do chamado **método do campo autoconsistente**.
- Inicialmente “damos um chute” a respeito da forma de $\phi(\mathbf{r}_2)$ e a usamos para calcular $V_1^{ef}(r_1)$.
- Então resolvemos a equação de Schrödinger para encontrar $\phi(\mathbf{r}_1)$.

- O método para resolver essas equações é por meio do chamado **método do campo autoconsistente**.
- Inicialmente “damos um chute” a respeito da forma de $\phi(\mathbf{r}_2)$ e a usamos para calcular $V_1^{ef}(r_1)$.
- Então resolvemos a equação de Schrödinger para encontrar $\phi(\mathbf{r}_1)$.
- De posse de $\phi(\mathbf{r}_1)$ calculamos $V_2^{ef}(r_2)$ e assim calculamos um novo $\phi(\mathbf{r}_2)$.

- O método para resolver essas equações é por meio do chamado **método do campo autoconsistente**.
- Inicialmente “damos um chute” a respeito da forma de $\phi(\mathbf{r}_2)$ e a usamos para calcular $V_1^{ef}(r_1)$.
- Então resolvemos a equação de Schrödinger para encontrar $\phi(\mathbf{r}_1)$.
- De posse de $\phi(\mathbf{r}_1)$ calculamos $V_2^{ef}(r_2)$ e assim calculamos um novo $\phi(\mathbf{r}_2)$.
- Esse processo é repetido até que as funções $\phi(\mathbf{r})$ obtidas entre dois ciclos sejam suficientemente próximas, ou seja, sejam autoconsistentes.

- Na prática, costuma-se utilizar combinações lineares de funções parecidas com os orbitais do átomo de hidrogênio como “chute” inicial para a forma dos orbitais no método Hartree-Fock.

- Na prática, costuma-se utilizar combinações lineares de funções parecidas com os orbitais do átomo de hidrogênio como “chute” inicial para a forma dos orbitais no método Hartree-Fock.
- Um exemplo desse tipo de função são os chamados **orbitais de Slater**, cuja forma é

$$S_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = N_{n\ell} r^{n-1} e^{\zeta r} Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$$

em que $N_{n\ell} = (2\zeta)^{n+1/2} / [(2n)!]^{1/2}$ é uma constante de normalização e $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ são as harmônicas esféricas.

- Na prática, costuma-se utilizar combinações lineares de funções parecidas com os orbitais do átomo de hidrogênio como “chute” inicial para a forma dos orbitais no método Hartree-Fock.
- Um exemplo desse tipo de função são os chamados **orbitais de Slater**, cuja forma é

$$S_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = N_{n\ell} r^{n-1} e^{\zeta r} Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$$

em que $N_{n\ell} = (2\zeta)^{n+1/2} / [(2n)!]^{1/2}$ é uma constante de normalização e $Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ são as harmônicas esféricas.

- O parâmetro ζ pode ser Z/n , como nos átomos hidrogenóides, ou pode ter um valor arbitrário e depois ser ajustado.

- O valor encontrado para a energia do átomo de hélio usando orbitais de Slater com o método Hartree-Fock é $E_{HF} = -2,8617 E_h$.
- O valor exato dessa energia é $E_{exata} = -2,9037 E_h$.

- O valor encontrado para a energia do átomo de hélio usando orbitais de Slater com o método Hartree-Fock é $E_{HF} = -2,8617 E_h$.
- O valor exato dessa energia é $E_{exata} = -2,9037 E_h$.
- Esse procedimento leva ao melhor valor possível para a energia quando se usa a aproximação orbital, e os resultados justificam o uso do conceito de orbitais para átomos multieletrônicos e moléculas.

- O valor encontrado para a energia do átomo de hélio usando orbitais de Slater com o método Hartree-Fock é $E_{HF} = -2,8617 E_h$.
- O valor exato dessa energia é $E_{exata} = -2,9037 E_h$.
- Esse procedimento leva ao melhor valor possível para a energia quando se usa a aproximação orbital, e os resultados justificam o uso do conceito de orbitais para átomos multieletrônicos e moléculas.
- A diferença entre a energia exata e a energia calculada pelo método HF é chamada de **energia de correlação** (CE)

$$CE = E_{exata} - E_{HF}$$

- Para o átomo de hélio a energia de correlação é

$$CE = -2,9037 - (-2,8617) E_h$$

$$CE = -0,0420 E_h = -110 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Para o átomo de hélio a energia de correlação é

$$CE = -2,9037 - (-2,8617) E_h$$

$$CE = -0,0420 E_h = -110 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Embora a energia de Hartree-Fock nesse caso seja quase 99% da energia exata, a diferença ainda é de 110 kJ mol^{-1} , que é aproximadamente da mesma magnitude da energia de uma ligação química.

- Para o átomo de hélio a energia de correlação é

$$CE = -2,9037 - (-2,8617) E_h$$

$$CE = -0,0420 E_h = -110 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Embora a energia de Hartree-Fock nesse caso seja quase 99% da energia exata, a diferença ainda é de 110 kJ mol^{-1} , que é aproximadamente da mesma magnitude da energia de uma ligação química.
- Para melhorar esses resultados existem métodos de cálculos que incluem de alguma forma a correlação eletrônica.

- O próximo sistema a ser estudado, naturalmente, deve ser o do átomo de lítio.

- O próximo sistema a ser estudado, naturalmente, deve ser o do átomo de lítio.
- No entanto, para seguir com esse estudo precisamos incluir a parte de spin na função de onda.

- O próximo sistema a ser estudado, naturalmente, deve ser o do átomo de lítio.
- No entanto, para seguir com esse estudo precisamos incluir a parte de spin na função de onda.
- Isso nos levará a uma outra interpretação para o princípio da exclusão de Pauli.

- Assim como temos as harmônicas esféricas que são autofunções dos operadores $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$, existem funções α e β que obedecem equações semelhantes

- Assim como temos as harmônicas esféricas que são autofunções dos operadores $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$, existem funções α e β que obedecem equações semelhantes

$$\hat{S}^2\alpha = s(s+1)\hbar^2\alpha \quad \hat{S}^2\beta = s(s+1)\hbar^2\beta$$

$$\hat{S}_z\alpha = m_s\hbar\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha \quad \hat{S}_z\beta = m_s\hbar\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$$

- Assim como temos as harmônicas esféricas que são autofunções dos operadores $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$, existem funções α e β que obedecem equações semelhantes

$$\hat{S}^2\alpha = s(s+1)\hbar^2\alpha \quad \hat{S}^2\beta = s(s+1)\hbar^2\beta$$

$$\hat{S}_z\alpha = m_s\hbar\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha \quad \hat{S}_z\beta = m_s\hbar\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$$

- As funções α e β são **autofunções de spin**.

- Como os operadores $\hat{S}^2$ e $\hat{S}_z$ devem ser Hermitianos, α e β devem ser ortonormais

$$\int \alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma)d\sigma = \int \beta^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = 1$$

$$\int \alpha^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = \int \beta^*(\sigma)\alpha(\sigma)d\sigma = 0$$

em que σ é chamada de variável de spin

- Devemos incluir agora a função de onda de spin na função de onda espacial.

- Devemos incluir agora a função de onda de spin na função de onda espacial.
- Postula-se que essas funções são independentes e assim temos

$$\Psi(x, y, z, \sigma) = \psi(x, y, z)\alpha(\sigma) \quad \text{ou} \quad \Psi(x, y, z, \sigma) = \psi(x, y, z)\beta(\sigma)$$

- Devemos incluir agora a função de onda de spin na função de onda espacial.
- Postula-se que essas funções são independentes e assim temos

$$\Psi(x, y, z, \sigma) = \psi(x, y, z)\alpha(\sigma) \quad \text{ou} \quad \Psi(x, y, z, \sigma) = \psi(x, y, z)\beta(\sigma)$$

- A função de onda de um elétron completa é chamada de **spin orbital** ou **spinor**.

- Devemos incluir agora a função de onda de spin na função de onda espacial.
- Postula-se que essas funções são independentes e assim temos

$$\Psi(x, y, z, \sigma) = \psi(x, y, z)\alpha(\sigma) \quad \text{ou} \quad \Psi(x, y, z, \sigma) = \psi(x, y, z)\beta(\sigma)$$

- A função de onda de um elétron completa é chamada de **spin orbital** ou **spinor**.
- Os dois primeiros spin orbitais de um átomo hidrogenóide são

$$\Psi_{100\frac{1}{2}} = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr}\alpha$$

$$\Psi_{100-\frac{1}{2}} = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr}\beta$$

- Cada um desses spin orbitais é normalizado. Por exemplo

$$\int \Psi_{100\frac{1}{2}}^*(\mathbf{r}, \sigma) \Psi_{100\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, \sigma) 4\pi r^2 dr d\sigma = \int_0^\infty \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr} 4\pi r^2 dr \int \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma) d\sigma = 1$$

- Cada um desses spin orbitais é normalizado. Por exemplo

$$\int \Psi_{100\frac{1}{2}}^*(\mathbf{r}, \sigma) \Psi_{100\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, \sigma) 4\pi r^2 dr d\sigma = \int_0^\infty \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr} 4\pi r^2 dr \int \alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma) d\sigma = 1$$

- Esses dois spin orbitais também são ortogonais

$$\int \Psi_{100\frac{1}{2}}^*(\mathbf{r}, \sigma) \Psi_{100-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}, \sigma) 4\pi r^2 dr d\sigma = \int_0^\infty \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr} 4\pi r^2 dr \int \alpha^*(\sigma) \beta(\sigma) d\sigma = 0$$

- Vamos voltar agora ao átomo de hélio e introduzir as funções de spin.

- Vamos voltar agora ao átomo de hélio e introduzir as funções de spin.
- A função de onda pode ser escrita como

$$\psi(1, 2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2)$$

em que $1s\alpha$ e $1s\beta$ representam $\Psi_{100\frac{1}{2}}$ e $\Psi_{100-\frac{1}{2}}$, respectivamente e os argumentos 1 e 2 se referem às quatro coordenadas (x, y, z e σ) dos elétrons 1 e 2, respectivamente.

- Vamos voltar agora ao átomo de hélio e introduzir as funções de spin.
- A função de onda pode ser escrita como

$$\psi(1, 2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2)$$

em que $1s\alpha$ e $1s\beta$ representam $\Psi_{100\frac{1}{2}}$ e $\Psi_{100-\frac{1}{2}}$, respectivamente e os argumentos 1 e 2 se referem às quatro coordenadas (x, y, z e σ) dos elétrons 1 e 2, respectivamente.

- Acontece que, como os elétrons são indistinguíveis, eles não podem ser rotulados, e a função de onda também poderia ser escrita como

$$\psi(2, 1) = 1s\alpha(2)1s\beta(1)$$

- Matematicamente, a indistinguibilidade dos elétrons requer que tomemos combinações lineares de todas as rotulagens possíveis dos elétrons.

- Matematicamente, a indistinguibilidade dos elétrons requer que tomemos combinações lineares de todas as rotulagens possíveis dos elétrons.
- Para um átomo de dois elétrons

$$\Psi_1 = \psi(1, 2) + \psi(2, 1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) + 1s\alpha(2)1s\beta(1)$$

e

$$\Psi_2 = \psi(1, 2) - \psi(2, 1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1)$$

- Matematicamente, a indistinguibilidade dos elétrons requer que tomemos combinações lineares de todas as rotulagens possíveis dos elétrons.
- Para um átomo de dois elétrons

$$\Psi_1 = \psi(1, 2) + \psi(2, 1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) + 1s\alpha(2)1s\beta(1)$$

e

$$\Psi_2 = \psi(1, 2) - \psi(2, 1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1)$$

- Tanto Ψ_1 quanto Ψ_2 descrevem estados nos quais os 2 elétrons são indistinguíveis.

- Matematicamente, a indistinguibilidade dos elétrons requer que tomemos combinações lineares de todas as rotulagens possíveis dos elétrons.
- Para um átomo de dois elétrons

$$\Psi_1 = \psi(1, 2) + \psi(2, 1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) + 1s\alpha(2)1s\beta(1)$$

e

$$\Psi_2 = \psi(1, 2) - \psi(2, 1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1)$$

- Tanto Ψ_1 quanto Ψ_2 descrevem estados nos quais os 2 elétrons são indistinguíveis.
- Um elétron está no spin orbital $1s\alpha$ e o outro no spin orbital $1s\beta$.
- Nenhuma das funções especifica qual elétron está em qual orbital.

- Ambas as funções de onda, Ψ_1 e Ψ_2 , parecem ser funções de onda aceitáveis para o átomo de hélio no estado fundamental.

- Ambas as funções de onda, Ψ_1 e Ψ_2 , parecem ser funções de onda aceitáveis para o átomo de hélio no estado fundamental.
- No entanto, observa-se experimentalmente que o átomo de hélio é melhor descrito por Ψ_2 .

- Ambas as funções de onda, Ψ_1 e Ψ_2 , parecem ser funções de onda aceitáveis para o átomo de hélio no estado fundamental.
- No entanto, observa-se experimentalmente que o átomo de hélio é melhor descrito por Ψ_2 .
- Podemos observar que Ψ_2 tem a seguinte propriedade

$$\Psi_2(2, 1) = \psi(2, 1) - \psi(1, 2) = -\Psi_2(1, 2)$$

- Ambas as funções de onda, Ψ_1 e Ψ_2 , parecem ser funções de onda aceitáveis para o átomo de hélio no estado fundamental.
- No entanto, observa-se experimentalmente que o átomo de hélio é melhor descrito por Ψ_2 .
- Podemos observar que Ψ_2 tem a seguinte propriedade

$$\Psi_2(2, 1) = \psi(2, 1) - \psi(1, 2) = -\Psi_2(1, 2)$$

- Dizemos que $\Psi_2(1, 2)$ é **antissimétrica** com relação à troca dos dois elétrons.

- Ambas as funções de onda, Ψ_1 e Ψ_2 , parecem ser funções de onda aceitáveis para o átomo de hélio no estado fundamental.
- No entanto, observa-se experimentalmente que o átomo de hélio é melhor descrito por Ψ_2 .
- Podemos observar que Ψ_2 tem a seguinte propriedade

$$\Psi_2(2, 1) = \psi(2, 1) - \psi(1, 2) = -\Psi_2(1, 2)$$

- Dizemos que $\Psi_2(1, 2)$ é **antissimétrica** com relação à troca dos dois elétrons.
- A observação que o estado fundamental de um átomo de hélio é descrito apenas por Ψ_2 é um exemplo do princípio da exclusão de Pauli.

- Ambas as funções de onda, Ψ_1 e Ψ_2 , parecem ser funções de onda aceitáveis para o átomo de hélio no estado fundamental.
- No entanto, observa-se experimentalmente que o átomo de hélio é melhor descrito por Ψ_2 .
- Podemos observar que Ψ_2 tem a seguinte propriedade

$$\Psi_2(2, 1) = \psi(2, 1) - \psi(1, 2) = -\Psi_2(1, 2)$$

- Dizemos que $\Psi_2(1, 2)$ é **antissimétrica** com relação à troca dos dois elétrons.
- A observação que o estado fundamental de um átomo de hélio é descrito apenas por Ψ_2 é um exemplo do princípio da exclusão de Pauli.
- **Postulado 6:** Todas as funções de onda eletrônicas devem ser antissimétricas com relação à troca de quaisquer dois elétrons.

- Exemplo: A função $\Psi_2(1,2)$, na forma que foi apresentada, não está normalizada. Determine a constante de normalização de $\Psi_2(1,2)$ dado que a parte “1s” da função é normalizada.

- Para o átomo de hélio, a parte de spin não interfere no cálculo da energia, pois podemos mostrar que (fazer como exercício)

$$E = \frac{\int \Psi_2^*(1, 2) \hat{H} \Psi_2(1, 2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2}{\int \Psi_2^*(1, 2) \Psi_2(1, 2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2} = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}$$

- Para o átomo de hélio, a parte de spin não interfere no cálculo da energia, pois podemos mostrar que (fazer como exercício)

$$E = \frac{\int \Psi_2^*(1, 2) \hat{H} \Psi_2(1, 2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2}{\int \Psi_2^*(1, 2) \Psi_2(1, 2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2} = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}$$

- Isso acontece no átomo de hélio porque a parte espacial pode ser separada da parte de spin.

- Para o átomo de hélio, a parte de spin não interfere no cálculo da energia, pois podemos mostrar que (fazer como exercício)

$$E = \frac{\int \Psi_2^*(1, 2) \hat{H} \Psi_2(1, 2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2}{\int \Psi_2^*(1, 2) \Psi_2(1, 2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2} = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \hat{H} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}$$

- Isso acontece no átomo de hélio porque a parte espacial pode ser separada da parte de spin.
- No entanto, a partir do átomo de lítio essa separação não é possível.

- Escrever uma função de onda antissimétrica para o átomo de hélio foi uma tarefa relativamente simples.

- Escrever uma função de onda antissimétrica para o átomo de hélio foi uma tarefa relativamente simples.
- No entanto, para um átomo com N spin orbitais é preciso uma maneira de sistematizar esse processo.

- Escrever uma função de onda antissimétrica para o átomo de hélio foi uma tarefa relativamente simples.
- No entanto, para um átomo com N spin orbitais é preciso uma maneira de sistematizar esse processo.
- Em 1930, Slater introduziu o uso de determinantes para se construir funções de onda antissimétricas.

- Escrever uma função de onda antissimétrica para o átomo de hélio foi uma tarefa relativamente simples.
- No entanto, para um átomo com N spin orbitais é preciso uma maneira de sistematizar esse processo.
- Em 1930, Slater introduziu o uso de determinantes para se construir funções de onda antissimétricas.
- Para o caso do átomo de hélio

$$\Psi(1, 2) = \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix}$$

- Duas propriedades dos determinantes são particularmente importantes para a função de onda.

- Duas propriedades dos determinantes são particularmente importantes para a função de onda.
- A primeira é que o valor do determinante muda de sinal quando se trocam duas linhas ou duas colunas do determinante.

- Duas propriedades dos determinantes são particularmente importantes para a função de onda.
- A primeira é que o valor do determinante muda de sinal quando se trocam duas linhas ou duas colunas do determinante.
- Isso significa que se trocarmos as coordenadas dos dois elétrons o sinal do determinante é trocado, satisfazendo a propriedade da função de onda antissimétrica.

- Duas propriedades dos determinantes são particularmente importantes para a função de onda.
- A primeira é que o valor do determinante muda de sinal quando se trocam duas linhas ou duas colunas do determinante.
- Isso significa que se trocarmos as coordenadas dos dois elétrons o sinal do determinante é trocado, satisfazendo a propriedade da função de onda antissimétrica.
- A segunda é que quando duas linhas ou duas colunas são iguais o valor do determinante é zero.

- Duas propriedades dos determinantes são particularmente importantes para a função de onda.
- A primeira é que o valor do determinante muda de sinal quando se trocam duas linhas ou duas colunas do determinante.
- Isso significa que se trocarmos as coordenadas dos dois elétrons o sinal do determinante é trocado, satisfazendo a propriedade da função de onda antissimétrica.
- A segunda é que quando duas linhas ou duas colunas são iguais o valor do determinante é zero.
- Isso significa que dois elétrons não podem ocupar o mesmo spin orbital.

- Assim, a representação da função de onda na forma de um determinante satisfaz automaticamente o princípio da exclusão de Pauli, pois o valor do determinante será zero se dois elétrons tiverem os mesmos quatro números quânticos.

- Assim, a representação da função de onda na forma de um determinante satisfaz automaticamente o princípio da exclusão de Pauli, pois o valor do determinante será zero se dois elétrons tiverem os mesmos quatro números quânticos.
- A função de onda normalizada para o átomo de hélio, na forma de determinante, é dada por

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix}$$

- Para um sistema de N elétrons, a função de onda é representada por um determinante $N \times N$ com a constante de normalização igual a $1/\sqrt{N!}$

- Para um sistema de N elétrons, a função de onda é representada por um determinante $N \times N$ com a constante de normalização igual a $1/\sqrt{N!}$

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \dots & u_N(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \dots & u_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_1(N) & u_2(N) & \dots & u_N(N) \end{vmatrix}$$

em que os u 's são spin orbitais ortonormais.

- Para o átomo de lítio, por exemplo, temos

$$\Psi(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\alpha(3) \end{vmatrix}$$

- O tratamento que fizemos para o átomo de hélio usando a teoria de Hartree nos levou ao uso de um operador Hamiltoniano efetivo, $\hat{H}^{ef}$, que tinha uma forma relativamente simples.

- O tratamento que fizemos para o átomo de hélio usando a teoria de Hartree nos levou ao uso de um operador Hamiltoniano efetivo, $\hat{H}^{ef}$, que tinha uma forma relativamente simples.
- No entanto, vimos que a introdução da função de spin junto com a função de onda espacial modifica a função de onda total de modo que apenas para o caso de dois elétrons a parte espacial pode ser separada da parte de spin quando usamos uma função de onda antissimétrica.

- O tratamento que fizemos para o átomo de hélio usando a teoria de Hartree nos levou ao uso de um operador Hamiltoniano efetivo, $\hat{H}^{ef}$, que tinha uma forma relativamente simples.
- No entanto, vimos que a introdução da função de spin junto com a função de onda espacial modifica a função de onda total de modo que apenas para o caso de dois elétrons a parte espacial pode ser separada da parte de spin quando usamos uma função de onda antissimétrica.
- A contribuição de Fock para a teoria de Hartree foi exatamente a introdução do uso de funções de onda antissimétricas dadas por determinantes de Slater.

- Quando isso acontece, para tratar o potencial efetivo, $V^{ef}(r)$, surge um operador mais complicado que o operador $\hat{H}^{ef}$, o **operador de Fock**, $\hat{F}$, cuja forma não iremos tratar aqui, mas que nos leva a um conjunto de equações semelhantes àsquelas que vimos para o átomo de hélio para cada orbital no átomo

- Quando isso acontece, para tratar o potencial efetivo, $V^{ef}(r)$, surge um operador mais complicado que o operador $\hat{H}^{ef}$, o **operador de Fock**, $\hat{F}$, cuja forma não iremos tratar aqui, mas que nos leva a um conjunto de equações semelhantes àsquelas que vimos para o átomo de hélio para cada orbital no átomo

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

- Quando isso acontece, para tratar o potencial efetivo, $V^{ef}(r)$, surge um operador mais complicado que o operador $\hat{H}^{ef}$, o **operador de Fock**, $\hat{F}$, cuja forma não iremos tratar aqui, mas que nos leva a um conjunto de equações semelhantes àsquelas que vimos para o átomo de hélio para cada orbital no átomo

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

- A equação anterior é resolvida de forma autoconsistente em programas de computador.

- Quando isso acontece, para tratar o potencial efetivo, $V^{ef}(r)$, surge um operador mais complicado que o operador $\hat{H}^{ef}$, o **operador de Fock**, $\hat{F}$, cuja forma não iremos tratar aqui, mas que nos leva a um conjunto de equações semelhantes àsquelas que vimos para o átomo de hélio para cada orbital no átomo

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

- A equação anterior é resolvida de forma autoconsistente em programas de computador.
- Os orbitais autoconsistentes obtidos a partir da equação anterior são chamados de **orbitais de Hartree-Fock**.

- Quando isso acontece, para tratar o potencial efetivo, $V^{ef}(r)$, surge um operador mais complicado que o operador $\hat{H}^{ef}$, o **operador de Fock**, $\hat{F}$, cuja forma não iremos tratar aqui, mas que nos leva a um conjunto de equações semelhantes àsquelas que vimos para o átomo de hélio para cada orbital no átomo

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

- A equação anterior é resolvida de forma autoconsistente em programas de computador.
- Os orbitais autoconsistentes obtidos a partir da equação anterior são chamados de **orbitais de Hartree-Fock**.
- Os autovalores ε_i da equação anterior são chamados de **energias orbitais**.

- De acordo com uma aproximação introduzida por Koopmans, o valor de ε_i obtido a partir da equação anterior é a energia de ionização de um elétron no i -ésimo orbital.

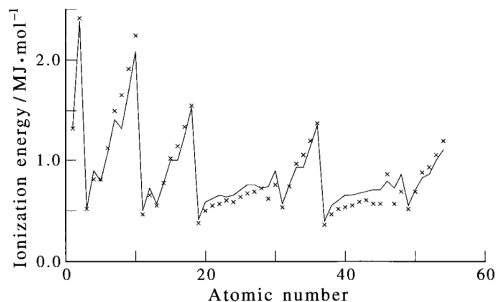
- De acordo com uma aproximação introduzida por Koopmans, os valor de ε_i obtido a partir da equação anterior é a energia de ionização de um elétron no i ésimo orbital.

TABLE 8.3

Ionization energies of neon and argon obtained from neutral atom orbital energies (Koopmans' approximation) and by subtracting the Hartree-Fock energy of the neutral atom from the Hartree-Fock energy of the appropriate state of the positive ion.

Electron removed	Resulting orbital occupancy	Ionization energies/MJ·mol ⁻¹		
		Koopmans' approximation	Direct Hartree-Fock calculation	Experimental
Neon				
1s	1s2s ² 2p ⁶	86.0	83.80	83.96
2s	1s ² 2s2p ⁶	5.06	4.76	4.68
2p	1s ² 2s ² 2p ⁵	1.94	1.91	2.08
Argon				
1s	1s2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	311.35	308.25	309.32
2s	1s ² 2s2p ⁶ 3s ² 3p ⁶	32.35	31.33	
2p	1s ² 2s ² 2p ⁵ 3s ² 3p ⁶	25.12	24.01	23.97
3s	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s3p ⁶	3.36	3.20	2.82
3p	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵	1.65	1.43	1.52

Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

**FIGURE 8.1**

The ionization energies of neutral atoms of hydrogen through xenon plotted versus atomic number. The straight lines connect experimental data, and the crosses are calculated according to Koopmans' approximation.

Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- Observem que a ordem das energias dos vários subníveis está de acordo com o observado para os átomos neutros.

- Observem que a ordem das energias dos vários subníveis está de acordo com o observado para os átomos neutros.
- Notem também que a degenerescência dos orbitais $2s$ e $2p$ que ocorre no átomo de hidrogênio, não ocorre nos átomos multieletrônicos.

- Observem que a ordem das energias dos vários subníveis está de acordo com o observado para os átomos neutros.
- Notem também que a degenerescência dos orbitais $2s$ e $2p$ que ocorre no átomo de hidrogênio, não ocorre nos átomos multieletrônicos.
- Isso acontece porque no átomo de hidrogênio não existe o termo de repulsão intereletrônica.

- Observem que a ordem das energias dos vários subníveis está de acordo com o observado para os átomos neutros.
- Notem também que a degenerescência dos orbitais $2s$ e $2p$ que ocorre no átomo de hidrogênio, não ocorre nos átomos multieletrônicos.
- Isso acontece porque no átomo de hidrogênio não existe o termo de repulsão intereletrônica.
- Em um cálculo Hartree-Fock o potencial efetivo, $V_j^{ef}(\mathbf{r}_j)$ é mais complicado que o termo $1/r$ e $V_j^{ef}(\mathbf{r}_j)$ quebra a degenerescência que existe no átomo de hidrogênio.

- O fato de o método HF usar funções de onda com determinantes faz com que alguma correlação eletrônica seja incluída no cálculo, pois elétrons com o mesmo spin não podem ocupar o mesmo orbital.

- O fato de o método HF usar funções de onda com determinantes faz com que alguma correlação eletrônica seja incluída no cálculo, pois elétrons com o mesmo spin não podem ocupar o mesmo orbital.
- Ainda assim o método HF não é exato, e a energia de correlação é definida como

$$CE = E_{exata} - E_{HF}$$

- O fato de o método HF usar funções de onda com determinantes faz com que alguma correlação eletrônica seja incluída no cálculo, pois elétrons com o mesmo spin não podem ocupar o mesmo orbital.
- Ainda assim o método HF não é exato, e a energia de correlação é definida como

$$CE = E_{exata} - E_{HF}$$

- Como os valores dessa energia de correlação continuam sendo da ordem dos valores de energia de ligação, os métodos que tentam incluir de alguma forma a correlação eletrônica, como métodos de perturbação ou multiconfiguracionais, são extremamente importantes em cálculos de estrutura eletrônica.

- Vários conjuntos de valores de m_ℓ e m_s são consistentes com uma dada configuração eletrônica, o que torna as configurações eletrônicas de átomos ambíguas.

- Vários conjuntos de valores de m_ℓ e m_s são consistentes com uma dada configuração eletrônica, o que torna as configurações eletrônicas de átomos ambíguas.
- Por exemplo, considere a configuração eletrônica de um átomo de carbono no estado fundamental, $1s^2 2s^2 2p^2$.

- Vários conjuntos de valores de m_ℓ e m_s são consistentes com uma dada configuração eletrônica, o que torna as configurações eletrônicas de átomos ambíguas.
- Por exemplo, considere a configuração eletrônica de um átomo de carbono no estado fundamental, $1s^2 2s^2 2p^2$.
- Os dois elétrons $2p$ podem estar em qualquer um dos três orbitais $2p$ e podem ter quaisquer spins consistentes com o princípio da exclusão de Pauli.

- Vários conjuntos de valores de m_ℓ e m_s são consistentes com uma dada configuração eletrônica, o que torna as configurações eletrônicas de átomos ambíguas.
- Por exemplo, considere a configuração eletrônica de um átomo de carbono no estado fundamental, $1s^2 2s^2 2p^2$.
- Os dois elétrons $2p$ podem estar em qualquer um dos três orbitais $2p$ e podem ter quaisquer spins consistentes com o princípio da exclusão de Pauli.
- As energias desses diferentes estados podem diferir, e por isso é necessária a determinação detalhada dos estados eletrônicos dos átomos.

- Para isso iremos utilizar o momento angular orbital total $\mathbf{L}$, o momento angular de spin $\mathbf{S}$ e o momento angular total $\mathbf{J}$, que é a soma vetorial de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$.

- Para isso iremos utilizar o momento angular orbital total $\mathbf{L}$, o momento angular de spin $\mathbf{S}$ e o momento angular total $\mathbf{J}$, que é a soma vetorial de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$.
- O resultado desse cálculo, chamado de acoplamento Russel-Saunders, é apresentado como um **termo espectroscópico** da forma

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

- Para isso iremos utilizar o momento angular orbital total $\mathbf{L}$, o momento angular de spin $\mathbf{S}$ e o momento angular total $\mathbf{J}$, que é a soma vetorial de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$.
- O resultado desse cálculo, chamado de acoplamento Russel-Saunders, é apresentado como um **termo espectroscópico** da forma

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

- L é o número quântico do momento angular orbital total, S é o número quântico de spin total e J é o número quântico de momento angular total, sendo que $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ é representado pelas letras $S, P, D, F, G, \dots$

- Para isso iremos utilizar o momento angular orbital total $\mathbf{L}$, o momento angular de spin $\mathbf{S}$ e o momento angular total $\mathbf{J}$, que é a soma vetorial de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$.
- O resultado desse cálculo, chamado de acoplamento Russel-Saunders, é apresentado como um **termo espectroscópico** da forma

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

- L é o número quântico do momento angular orbital total, S é o número quântico de spin total e J é o número quântico de momento angular total, sendo que $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ é representado pelas letras $S, P, D, F, G, \dots$
- O valor $2S + 1$ é chamado de **multiplicidade de spin**.

- Para isso iremos utilizar o momento angular orbital total $\mathbf{L}$, o momento angular de spin $\mathbf{S}$ e o momento angular total $\mathbf{J}$, que é a soma vetorial de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$.
- O resultado desse cálculo, chamado de acoplamento Russel-Saunders, é apresentado como um **termo espectroscópico** da forma

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

- L é o número quântico do momento angular orbital total, S é o número quântico de spin total e J é o número quântico de momento angular total, sendo que $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ é representado pelas letras $S, P, D, F, G, \dots$
- O valor $2S + 1$ é chamado de **multiplicidade de spin**.
- Ignorando por hora o subscrito J , os termos espectroscópicos serão do tipo

$$^3S \quad ^2D \quad ^1P$$

- O momento angular orbital total e o momento angular de spin total são calculados pelas seguintes somas vetoriais

$$\mathbf{L} = \sum_i \boldsymbol{\ell}_i$$

e

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$$

em que os somatórios são sobre todos os elétrons do átomo.

- As componentes z de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ são dadas por somas escalares

$$L_z = \sum_i \ell_{z_i} = \sum_i m_{\ell_i} = M_L$$

$$S_z = \sum_i s_{z_i} = \sum_i m_{s_i} = M_S$$

- As componentes z de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ são dadas por somas escalares

$$L_z = \sum_i \ell_{z_i} = \sum_i m_{\ell_i} = M_L$$

$$S_z = \sum_i s_{z_i} = \sum_i m_{s_i} = M_S$$

- M_L pode assumir $2L + 1$ valores, $M_L = -L, -L + 1, \dots, 0, \dots, L - 1, L$.

- As componentes z de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ são dadas por somas escalares

$$L_z = \sum_i \ell_{z_i} = \sum_i m_{\ell_i} = M_L$$

$$S_z = \sum_i s_{z_i} = \sum_i m_{s_i} = M_S$$

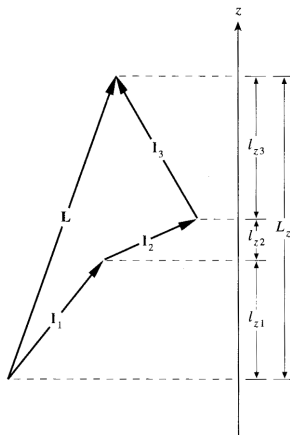
- M_L pode assumir $2L + 1$ valores, $M_L = -L, -L + 1, \dots, 0, \dots, L - 1, L$.
- M_S pode assumir $2S + 1$ valores, $M_S = -S, -S + 1, \dots, 0, \dots, S - 1, S$.

- As componentes z de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ são dadas por somas escalares

$$L_z = \sum_i \ell_{z_i} = \sum_i m_{\ell_i} = M_L$$

$$S_z = \sum_i s_{z_i} = \sum_i m_{s_i} = M_S$$

- M_L pode assumir $2L + 1$ valores, $M_L = -L, -L + 1, \dots, 0, \dots, L - 1, L$.
- M_S pode assumir $2S + 1$ valores, $M_S = -S, -S + 1, \dots, 0, \dots, S - 1, S$.
- A multiplicidade de spin é simplesmente as $2S + 1$ projeções que a componente z de $\mathbf{S}$ pode assumir.



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- Exemplo: Configuração eletrônica ns^2

- Exemplo: Configuração eletrônica ns^2
- $\ell = 0, m_\ell = 0$

- Exemplo: Configuração eletrônica ns^2
- $\ell = 0, m_\ell = 0$
- $s = 1/2, m_s = \pm 1/2$

- Exemplo: Configuração eletrônica ns^2
- $\ell = 0$, $m_\ell = 0$
- $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$

m_{ℓ_1}	m_{s_1}	m_{ℓ_2}	m_{s_2}	M_L	M_S
0	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0

- Exemplo: Configuração eletrônica ns^2
- $\ell = 0, m_\ell = 0$
- $s = 1/2, m_s = \pm 1/2$

m_{ℓ_1}	m_{s_1}	m_{ℓ_2}	m_{s_2}	M_L	M_S
0	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0

- Como o único valor possível de M_L é 0, isso implica que $L = 0$.

- Exemplo: Configuração eletrônica ns^2
- $\ell = 0, m_\ell = 0$
- $s = 1/2, m_s = \pm 1/2$

m_{ℓ_1}	m_{s_1}	m_{ℓ_2}	m_{s_2}	M_L	M_S
0	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0

- Como o único valor possível de M_L é 0, isso implica que $L = 0$.
- Da mesma forma, o único valor possível de M_S é 0, isso implica que $S = 0$.

- O momento angular total $\mathbf{J}$ é dado por

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

e sua componente z é

$$J_z = L_z + S_z = (M_L + M_S) = M_J = 0$$

o que implica que $J = 0$

- O momento angular total $\mathbf{J}$ é dado por

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

e sua componente z é

$$J_z = L_z + S_z = (M_L + M_S) = M_J = 0$$

o que implica que $J = 0$

- Assim, para a configuração eletrônica ns^2 temos $L = 0$, $S = 0$ e $J = 0$.

- O momento angular total $\mathbf{J}$ é dado por

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

e sua componente z é

$$J_z = L_z + S_z = (M_L + M_S) = M_J = 0$$

o que implica que $J = 0$

- Assim, para a configuração eletrônica ns^2 temos $L = 0$, $S = 0$ e $J = 0$.
- O termo espectroscópico correspondente é 1S_0 , que é chamado de singlete S zero.

- Mostre que uma configuração eletrônica np^6 também terá um termo espectroscópico 1S_0 , assim como a configuração eletrônica nd^{10}

- Como pudemos observar nos exemplos anteriores M_L e M_S são necessariamente zero para subníveis completamente preenchidos.

- Como pudemos observar nos exemplos anteriores M_L e M_S são necessariamente zero para subníveis completamente preenchidos.
- Assim, podemos ignorar os elétrons nos subníveis completamente preenchidos quando formos determinar configurações eletrônicas.

- Como pudemos observar nos exemplos anteriores M_L e M_S são necessariamente zero para subníveis completamente preenchidos.
- Assim, podemos ignorar os elétrons nos subníveis completamente preenchidos quando formos determinar configurações eletrônicas.
- Por exemplo, podemos ignorar as contribuições dos orbitais $1s^2 2s^2$ na determinação das configurações eletrônicas de um átomo de carbono $1s^2 2s^2 2p^2$

- Vamos determinar agora as configurações eletrônicas de um estado $ns^1 n' s^1$.

- Vamos determinar agora as configurações eletrônicas de um estado $ns^1 n' s^1$.
- Para isso, precisamos construir uma tabela com todos os valores possíveis de M_L e M_S .

- Vamos determinar agora as configurações eletrônicas de um estado $ns^1 n' s^1$.
- Para isso, precisamos construir uma tabela com todos os valores possíveis de M_L e M_S .
- Como m_{ℓ_1} e m_{ℓ_2} podem ter no máximo o valor zero, o valor máximo de M_L é zero.

- Vamos determinar agora as configurações eletrônicas de um estado $ns^1 n' s^1$.
- Para isso, precisamos construir uma tabela com todos os valores possíveis de M_L e M_S .
- Como m_{ℓ_1} e m_{ℓ_2} podem ter no máximo o valor zero, o valor máximo de M_L é zero.
- Similarmente, como os valores possíveis para m_{s_1} e m_{s_2} são $\pm 1/2$, M_S pode ser -1, 0 e 1.

- Assim construímos a seguinte tabela

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

- O conjunto de valores possíveis de m_{ℓ_1} , m_{s_1} , m_{ℓ_2} e m_{s_2} que são consistentes com cada valor de M_L e M_S são chamados de **microestados**.

- O conjunto de valores possíveis de m_{ℓ_1} , m_{s_1} , m_{ℓ_2} e m_{s_2} que são consistentes com cada valor de M_L e M_S são chamados de **microestados**.
- Como todos os valores de M_L na tabela são iguais a zero, todos eles correspondem a $L = 0$.

- O conjunto de valores possíveis de m_{ℓ_1} , m_{s_1} , m_{ℓ_2} e m_{s_2} que são consistentes com cada valor de M_L e M_S são chamados de **microestados**.
- Como todos os valores de M_L na tabela são iguais a zero, todos eles correspondem a $L = 0$.
- Como o maior valor de M_S é igual a 1, o valor de S correspondente é 1.

- O conjunto de valores possíveis de m_{ℓ_1} , m_{s_1} , m_{ℓ_2} e m_{s_2} que são consistentes com cada valor de M_L e M_S são chamados de **microestados**.
- Como todos os valores de M_L na tabela são iguais a zero, todos eles correspondem a $L = 0$.
- Como o maior valor de M_S é igual a 1, o valor de S correspondente é 1.
- Os valores de M_S para $S = 1$ são $M_S = -1, 0, 1$.

- O conjunto de valores possíveis de m_{ℓ_1} , m_{s_1} , m_{ℓ_2} e m_{s_2} que são consistentes com cada valor de M_L e M_S são chamados de **microestados**.
- Como todos os valores de M_L na tabela são iguais a zero, todos eles correspondem a $L = 0$.
- Como o maior valor de M_S é igual a 1, o valor de S correspondente é 1.
- Os valores de M_S para $S = 1$ são $M_S = -1, 0, 1$.
- Assim, existe um estado 3S que contém um microestado para cada coluna da tabela.

- O conjunto de valores possíveis de m_{ℓ_1} , m_{s_1} , m_{ℓ_2} e m_{s_2} que são consistentes com cada valor de M_L e M_S são chamados de **microestados**.
- Como todos os valores de M_L na tabela são iguais a zero, todos eles correspondem a $L = 0$.
- Como o maior valor de M_S é igual a 1, o valor de S correspondente é 1.
- Os valores de M_S para $S = 1$ são $M_S = -1, 0, 1$.
- Assim, existe um estado 3S que contém um microestado para cada coluna da tabela.
- O último microestado restante, com $M_L = 0$ e $M_S = 0$, corresponde a um estado com $L = 0$ e $S = 0$, 1S

- Esses resultados podem ser resumidos da seguinte maneira com os possíveis valores de M_J

$$L = 0, S = 1$$

$$M_L = 0, M_S = -1, 0, 1$$

$$M_J = M_L + M_S = -1, 0, 1$$

$$L = 0, S = 0$$

$$M_L = 0, M_S = 0$$

$$M_J = M_L + M_S = 0$$

- Esses resultados podem ser resumidos da seguinte maneira com os possíveis valores de M_J

$$L = 0, S = 1$$

$$M_L = 0, M_S = -1, 0, 1$$

$$M_J = M_L + M_S = -1, 0, 1$$

$$L = 0, S = 0$$

$$M_L = 0, M_S = 0$$

$$M_J = M_L + M_S = 0$$

- Assim, $J = 1$ para o estado 3S e $J = 0$ para o estado 1S .

- Esses resultados podem ser resumidos da seguinte maneira com os possíveis valores de M_J

$$\begin{array}{ll}
 L = 0, S = 1 & L = 0, S = 0 \\
 M_L = 0, M_S = -1, 0, 1 & M_L = 0, M_S = 0 \\
 M_J = M_L + M_S = -1, 0, 1 & M_J = M_L + M_S = 0
 \end{array}$$

- Assim, $J = 1$ para o estado 3S e $J = 0$ para o estado 1S .
- Logo, os termos espectroscópicos para a configuração $ns^1n's^1$ são

$$^3S_1 \quad \text{e} \quad ^1S_0$$

- Esses resultados podem ser resumidos da seguinte maneira com os possíveis valores de M_J

$$L = 0, S = 1$$

$$M_L = 0, M_S = -1, 0, 1$$

$$M_J = M_L + M_S = -1, 0, 1$$

$$L = 0, S = 0$$

$$M_L = 0, M_S = 0$$

$$M_J = M_L + M_S = 0$$

- Assim, $J = 1$ para o estado 3S e $J = 0$ para o estado 1S .
- Logo, os termos espectroscópicos para a configuração $ns^1n's^1$ são

$$^3S_1 \quad \text{e} \quad ^1S_0$$

- O estado 3S_1 é chamado de **triplete** S .

- Vamos considerar agora como exemplo um átomo de carbono, cuja configuração é $1s^2 2s^2 2p^2$.

- Vamos considerar agora como exemplo um átomo de carbono, cuja configuração é $1s^2 2s^2 2p^2$.
- Já vimos que precisamos considerar apenas os elétrons $2p^2$.

- Vamos considerar agora como exemplo um átomo de carbono, cuja configuração é $1s^2 2s^2 2p^2$.
- Já vimos que precisamos considerar apenas os elétrons $2p^2$.
- Para determinar o número de entradas na tabela que iremos construir, precisamos lembrar que temos 6 spin orbitais para acomodar 2 elétrons.

- Vamos considerar agora como exemplo um átomo de carbono, cuja configuração é $1s^2 2s^2 2p^2$.
- Já vimos que precisamos considerar apenas os elétrons $2p^2$.
- Para determinar o número de entradas na tabela que iremos construir, precisamos lembrar que temos 6 spin orbitais para acomodar 2 elétrons.
- O número de formas diferentes que temos será então

$$C_{6,2} = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

- Vamos considerar agora como exemplo um átomo de carbono, cuja configuração é $1s^2 2s^2 2p^2$.
- Já vimos que precisamos considerar apenas os elétrons $2p^2$.
- Para determinar o número de entradas na tabela que iremos construir, precisamos lembrar que temos 6 spin orbitais para acomodar 2 elétrons.
- O número de formas diferentes que temos será então

$$C_{6,2} = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

- De maneira geral, para acomodar N elétrons em G spin orbitais

$$C_{G,N} = \frac{G!}{N!(G-N)!}$$

- Exemplo: De quantas maneiras distintas 2 elétrons podem ocupar os orbitais nd ?

- Vamos agora determinar os 15 possíveis conjuntos de valores de m_{ℓ_1} , m_{s_1} , m_{ℓ_2} e m_{s_2} para uma configuração eletrônica np^2

- Vamos agora determinar os 15 possíveis conjuntos de valores de m_{ℓ_1} , m_{s_1} , m_{ℓ_2} e m_{s_2} para uma configuração eletrônica np^2
- Valores máximos de m_{ℓ_1} e m_{ℓ_2} : 1

- Vamos agora determinar os 15 possíveis conjuntos de valores de m_{ℓ_1} , m_{s_1} , m_{ℓ_2} e m_{s_2} para uma configuração eletrônica np^2
- Valores máximos de m_{ℓ_1} e m_{ℓ_2} : 1
- Valor máximo de M_L : 2

- Vamos agora determinar os 15 possíveis conjuntos de valores de m_{ℓ_1} , m_{s_1} , m_{ℓ_2} e m_{s_2} para uma configuração eletrônica np^2
- Valores máximos de m_{ℓ_1} e m_{ℓ_2} : 1
- Valor máximo de M_L : 2
- Valores possíveis de M_L : -2, -1, 0, 1, 2

- Valores máximos de m_{s_1} e m_{s_2} : $1/2$

- Valores máximos de m_{s_1} e m_{s_2} : $1/2$
- Valor máximo de M_S : 1

- Valores máximos de m_{s_1} e m_{s_2} : $1/2$
- Valor máximo de M_S : 1
- Valores possíveis de M_S : -1, 0, 1

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

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

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

$$L = 2 \text{ e } S = 0 (^1D)$$

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

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

$$L = 1 \text{ e } S = 1 \text{ } (^3P)$$

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

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

$$L = 0 \text{ e } S = 0 \ (^1S)$$

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

- Lembrando que $M_J = M_L + M_S$

- Lembrando que $M_J = M_L + M_S$
- Para o estado 1D , $M_S = 0$.

- Lembrando que $M_J = M_L + M_S$
- Para o estado 1D , $M_S = 0$.
- Assim, $M_J = -2, -1, 0, 1, 2$, o que implica em $J = 2$

- Lembrando que $M_J = M_L + M_S$
- Para o estado 1D , $M_S = 0$.
- Assim, $M_J = -2, -1, 0, 1, 2$, o que implica em $J = 2$
- Termo espectroscópico completo: 1D_2

- Lembrando que $M_J = M_L + M_S$
- Para o estado 1D , $M_S = 0$.
- Assim, $M_J = -2, -1, 0, 1, 2$, o que implica em $J = 2$
- Termo espectroscópico completo: 1D_2
- Degenerescência $= 2J + 1 = 5$

- Para o estado 3P , $M_S = -1, 0, 1$.

- Para o estado 3P , $M_S = -1, 0, 1$.
- Assim, $M_J = -2, -1, 0, -1, 0, 0, 1, 1, 2$

- Para o estado 3P , $M_S = -1, 0, 1$.
- Assim, $M_J = -2, -1, 0, -1, 0, 0, 1, 1, 2$
- Isso implica em $J = 2$ para $M_J = -2, -1, 0, 1, 2$, $J = 1$ para $M_J = -1, 0, 1$ e $J = 0$ para $M_J = 0$

- Para o estado 3P , $M_S = -1, 0, 1$.
- Assim, $M_J = -2, -1, 0, -1, 0, 0, 1, 1, 2$
- Isso implica em $J = 2$ para $M_J = -2, -1, 0, 1, 2$, $J = 1$ para $M_J = -1, 0, 1$ e $J = 0$ para $M_J = 0$
- Termos espectroscópicos completos: 3P_0 , 3P_1 e 3P_2

- Para o estado $^1S, J = 0$

- Para o estado 1S , $J = 0$
- Termo espectroscópico completo: 1S_0

- Assim, os estados eletrônicos associados à configuração np^2 são

$$^1D_2, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2 \text{ e } ^1S_0$$

- Assim, os estados eletrônicos associados à configuração np^2 são

$$^1D_2, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2 \text{ e } ^1S_0$$

- As respectivas degenerescências são $2J + 1 = 5, 1, 3, 5, 1$.

- Assim, os estados eletrônicos associados à configuração np^2 são

$$^1D_2, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2 \text{ e } ^1S_0$$

- As respectivas degenerescências são $2J + 1 = 5, 1, 3, 5, 1$.
- Como vimos para caso dos átomos de um elétron, de maneira geral o valor de J varia de $L + S$ a $|L - S|$.

- Deduza os valores de J associados aos termos espectroscópicos 2S , 3D e 4F e determine os termos espectroscópicos completos.

- Cada estado representado por um termo espectroscópico corresponde a uma função de onda dada por um determinante de Slater que é autofunção de $\hat{L}^2$ e $\hat{S}^2$ e cada estado corresponde a uma certa energia.

- Cada estado representado por um termo espectroscópico corresponde a uma função de onda dada por um determinante de Slater que é autofunção de $\hat{L}^2$ e $\hat{S}^2$ e cada estado corresponde a uma certa energia.
- Embora seja possível calcular a energia associada a cada estado, na prática os diversos estados são ordenados de acordo com três regras empíricas formuladas pelo espectroscopista alemão Friederich Hund.

- Cada estado representado por um termo espectroscópico corresponde a uma função de onda dada por um determinante de Slater que é autofunção de $\hat{L}^2$ e $\hat{S}^2$ e cada estado corresponde a uma certa energia.
- Embora seja possível calcular a energia associada a cada estado, na prática os diversos estados são ordenados de acordo com três regras empíricas formuladas pelo espectroscopista alemão Friederich Hund.
- As regras de Hund são:
 1. O estado com o maior valor de S é o mais estável (tem a menor energia), e a estabilidade decresce com a diminuição de S .

- Cada estado representado por um termo espectroscópico corresponde a uma função de onda dada por um determinante de Slater que é autofunção de $\hat{L}^2$ e $\hat{S}^2$ e cada estado corresponde a uma certa energia.
- Embora seja possível calcular a energia associada a cada estado, na prática os diversos estados são ordenados de acordo com três regras empíricas formuladas pelo espectroscopista alemão Friederich Hund.
- As regras de Hund são:
 1. O estado com o maior valor de S é o mais estável (tem a menor energia), e a estabilidade decresce com a diminuição de S .
 2. Para estados com o mesmo valor de S , o estado com o maior valor de L é o mais estável.

- Cada estado representado por um termo espectroscópico corresponde a uma função de onda dada por um determinante de Slater que é autofunção de $\hat{L}^2$ e $\hat{S}^2$ e cada estado corresponde a uma certa energia.
- Embora seja possível calcular a energia associada a cada estado, na prática os diversos estados são ordenados de acordo com três regras empíricas formuladas pelo espectroscopista alemão Friederich Hund.
- As regras de Hund são:
 1. O estado com o maior valor de S é o mais estável (tem a menor energia), e a estabilidade decresce com a diminuição de S .
 2. Para estados com o mesmo valor de S , o estado com o maior valor de L é o mais estável.
 3. Se os estados têm o mesmo valor de L e S então, para um subnível que esteja mais que semi preenchido, o estado com o maior valor de J é o mais estável.

- Use as regras de Hund para deduzir o estado de menor energia de um estado excitado de um átomo de berílio cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^1 3s^1$ e o estado fundamental de um átomo de carbono.

- Quando vimos a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, vimos que a energia eletrônica dependia apenas do número quântico principal n .

- Quando vimos a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, vimos que a energia eletrônica dependia apenas do número quântico principal n .
- No entanto, vimos também que o acoplamento spin-órbita mostra que isso não totalmente verdade

- Quando vimos a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio, vimos que a energia eletrônica dependia apenas do número quântico principal n .
- No entanto, vimos também que o acoplamento spin-órbita mostra que isso não totalmente verdade

TABLE 8.5
The first few electronic states of atomic hydrogen.*

Electron configuration	Term symbol	Energy/cm ⁻¹
1s	1s ² S _{1/2}	0.00
2p	2p ² P _{1/2}	82 258.917
2s	2s ² S _{1/2}	82 258.942
2p	2p ² P _{3/2}	82 259.272
3p	3p ² P _{1/2}	97 492.198
3s	3s ² S _{1/2}	97 492.208
3p, 3d	3p ² P _{3/2} , 3d ² D _{3/2}	97 492.306
3d	3d ² D _{5/2}	97 492.342
4p	4p ² P _{1/2}	102 823.835
4s	4s ² S _{1/2}	102 823.839
4p, 4d	4p ² P _{3/2} , 4d ² D _{3/2}	102 823.881
4d, 4f	4d ² D _{5/2} , 4f ² F _{3/2}	102 823.896
4f	4f ² F _{5/2}	102 823.904

* From C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", Natl. Bur. Std. Circ. No. 467 (U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1949).

Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- Além dos termos usuais de energia cinética e eletrostática, no operador Hamiltoniano de um átomo multieletrônico existem também termos magnéticos e de spin.

- Além dos termos usuais de energia cinética e eletrostática, no operador Hamiltoniano de um átomo multieletrônico existem também termos magnéticos e de spin.
- O mais importante desses termos é o termo de interação spin-órbita, que representa a interação entre o momento magnético associado ao spin de um elétron com o campo magnético gerado pela corrente elétrica produzida pelo próprio movimento orbital do elétron.

- Além dos termos usuais de energia cinética e eletrostática, no operador Hamiltoniano de um átomo multieletrônico existem também termos magnéticos e de spin.
- O mais importante desses termos é o termo de interação spin-órbita, que representa a interação entre o momento magnético associado ao spin de um elétron com o campo magnético gerado pela corrente elétrica produzida pelo próprio movimento orbital do elétron.
- Existem outros termos que incluem interações spin-spin e órbita-órbita, mas são numericamente menos importantes.

- Assim, o operador Hamiltoniano para um átomo multieletrônico pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_j \frac{Z}{r_j} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_j \xi(r_j) \ell_j \cdot \mathbf{s}_j$$

em que ℓ_j e $\mathbf{s}_j$ são os momentos orbitais angulares e momentos angulares de spin, respectivamente, e $\xi(r_j)$ é uma função escalar de r .

- Quando vimos a série de Lyman para o espectro do átomo de hidrogênio, que representa as transições de estados com $n \geq 2$ para $n = 1$, vimos que a frequência das linhas dessa série podem ser calculadas por meio da seguinte equação

$$\tilde{\nu} = 109677,58 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \text{ cm}^{-1} \quad n = 2, 3, \dots$$

- Quando vimos a série de Lyman para o espectro do átomo de hidrogênio, que representa as transições de estados com $n \geq 2$ para $n = 1$, vimos que a frequência das linhas dessa série podem ser calculadas por meio da seguinte equação

$$\tilde{\nu} = 109677,58 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \text{ cm}^{-1} \quad n = 2, 3, \dots$$

- Se observarmos a tabela com os estados eletrônicos do átomo de hidrogênio, podemos ver que para $n = 2$ existem 3 estados. No entanto, apenas dois desses estados têm transições permitidas para o estado fundamental ($^2P \rightarrow ^2S$).

- Se olharmos com cuidado a série de Lyman do hidrogênio atômico veremos que as transições permitidas para o estado fundamental são

$$np\ ^2P_{1/2} \rightarrow 1s\ ^2S_{1/2}$$

ou

$$np\ ^2P_{3/2} \rightarrow 1s\ ^2S_{1/2}$$

- Nenhuma outra transição para o estado fundamental $1s\ ^2S_{1/2}$ é permitida.

- Se ignorarmos o acoplamento spin-órbita, a transição de $n = 2$ para $n = 1$ ocorre a uma frequência $\tilde{\nu} = 82258,19 \text{ cm}^{-1}$.

- Se ignorarmos o acoplamento spin-órbita, a transição de $n = 2$ para $n = 1$ ocorre a uma frequência $\tilde{\nu} = 82258,19 cm^{-1}$.
- No entanto, quando consideramos o acoplamento spin-órbita vemos que essa transição consiste de duas linhas proximamente espaçadas cujas frequências são $\tilde{\nu} = 82258,917 cm^{-1}$ e $\tilde{\nu} = 82259,272 cm^{-1}$.

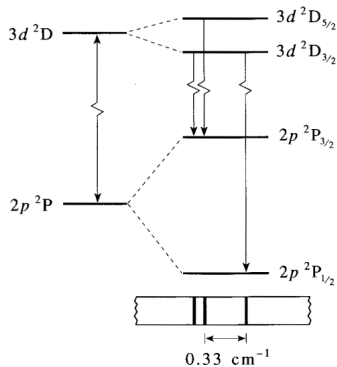
- Se ignorarmos o acoplamento spin-órbita, a transição de $n = 2$ para $n = 1$ ocorre a uma frequência $\tilde{\nu} = 82258,19 \text{ cm}^{-1}$.
- No entanto, quando consideramos o acoplamento spin-órbita vemos que essa transição consiste de duas linhas proximamente espaçadas cujas frequências são $\tilde{\nu} = 82258,917 \text{ cm}^{-1}$ e $\tilde{\nu} = 82259,272 \text{ cm}^{-1}$.
- Esse par linhas proximamente espaçadas é chamado de **dubleto**.

- Se ignorarmos o acoplamento spin-órbita, a transição de $n = 2$ para $n = 1$ ocorre a uma frequência $\tilde{\nu} = 82258,19 \text{ cm}^{-1}$.
- No entanto, quando consideramos o acoplamento spin-órbita vemos que essa transição consiste de duas linhas proximamente espaçadas cujas frequências são $\tilde{\nu} = 82258,917 \text{ cm}^{-1}$ e $\tilde{\nu} = 82259,272 \text{ cm}^{-1}$.
- Esse par linhas proximamente espaçadas é chamado de **dubleto**.
- Em alta resolução podemos detectar que a primeira linha da série de Lyman é um dubleto.

- Se ignorarmos o acoplamento spin-órbita, a transição de $n = 2$ para $n = 1$ ocorre a uma frequência $\tilde{\nu} = 82258,19 \text{ cm}^{-1}$.
- No entanto, quando consideramos o acoplamento spin-órbita vemos que essa transição consiste de duas linhas proximamente espaçadas cujas frequências são $\tilde{\nu} = 82258,917 \text{ cm}^{-1}$ e $\tilde{\nu} = 82259,272 \text{ cm}^{-1}$.
- Esse par linhas proximamente espaçadas é chamado de **dubleto**.
- Em alta resolução podemos detectar que a primeira linha da série de Lyman é um dubleto.
- A tabela com os estados eletrônicos do átomo de hidrogênio mostra que todas as linhas da série de Lyman são dubletos e a separação entre os dubletos diminui com o aumento de n .

- Se ignorarmos o acoplamento spin-órbita, a transição de $n = 2$ para $n = 1$ ocorre a uma frequência $\tilde{\nu} = 82258,19 \text{ cm}^{-1}$.
- No entanto, quando consideramos o acoplamento spin-órbita vemos que essa transição consiste de duas linhas proximamente espaçadas cujas frequências são $\tilde{\nu} = 82258,917 \text{ cm}^{-1}$ e $\tilde{\nu} = 82259,272 \text{ cm}^{-1}$.
- Esse par linhas proximamente espaçadas é chamado de **dubleto**.
- Em alta resolução podemos detectar que a primeira linha da série de Lyman é um dubleto.
- A tabela com os estados eletrônicos do átomo de hidrogênio mostra que todas as linhas da série de Lyman são dubletos e a separação entre os dubletos diminui com o aumento de n .
- Esse aumento na complexidade espectral causada pelo acoplamento spin-órbita é chamado de **estrutura fina**.

- Exemplo: Calcule as frequências das linhas na transição $3d^2D$ para $2p^2P$ no hidrogênio atômico.



Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- A tabela a seguir mostra os primeiros níveis de energia para o átomo de sódio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$)

TABLE 8.6

A reprint of a page from "Moore's tables", giving the energies (in cm^{-1}) of the first few states of atomic sodium.

Na I					Na I				
Config.	Desig.	<i>J</i>	Level	Interval	Config.	Desig.	<i>J</i>	Level	Interval
3s	3s 2S	$\frac{1}{2}$	0.000		5p	5p $^1P^o$	$\frac{1}{2}$	56040.87	2.52
3p	3p $^2P^o$	$\frac{1}{2}$	16956.183	17.1063			$1\frac{1}{2}$	56048.79	
		$1\frac{1}{2}$	16973.379		6s	6s 2S	$\frac{1}{2}$	36372.647	-0.0230
4s	4s 2S	$\frac{1}{2}$	25739.86		5d	5d 1D	$2\frac{1}{2}$	37036.781	
3d	3d 1D	$2\frac{1}{2}$	20172.855	-0.0494			$1\frac{1}{2}$	37036.805	
		$1\frac{1}{2}$	20172.904		5f	5f $^1F^o$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\frac{1}{2} \\ 3\frac{1}{2} \end{array} \right\}$	57057.6	
4p	4p $^1P^o$	$\frac{1}{2}$	30266.88	5.63	5g	5g 1G	$\left\{ \begin{array}{l} 3\frac{1}{2} \\ 4\frac{1}{2} \end{array} \right\}$	37060.2	1.25
		$1\frac{1}{2}$	30272.51		6p	6p $^1P^o$	$\frac{1}{2}$	37296.51	
5s	5s 2S	$\frac{1}{2}$	33200.606				$1\frac{1}{2}$	37297.78	
4d	4d 1D	$2\frac{1}{2}$	34548.754	-0.0346	7s	7s 2S	$\frac{1}{2}$	38012.074	
		$1\frac{1}{2}$	34548.780		6d	6d 1D	$2\frac{1}{2}$	38387.287	-0.0124
4f	4f $^1F^o$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\frac{1}{2} \\ 3\frac{1}{2} \end{array} \right\}$	34588.6				$1\frac{1}{2}$	38387.300	

*The last 14 members are not included because page proof had been prepared when the data were received.

From C. E. Moore, "Atomic Energy Levels," Natl. Bur. Std. U.S. Circ. No. 467 (U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1949).

Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- A figura a seguir é um diagrama de níveis de energia do átomo de sódio mostrando as transições eletrônicas permitidas.

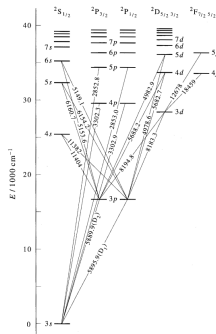


FIGURE 8.4
Energy-level diagram of atomic sodium, showing some of the allowed electronic transitions.
The numbers on the lines are the wavelengths (measured in air) in angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)
of the transitions.

Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- Exemplo: calcule os comprimentos de onda das duas linhas do dubleto associado à transição $3p\ ^2P \rightarrow 3s\ ^2S$ no átomo de sódio e compare seus resultados os da figura contendo as transições do sódio.

- A figura a seguir é um diagrama de níveis de energia do átomo de hélio em uma resolução na qual os desdobramentos spin-órbita não são significantes.

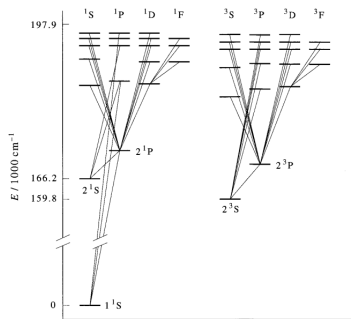


FIGURE 8.5
The energy-level diagram of helium, showing the two separate sets of singlet and triplet states.

Fonte: Physical Chemistry - A molecular approach - Donald A. McQuarrie e John D. Simon

- Podemos ver na figura que dois conjuntos separados de transições, uma entre estados singleto e outra entre estados tripleto.

- Podemos ver na figura que dois conjuntos separados de transições, uma entre estados singleto e outra entre estados tripleto.
- As transições entre estados de conjuntos diferentes não ocorrem porque são proibidas pela regra de seleção $\Delta S = 0$.

- Podemos ver na figura que dois conjuntos separados de transições, uma entre estados singleto e outra entre estados tripleto.
- As transições entre estados de conjuntos diferentes não ocorrem porque são proibidas pela regra de seleção $\Delta S = 0$.
- O espectro observado para o hélio consiste de dois conjuntos de linhas que se sobrepõem.

- Podemos ver na figura que dois conjuntos separados de transições, uma entre estados singleto e outra entre estados tripleto.
- As transições entre estados de conjuntos diferentes não ocorrem porque são proibidas pela regra de seleção $\Delta S = 0$.
- O espectro observado para o hélio consiste de dois conjuntos de linhas que se sobrepõem.
- As regras de seleção vistas aqui são úteis apenas quando o acoplamento spin-órbita é pequeno, como é o caso de átomos com números atômicos baixos.

- Podemos ver na figura que dois conjuntos separados de transições, uma entre estados singleto e outra entre estados tripleto.
- As transições entre estados de conjuntos diferentes não ocorrem porque são proibidas pela regra de seleção $\Delta S = 0$.
- O espectro observado para o hélio consiste de dois conjuntos de linhas que se sobrepõem.
- As regras de seleção vistas aqui são úteis apenas quando o acoplamento spin-órbita é pequeno, como é o caso de átomos com números atômicos baixos.
- À medida que cresce o número atômico as regras de seleção falham.

- Podemos ver na figura que dois conjuntos separados de transições, uma entre estados singleto e outra entre estados tripleto.
- As transições entre estados de conjuntos diferentes não ocorrem porque são proibidas pela regra de seleção $\Delta S = 0$.
- O espectro observado para o hélio consiste de dois conjuntos de linhas que se sobrepõem.
- As regras de seleção vistas aqui são úteis apenas quando o acoplamento spin-órbita é pequeno, como é o caso de átomos com números atômicos baixos.
- À medida que cresce o número atômico as regras de seleção falham.
- No espectro do átomo de mercúrio são observadas transições entre estados singleto e tripleto.