

Notação Espectroscópica para Configurações Eletrônicas em Átomos. Modelo de Partícula Independente. Podemos obter uma quantidade expressiva importante de informações sobre estados atômicos de sistemas que contém muitos elétrons, assumindo, em uma primeira aproximação, que cada elétron se move independentemente dos demais, imerso simultaneamente no campo gerado pelo núcleo atômico e no campo efetivo médio gerado pelos demais elétrons. As demais interações, não consideradas nesta aproximação, serão tratadas de maneira separada mais adiante, como veremos. Esta suposição é conhecida como *modelo de partícula independente*. Neste modelo, os números quânticos n , ℓ , m_ℓ e m_s , são usados para descrever o estado físico de cada um dos elétrons do sistema.

Assim, dado um valor de n , os valores inteiros que ℓ pode assumir são:

$$\ell = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, n - 1 .$$

Os valores de ℓ correspondentes caracterizam distintos estados físicos, relacionados a este número quântico, de acordo com o seguinte esquema:

Valores de $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

Símbolos: s, p, d, f, g, h, ...

ℓ	0	1	2	3	4	5	...
Símbolos	s	p	d	f	g	h	...

A convenção para especificação do número de elétrons em uma órbita particular, definida pelos números quânticos (n, ℓ) , é a de usar o símbolo n seguido pelo símbolo acima especificado para o valor correspondente de ℓ , e o número de elétrons aparecendo então como um superescrito. Várias órbitas são então seqüencialmente escritas, uma após a outra, definindo-se assim uma configuração eletrônica. Como um exemplo, apresentamos a configuração dos 5 elétrons que compõem o estado fundamental do Bóro: $1s^2 2s^2 2p^1$.

Elétrons com idênticos valores de n ocupam, este é o jargão, a mesma *camada eletrônica*. As várias camadas são designadas por letras maiúsculas, de acordo com o seguinte esquema:

n	1	2	3	4	5	6	...
Camadas	K	L	M	N			...

No interior de cada uma das camadas, diferentes valores de ℓ são possíveis, cada valor de ℓ definindo cada sub-camada (que se torna assim equivalente à uma órbita). Por

LISTA TEMÁTICA E DE PROBLEMAS No. 6 - Átomos Multi-Eletrônicos. Átomos de Muitos Elétrons e a Tabela Periódica Atômica. Notação Espectroscópica para Configurações Eletrônicas em Átomos. Tabela Periódica e o Modelo de Camadas Atômico. Notação Espectroscópica para Estados Atômicos. Estados Excitados Atômicos e o Acoplamento LS. Efeito ZEEMAN Anômalo.

exemplo, na configuração acima citada no caso do Boro, a configuração $1s^2 2s^2 2p^1$, mostra que há 2 elétrons na subcamada s, e um elétron na subcamada p da camada $L=1$.

Tabela Periódica e o Modelo Atômico de Camadas. A configuração do estado de menor energia ou, equivalentemente, do estado fundamental de átomos de muitos elétrons, obedece o Princípio de Exclusão de Pauli. O Princípio de Exclusão de Pauli estabelece que dois elétrons não podem ocupar simultaneamente o mesmo estado físico, ou seja, que dois elétrons não podem ter idênticos valores dos números quânticos n , ℓ , m_ℓ e m_s . Desta forma, o número de combinações dos números quânticos m_ℓ e m_s de uma dada subcamada caracterizada pelos números quânticos n e ℓ estabelece o número máximo de elétrons na correspondente subcamada. Para cada valor de ℓ há, como vimos $2\ell+1$ valores de m_ℓ e para cada valor de ℓ e m_ℓ há dois valores de m_s . Assim, o valor máximo de elétrons que podem ocupar uma dada subcamada sem violar o Princípio de Exclusão de Pauli é dado por $2 \times (2\ell+1)$ ou seja:

ℓ	0	1	2	3	...
Subcamada	s	p	d	f	...
Número máximo de elétrons	2	6	10	14	...

Camada	Nível	Número Máximo de Elétrons	Número Total de Elétrons
P	6p	6	86
	5d	10	
	4f	14	
	6s	2	
O	5p	6	54
	4d	10	
	5s	2	
N	4p	6	36
	3d	10	
	4s	2	
M	3p	6	18
	3s	2	
L	2p	6	10
	2s	2	
K	1s	2	2

Figura 1

A figura 1 mostra um ordenamento típico de níveis de energia atômicos. A figura também mostra as energias relativas dos elétrons em um particular átomo. Os gaps que aparecem na figura representam composições típicas de gases nobres (ou inertes) que são gases

LISTA TEMÁTICA E DE PROBLEMAS No. 6 - Átomos Multi-Eletrônicos. Átomos de Muitos Elétrons e a Tabela Periódica Atômica. Notação Espectroscópica para Configurações Eletrônicas em Átomos. Tabela Periódica e o Modelo de Camadas Atômico. Notação Espectroscópica para Estados Atômicos. Estados Excitados Atômicos e o Acoplamento LS. Efeito ZEEMAN Anômalo.

quimicamente inativos e difíceis de sofrerem ionização. Estas composições correspondem a $Z = 2, 10, 18, 36, 54, 86$. Com exceção do He, que corresponde a $Z = 2$, os gaps correspondem ao preenchimento completo de uma subcamada p.

Notação Espectroscópica para Estados Atômicos

Cada estado de um átomo é caracterizado pelos números quânticos L , S e J , relacionados respectivamente ao momentum angular orbital total \mathbf{L} , ao momentum angular total de spin \mathbf{S} e ao momentum angular total \mathbf{J} . O valor particular de L de um estado atômico é designado, em notação espectroscópica, por uma letra maiúscula, de acordo com o seguinte esquema:

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

Os níveis atômicos são especificados por meio do símbolo de L , com o valor $2S + 1$ como superescrito e o símbolo de J como subscrito. Como exemplo, consideremos o estado $L = 1$, $S = \frac{1}{2}$ e $J = \frac{1}{2}$. Usando esta simbologia, este estado corresponde a:

$$2P^{1/2}$$

Estados Atômicos Excitados e o Acoplamento LS A análise matemática dos estados atômicos de muitos elétrons envolve, além da conhecida interação Coulombiana entre os elétrons e o núcleo, interações Coulombianas residuais entre os elétrons individuais, interações entre os momenta angulares orbitais com os spins dos elétrons e ainda interações envolvendo os spins dos diferentes elétrons. Para os átomos leves e de massas medianas, o método desenvolvido por Henry Norris Russel e Frederick Saunders em 1925, chamado de esquema de acoplamento LS, fornece um método para compreensão dos estados atômicos observados. Neste método, o vetor momentum angular orbital \mathbf{L} , representa a soma de todos os momenta angulares orbitais dos elétrons individuais:

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i \quad (1)$$

Similarmente, o vetor momentum angular de spin atômico é representado pela soma vetorial de todos os momenta angulares de spin dos elétrons individuais:

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i \quad (2)$$

O momentum angular total do átomo é dado então pela soma vetorial

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{L}_i + \sum_i \mathbf{S}_i \quad (3)$$

As magnitudes dos vetores $[\mathbf{LSJ}]$ são quantizadas de acordo com as expressões

$$|\mathbf{L}|^2 = L(L+1)\hbar^2 \quad ; \quad |\mathbf{S}|^2 = S(S+1)\hbar^2 \quad ; \quad |\mathbf{J}|^2 = J(J+1)\hbar^2 \quad (4)$$

onde, como dissemos, cada estado de um átomo é caracterizado então pelos números quânticos L , S e J . As componentes dos vetores $[\mathbf{LSJ}]$ no eixo de quantização z são quantizadas de acordo com

$$L_z = M_L \hbar \quad ; \quad S_z = M_S \hbar \quad ; \quad J_z = M_J \hbar \quad (5)$$

Estas componentes são relacionadas com as componentes correspondentes de cada elétron individual na forma

$$M_L = \sum_i (M_{\ell})_i \quad ; \quad M_S = \sum_i (M_s)_i \quad ; \quad M_J = M_L + M_S = \sum_i (M_{\ell})_i + \sum_i (M_s)_i \quad (6)$$

tal que

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L \quad (7)$$

$$M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S \quad (8)$$

$$M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J \quad (9)$$

É possível excitar um átomo, como sabemos, em níveis de energia acima do estado fundamental. Ao retornar ao estado fundamental o átomo vai emitir radiação espectral que corresponde a variações destes números quânticos.

Problemas

1. Mostre que sob efeito do acoplamento L.S, o número quântico momentum angular total tem os valores $J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$.
2. Encontre o número máximo de elétrons que podem ocupar uma subcamada d. Solução: 10.
3. Mostre que o número máximo de elétrons que podem ocupar uma camada especificada pelo número quântico n , é $2n^2$.
4. Mostre que para átomos cujas subcamadas estão preenchidas, seu estado de mais baixa energia é o estado 1S_0 .

LISTA TEMÁTICA E DE PROBLEMAS No. 6 - Átomos Multi-Eletrônicos. Átomos de Muitos Elétrons e a Tabela Periódica Atômica. Notação Espectroscópica para Configurações Eletrônicas em Átomos. Tabela Periódica e o Modelo de Camadas Atômico. Notação Espectroscópica para Estados Atômicos. Estados Excitados Atômicos e o Acoplamento LS. Efeito ZEEMAN Anômalo.

5. Calcule $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ para o estado 3F_2 . Solução: $-4\hbar^2$.
6. Determine as transições energéticas possíveis de um estado 3F para um estado 3D no caso de haver uma interação $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ presente no sistema atômico.
7. Assumindo que o átomo de ${}^3\text{Li}$ pode ser tratado como um átomo hidrogenóide, determine a energia de ionização do elétron que ocupa o estado $2s$. Solução: $3,4\text{eV}$.
8. A energia de ionização do He, medida experimentalmente, é $24,6\text{eV}$. Suponha que a energia de interação entre os dois elétrons do átomo de He é devida à diferença entre suas energias de ligação, --- assumindo que cada elétron se move independentemente do outro em uma órbita de Bohr ---, e a energia de ionização. Determine a energia de interação. Solução: $29,72\text{eV}$.
9. Calcule a separação média dos elétrons no problema anterior.
10. Determine a configuração eletrônica dos primeiros cinco gases nobres: He ($Z = 2$), Ne ($Z = 10$), Ar ($Z = 18$), Kr ($Z = 36$), Xe ($Z = 54$).
11. Metais alcalinos tem um elétron a mais do que um gas nobre. Determine as configurações eletrônicas dos primeiros quatro metais alcalinos, Li ($Z = 3$), Na ($Z = 11$), K ($Z = 19$), Rb ($Z = 37$).
12. Membros da família dos halógenos tem um elétron a menos do que os gases nobres. Encontre a configuração eletrônica dos primeiros três halógenos, F ($Z = 9$), Cl ($Z = 17$), Br ($Z = 35$).
13. Sabendo que $\boldsymbol{\mu}_L = - (e/2m)\mathbf{L}$ e que $\boldsymbol{\mu}_S = - 2(e/2m)\mathbf{S}$, mostre, em um diagrama vetorial, que $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S$ e \mathbf{J} não são paralelos.