



Termos Espectroscópicos Acoplamento LS



Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Acoplamento LS (Russell-Saunders)

28/09/2024

Acoplamento *LS*
(Russell-Sauders)

Acoplamento LS

A interação entre os vetores momento angular de spin de um elétron (s) e o seu próprio momento angular orbital (ℓ) é chamado de **acoplamento spin-órbita**.

No caso do **acoplamento LS** , as interações eletrostáticas (interações de Coulomb) entre os elétrons são muito mais fortes do que o acoplamento spin-órbita.

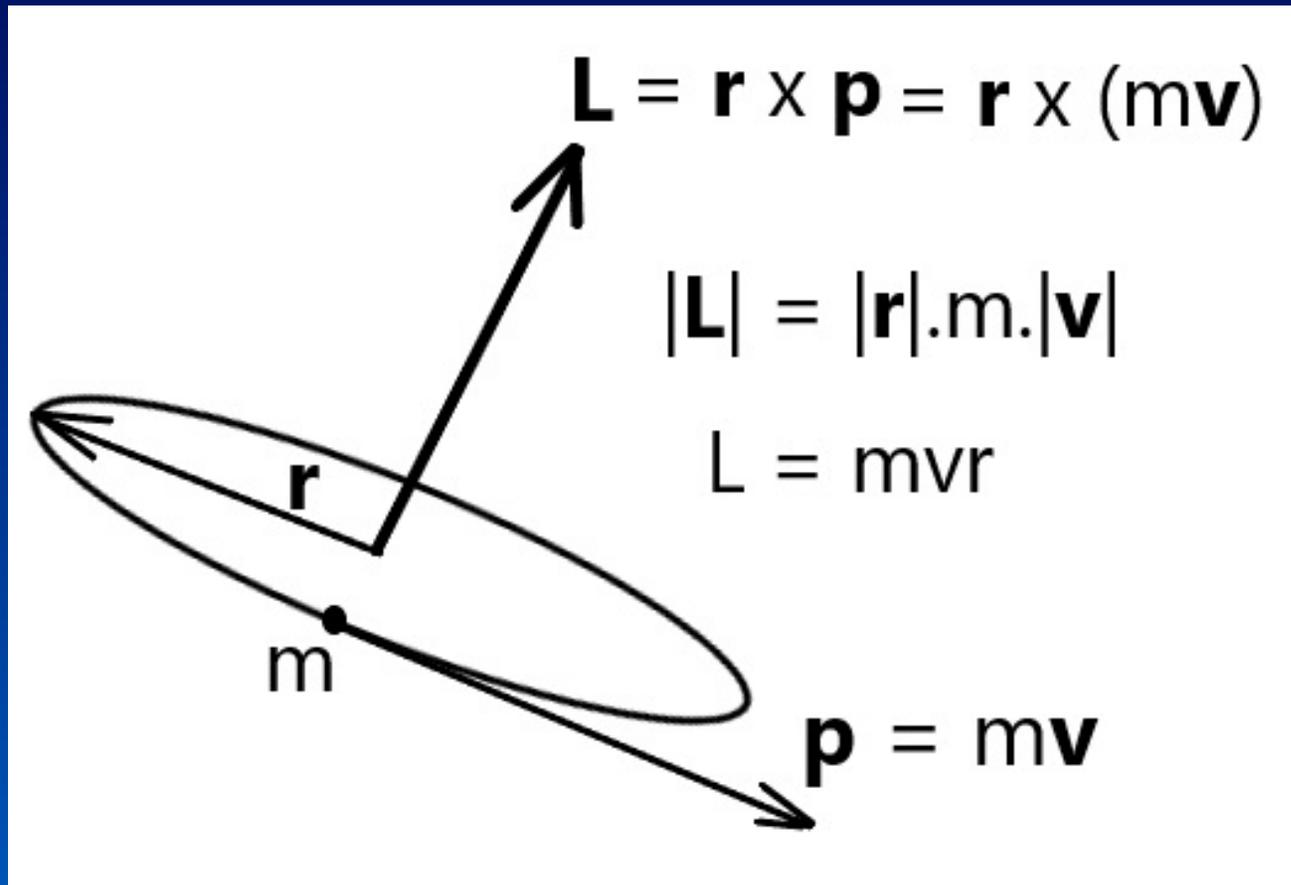
O acoplamento LS é mais adequado para os elementos mais leves.

Acoplamento LS

O acoplamento LS considera

- momento angular orbital
- momento angular de spin
- momento angular total

Momento angular



Momento angular na mecânica quântica

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}$$

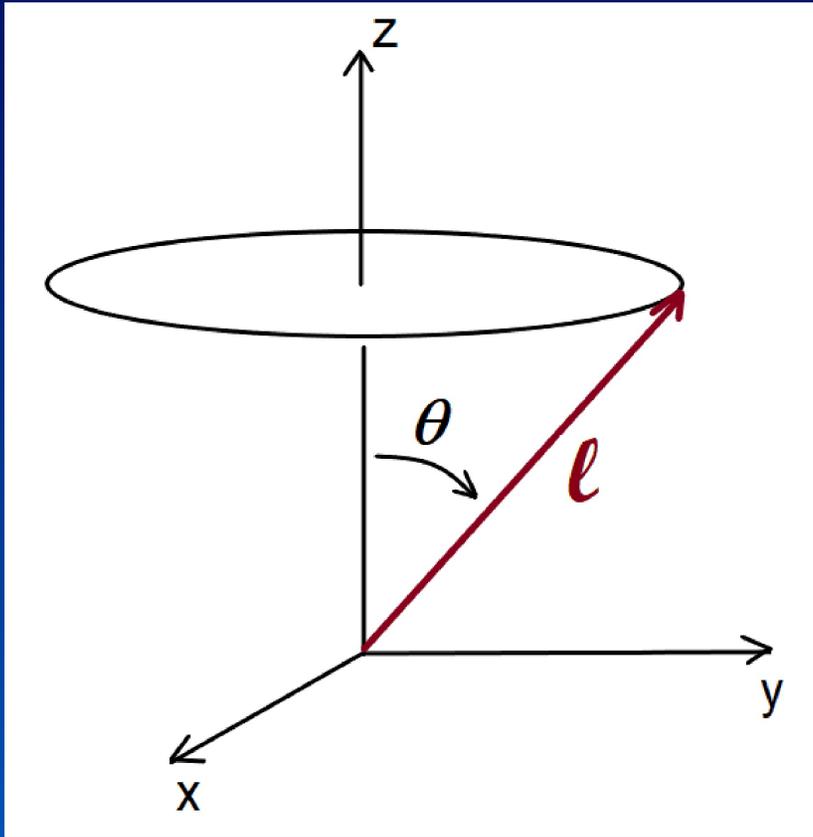
$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$|\vec{j}| = \sqrt{j(j+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi}$$

Momento angular



$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}\right)$$

Acoplamento LS

Números quânticos

- momento angular orbital do átomo, L
- momento angular de spin do átomo, S
- momento angular total do átomo, J

Acoplamento LS

$$2S+1 L_J$$

multiplicidade de spin = $2S+1$

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 ...
ℓ (para os elétrons)	s	p	d	f	g	h	i	k	l	m	n	o ...
L (para o átomo)	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O...

Note que não se usa “j” e nem “J”

Acoplamento LS

$$2S+1 L_J$$

Cada termo espectroscópico corresponde a um nível de energia do átomo.

Termos *LS* para o carbono



DATA ——— **INFORMATION** ———

LINES **LEVELS** **List of SPECTRA** **GROUND STATES & Ionization ENERGIES** **Bibliography** **Help**

NIST
National Institute of
Standards and Technology
Physical Meas. Laboratory

NIST Atomic Spectra Database Levels Data

C I 435 Levels Found
Z = 6, C isoelectronic sequence

Example of how to reference these results:
Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2021). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.9), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2022, October 15]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F> [BibTex Citation](#) (new window)

Some data for neutral and singly-charged ions are available in the [Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data](#)

Primary data source [Query NIST Bibliographic Database for C I](#) (new window)
[Haris & Kramida 2017](#) [Literature on C I Energy Levels](#)

Termos LS para o carbono

Configuration	Term	J	g	Level (cm^{-1})
$2s^2 2p^2$	3P	0	1	0.0000000
		1	3	16.4167130
		2	5	43.4134567
$2s^2 2p^2$	1D	2	5	10 192.657
$2s^2 2p^2$	1S	0	1	21 648.030
$2s 2p^3$	$^5S^\circ$	2	5	33 735.121
$2s^2 2p 3s$	$^3P^\circ$	0	1	60 333.4476
		1	3	60 352.6584
		2	5	60 393.1693
$2s^2 2p 3s$	$^1P^\circ$	1	3	61 981.83211
$2s 2p^3$	$^3D^\circ$	3	7	64 086.96961
		1	3	64 089.8990
		2	5	64 090.99351

Termos LS para o carbono

Configuration	Term	J	g	Level (cm^{-1})
$2s^2 2p^2$	3P	0	1	0.0000000
		1	3	16.4167130
		2	5	43.4134567
$2s^2 2p^2$	1D	2	5	10 192.657
$2s^2 2p^2$	1S	0	1	21 648.030
$2s 2p^3$	$^5S^o$	2	5	33 735.121

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Método de Douglas e McDaniel

1. Construção dos microestados
2. Somando os valores de m_l para obter os valores de M_L
3. Calculando todos os valores possíveis de M_S pelas somas dos valores de Σm_s
4. Construção da Tabela de Contabilidade
5. Extraindo os termos espectroscópicos

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Construindo os microestados

$m_l = 1$	$m_l = 0$ p_z	$m_l = -1$	$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
x x			2	0
	x x		0	0
		x x	-2	0
x	x		1	1, 0, 0, -1
x		x	0	1, 0, 0, -1
	x	x	-1	1, 0, 0, -1

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Calculando todos os valores possíveis de M_S pelo somatório Σm_s

\uparrow	\uparrow	$1/2 + 1/2 = 1$
\uparrow	\downarrow	$1/2 - 1/2 = 0$
\downarrow	\uparrow	$-1/2 + 1/2 = 0$
\downarrow	\downarrow	$-1/2 - 1/2 = -1$

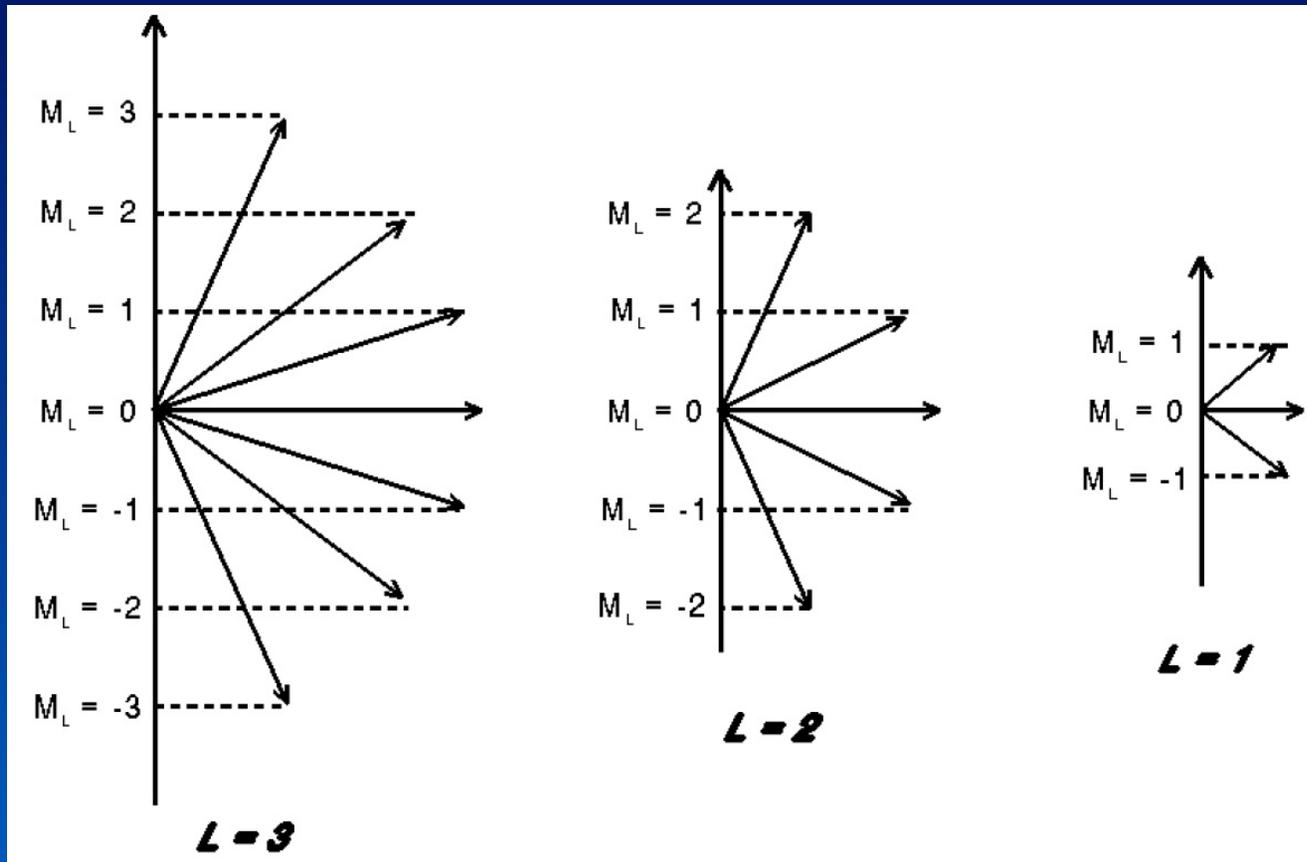
Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Tabela de Contabilidade Contando os microestados

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 2$		1	
$M_L = 1$	1	2	1
$M_L = 0$	1	3	1
$M_L = -1$	1	2	1
$M_L = -2$		1	

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Modelo vetorial do átomo



Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

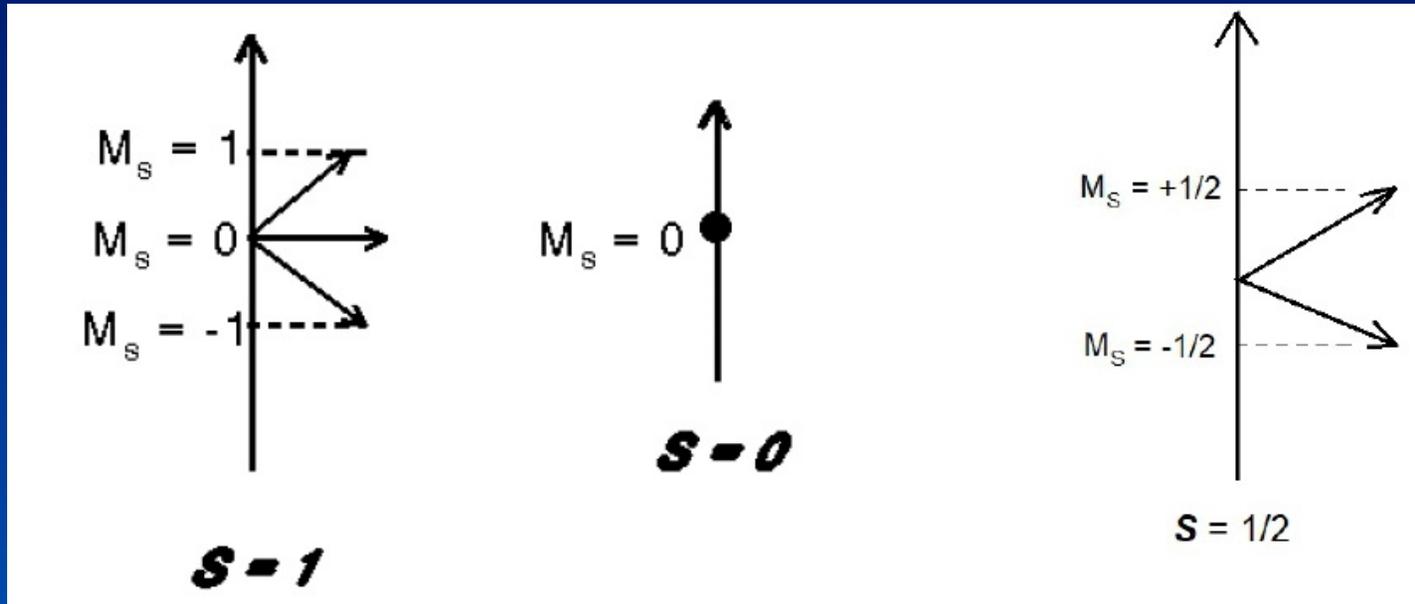
Extraindo os termos espectroscópicos

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 2$		1	
$M_L = 1$	1	2	1
$M_L = 0$	1	3	1
$M_L = -1$	1	2	1
$M_L = -2$		1	

Na coluna $M_S = 0$ vemos que M_L vai de 2 a -2, indicando que $L = 2$, o que corresponde a um termo **D**

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Modelo vetorial do átomo



Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Extraindo os termos espectroscópicos

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 2$		1	
$M_L = 1$	1	2	1
$M_L = 0$	1	3	1
$M_L = -1$	1	2	1
$M_L = -2$		1	

Para $L = 2$, somente a coluna $M_S = 0$ é usada, indicando que $S = 0$ e que a multiplicidade de spin ($2S + 1$) é igual a 1, um estado singlete, indicado pelo termo 1D

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Obtendo os valores de J

Os valores do momento angular total, J , são dados por

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

Como $L = 2$ e $S = 0$, o único valor de J is 2, levando ao termo espectroscópico



Termos LS para o carbono

Configuration	Term	J	g	Level (cm^{-1})
$2s^2 2p^2$	3P	0	1	0.0000000
		1	3	16.4167130
		2	5	43.4134567
$2s^2 2p^2$	1D	2	5	10 192.657
$2s^2 2p^2$	1S	0	1	21 648.030
$2s 2p^3$	$^5S^o$	2	5	33 735.121

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

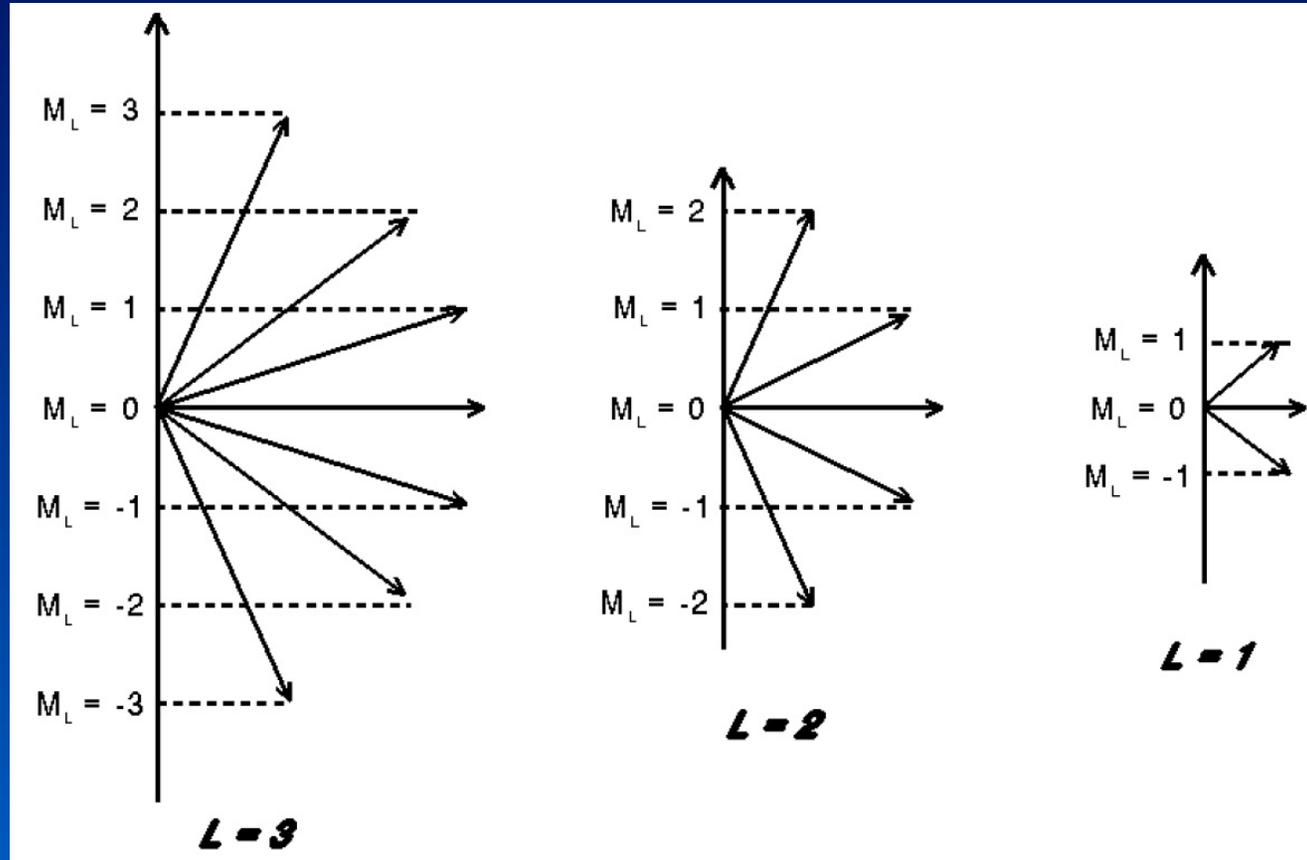
Removendo a contribuição do termo 1D_2 da coluna central, obtemos

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 2$			
$M_L = 1$	1	1	1
$M_L = 0$	1	2	1
$M_L = -1$	1	1	1
$M_L = -2$			

Todas as linhas ocupadas vão de $M_L = 1$ até $M_L = -1$, indicando um valor de $L = 1$, que corresponde ao símbolo **P**

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Modelo vetorial do átomo



Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Extraindo os termos espectroscópicos

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 2$			
$M_L = 1$	1	1	1
$M_L = 0$	1	2	1
$M_L = -1$	1	1	1
$M_L = -2$			

Todas as colunas, $M_S = 1$ até $M_S = -1$, estão sendo utilizadas, indicando um valor de $S = 1$, e uma multiplicidade de spin $2S + 1 = 3$, um tripleto, o que leva ao termo 3P

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Obtendo os valores de J

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

Como $L = 1$ e $S = 1$, os valores de J são 2, 1 e 0, resultando no termo



Termos LS para o carbono

Configuration	Term	J	g	Level (cm^{-1})
$2s^2 2p^2$	3P	0	1	0.0000000
		1	3	16.4167130
		2	5	43.4134567
$2s^2 2p^2$	1D	2	5	10 192.657
$2s^2 2p^2$	1S	0	1	21 648.030
$2s 2p^3$	$^5S^o$	2	5	33 735.121

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

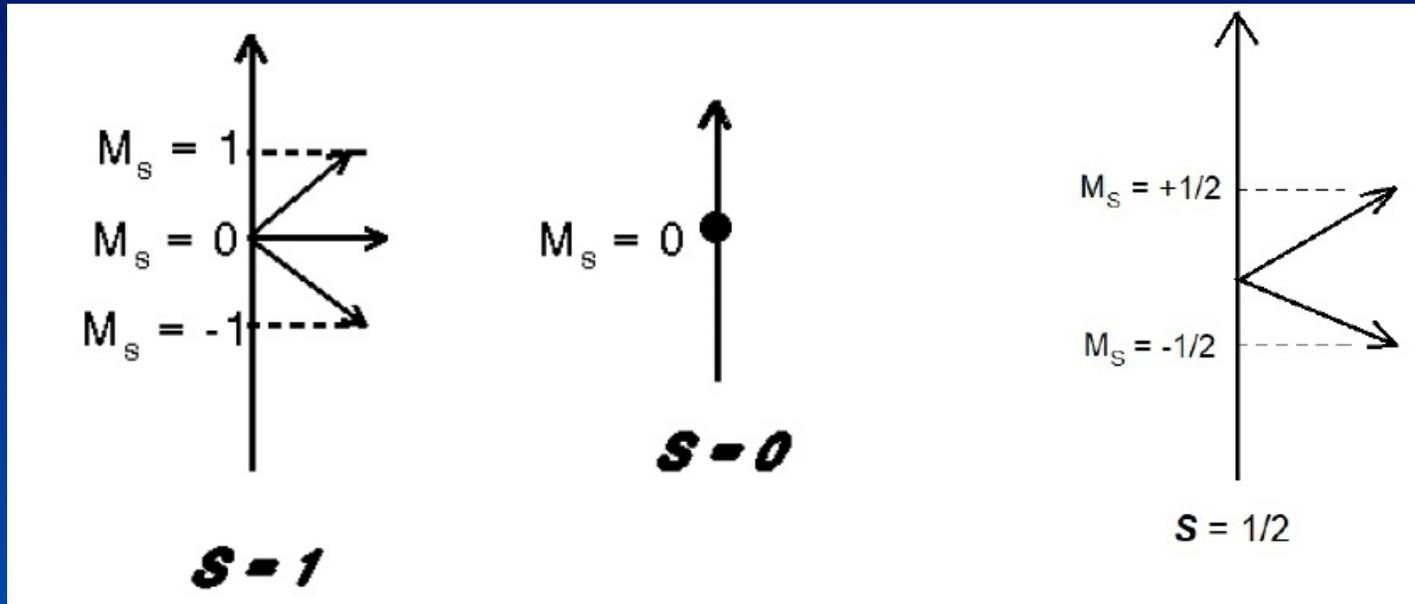
Extraindo os termos espectroscópicos

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 2$			
$M_L = 1$			
$M_L = 0$		1	
$M_L = -1$			
$M_L = -2$			

Como a única linha utilizada tem o valor $M_L = 0$, isto indica que $L = 0$, o que corresponde ao símbolo **S**

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Modelo vetorial do átomo



Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Extraindo os termos espectroscópicos

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 2$			
$M_L = 1$			
$M_L = 0$		1	
$M_L = -1$			
$M_L = -2$			

Como a única coluna usada tem o valor $M_S = 0$, temos que $S = 0$ e a multiplicidade de spin é dada por $2S + 1 = 1$, um estado singlete, fornecendo o termo 1S

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Obtendo os valores de J

O momento angular total, J , pode ter vários valores na faixa

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

Como $L = 0$ e $S = 0$, o único valor de J é 0, chegando-se ao termo espectroscópico



Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Colecionando todos os termos



Termos LS para o carbono

Configuration	Term	J	g	Level (cm^{-1})
$2s^2 2p^2$	3P	0	1	0.0000000
		1	3	16.4167130
		2	5	43.4134567
$2s^2 2p^2$	1D	2	5	10 192.657
$2s^2 2p^2$	1S	0	1	21 648.030
$2s 2p^3$	$^5S^o$	2	5	33 735.121

Acoplamento *LS*

Regras de Hund

- As regras de Hund são regras empíricas que são válidas somente para indicar o termo de menor energia.
- As regras de Hund são aplicadas somente uma vez para determinar o termo de menor energia, e não podem ser aplicadas novamente para os termos de energia maior.

Acoplamento LS

Regras de Hund

1) O termo de menor energia é aquele com a maior multiplicidade de spin.

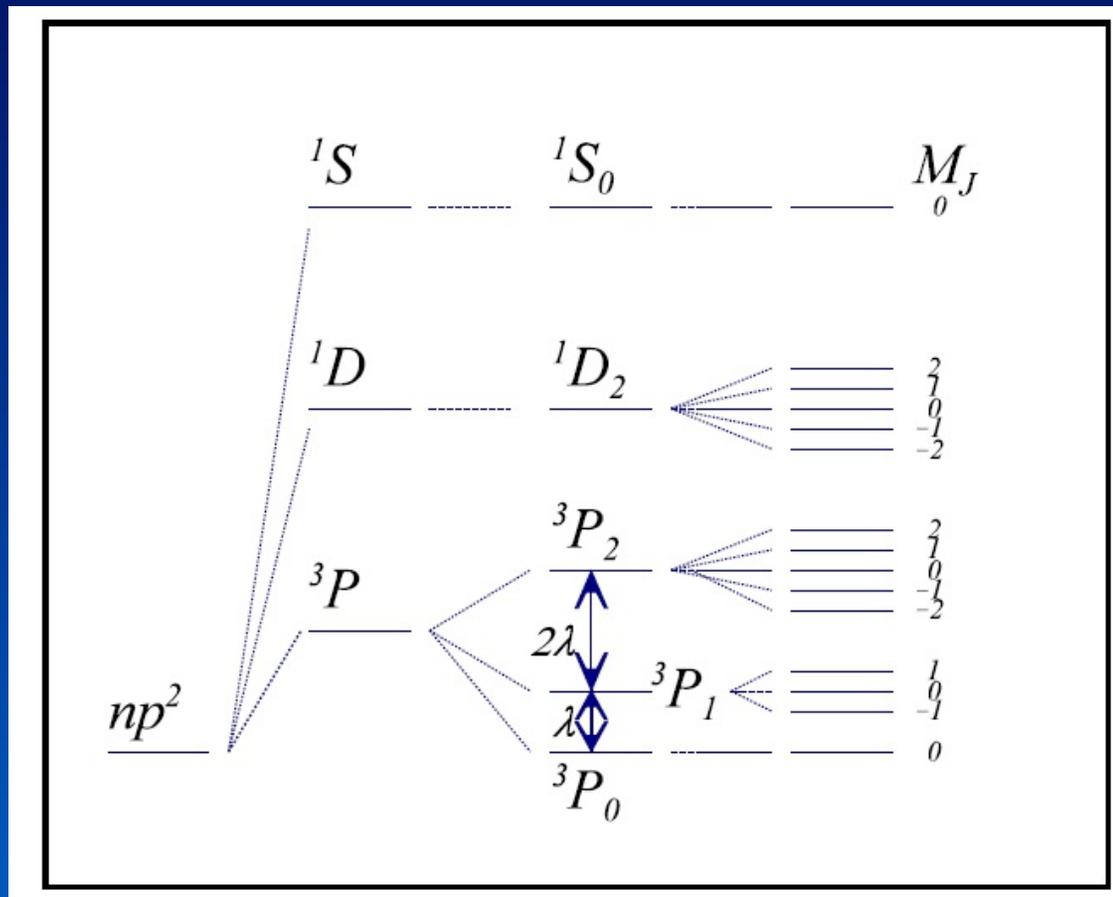
2) Para as configurações eletrônicas menos do que semicheia, o termo de menor energia é aquele que tem o menor valor de J .

- Como resultado, para a configuração p^2 , o termo de menor energia é 3P_0

- A sequência de energia dos outros termos não pode ser obtida pelas Regras de Hund.

Acoplamento LS - configuração eletrônica p^2

Níveis de energia para uma configuração eletrônica p^2

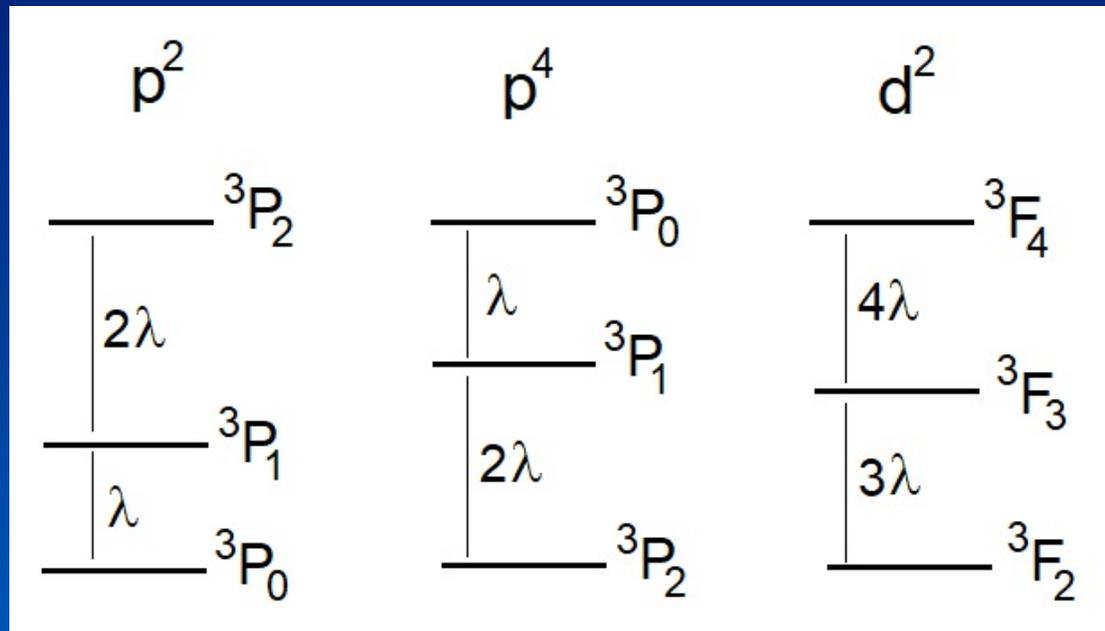


Termos LS para o carbono

Configuration	Term	J	g	Level (cm^{-1})
$2s^2 2p^2$	3P	0	1	0.0000000
		1	3	16.4167130
		2	5	43.4134567
$2s^2 2p^2$	1D	2	5	10 192.657
$2s^2 2p^2$	1S	0	1	21 648.030
$2s 2p^3$	$^5S^{\circ}$	2	5	33 735.121

Regra do intervalo de Landé

A separação entre os diferentes níveis de energia de um multipletto é proporcional ao maior valor de J .



Termos LS para o carbono

Configuration	Term	J	g	Level (cm ⁻¹)
$2s^2 2p^2$	3P	0	1	0.0000000
		1	3	16.4167130
		2	5	43.4134567
$2s^2 2p^2$	1D	2	5	10 192.657
$2s^2 2p^2$	1S	0	1	21 648.030
$2s 2p^3$	$^5S^\circ$	2	5	33 735.121
$2s^2 2p 3s$	$^3P^\circ$	0	1	60 333.4476
		1	3	60 352.6584
		2	5	60 393.1693
$2s^2 2p 3s$	$^1P^\circ$	1	3	61 981.83211
$2s 2p^3$	$^3D^\circ$	3	7	64 086.96961
		1	3	64 089.8990
		2	5	64 091.8990

Intervalo de Landé

$$16,416 = \lambda$$

$$16,416 \times 2 = 32,832 = 2\lambda$$

$$43,413 - 16,416 = 26,997 = 2\lambda$$

$$26,997 / 2 = 13,498 = \lambda$$

Acoplamento LS - configuração eletrônica d^2

$m_l = 2$	$m_l = 1$	$m_l = 0$	$m_l = -1$	$m_l = -2$	$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
x x					4	0
	x x				2	0
		x x			0	0
			x x		-2	0
				x x	-4	0
x	x				3	1,0,0,-1
x		x			2	1,0,0,-1
x			x		1	1,0,0,-1
x				x	0	1,0,0,-1
	x	x			1	1,0,0,-1
	x		x		0	1,0,0,-1
	x			x	-1	1,0,0,-1
		x	x		-1	1,0,0,-1
		x		x	-2	1,0,0,-1
			x	x	-3	1,0,0,-1

Construindo
OS
microestados

Acoplamento LS - configuração eletrônica d^2

Tabela de Contabilidade Contando os microestados

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 4$		1	
$M_L = 3$	1	2	1
$M_L = 2$	1	3	1
$M_L = 1$	2	4	2
$M_L = 0$	2	5	2
$M_L = -1$	2	4	2
$M_L = -2$	1	3	1
$M_L = -3$	1	2	1
$M_L = -4$		1	

Na coluna $M_S = 0$, vemos que M_L vai de 4 a -4, indicando que $L = 4$, o que corresponde a um termo **G**

Acoplamento LS

$$2S+1 L_J$$

multiplicidade de spin = $2S+1$

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 ...
ℓ (para os elétrons)	s	p	d	f	g	h	i	k	l	m	n	o ...
L (para o átomo)	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N	O...

Note que não se usa “j” e nem “J”

Acoplamento LS - configuração eletrônica d^2

Extraindo os termos espectroscópicos

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 4$		1	
$M_L = 3$	1	2	1
$M_L = 2$	1	3	1
$M_L = 1$	2	4	2
$M_L = 0$	2	5	2
$M_L = -1$	2	4	2
$M_L = -2$	1	3	1
$M_L = -3$	1	2	1
$M_L = -4$		1	

Para $L = 4$, somente a coluna $M_S = 0$ é usada. Isto indica que $S = 0$ e a multiplicidade de spin $2S + 1 = 1$, um estado singleto, indicado pelo termo espectroscópico 1G

Acoplamento LS - configuração eletrônica d^2

Obtendo os valores de J

O momento angular total, J , pode ter vários valores na faixa

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

Como $L = 4$ e $S = 0$, o único valor de J é 4 e o termo espectroscópico resultante é



Acoplamento LS - configuração eletrônica d^2

Removendo a contribuição do termo 1G_4 da coluna central

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 4$			
$M_L = 3$	1	1	1
$M_L = 2$	1	2	1
$M_L = 1$	2	3	2
$M_L = 0$	2	4	2
$M_L = -1$	2	3	2
$M_L = -2$	1	2	1
$M_L = -3$	1	1	1
$M_L = -4$			

Todas as linhas vão de $M_L = 3$ até $M_L = -3$, indicando $L = 3$, o que corresponde ao símbolo **F**

Acoplamento LS - configuração eletrônica d^2

Extraindo os termos espectroscópicos

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 4$			
$M_L = 3$	1	1	1
$M_L = 2$	1	2	1
$M_L = 1$	2	3	2
$M_L = 0$	2	4	2
$M_L = -1$	2	3	2
$M_L = -2$	1	2	1
$M_L = -3$	1	1	1
$M_L = -4$			

Todas as colunas vão de $M_S = 1$ até $M_S = -1$, indicando um valor de $S = 1$ e uma multiplicidade de spin $2S + 1 = 3$, um estado tripleto, levando a um termo espectroscópico 3F

Acoplamento LS - configuração eletrônica d^2

Obtendo os valores de J

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

Como $L = 3$ e $S = 1$, os valores de J são 4, 3 e 2, resultando no termo espectroscópico



Acoplamento LS - configuração eletrônica d^2

Removendo a contribuição do termo ${}^3F_{4,3,2}$ de todas colunas

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 4$			
$M_L = 3$			
$M_L = 2$		1	
$M_L = 1$	1	2	1
$M_L = 0$	1	3	1
$M_L = -1$	1	2	1
$M_L = -2$		1	
$M_L = -3$			
$M_L = -4$			

Esta é a mesma Tabela de Contabilidade obtida para a configuração eletrônica p^2 , que tem os termos 1D_2 , ${}^3P_{2,1,0}$ e 1S_0 .

Acoplamento LS - configuração eletrônica d^2

Colecionando todos os termos



Acoplamento LS

Regras de Hund

1) O termo de menor energia é aquele com a maior multiplicidade de spin.

2) Para as configurações eletrônicas menos do que semicabeça, o termo de menor energia é aquele que tem o menor valor de J .

3) Quando há mais de um termo com a maior multiplicidade de spin, o termo de menor energia será o que tiver o maior valor de L .

- Assim, o termo de menor energia é 3F_2

Acoplamento LS - configuração d^2 - Ti

Configuration	Term	J	g	Level (cm^{-1})
$3d^24s^2$	a^3F	2	5	0.000
		3	7	170.1328
		4	9	386.874
$3d^3(4F)4s$	a^5F	1	3	6 556.833
		2	5	6 598.765
		3	7	6 661.006
		4	9	6 742.756
		5	11	6 842.962
$3d^24s^2$	a^1D	2	5	7 255.355
$3d^24s^2$	a^3P	0	1	8 436.618
		1	3	8 492.422
		2	5	8 602.3441
$3d^3(4F)4s$	b^3F	2	5	11 531.761
		3	7	11 639.8109
		4	9	11 776.812
$3d^24s^2$	a^1G	4	9	12 118.393

1G_4 $^3F_{4,3,2}$ 1D_2 $^3P_{2,1,0}$ 1S_0

Acoplamento LS - configuração d^2 - Ti

$3d^24s^2$	a^3F	2	5	0.000
		3	7	170.1328
		4	9	386.874
$3d^3(^4F)4s$	a^5F	1	3	6 556.833
		2	5	6 598.765
		3	7	6 661.006
		4	9	6 742.756
		5	11	6 842.962
$3d^24s^2$	a^1D	2	5	7 255.355
$3d^24s^2$	a^3P	0	1	8 436.618
		1	3	8 492.422
		2	5	8 602.3441
$3d^3(^4F)4s$	b^3F	2	5	11 531.761
		3	7	11 639.8109
		4	9	11 776.812
$3d^24s^2$	a^1G	4	9	12 118.393



Quando ocorrem termos com a mesma designação:

- a, b, c, d, etc., indicam termos de paridade par, em ordem de energia.
- z, y, x, w, etc. são usados para paridade ímpar, sendo “z” o de menor energia.

Acoplamento LS

s^1	${}^2S_{1/2}$
s^2	1S_0
p^1, p^5	${}^2P_{3/2,1/2}^{\circ}$
p^2, p^4	${}^3P_{2,1,0} \quad {}^1D_2 \quad {}^1S_0$
p^3	${}^4S_{3/2}^{\circ} \quad {}^2D_{5/2,3/2}^{\circ} \quad {}^2P_{3/2,1/2}^{\circ}$
p^6	1S_0
d^1, d^9	${}^2D_{5/2,3/2}$
d^2, d^8	${}^3F_{4,3,2} \quad {}^3P_{2,1,0} \quad {}^1G_4 \quad {}^1D_2 \quad {}^1S_0$
d^3, d^7	${}^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2} \quad {}^4P_{5/2,3/2,1/2} \quad {}^2H_{11/2,9/2} \quad {}^2G_{9/2,7/2} \quad {}^2F_{7/2,5/2} \quad {}^2D(2)_{5/2,3/2} \quad {}^2P_{3/2,1/2}$
d^4, d^6	${}^5D_{4,3,2,1,0} \quad {}^3H_{6,5,4} \quad {}^3G_{5,4,3} \quad {}^3F(2)_{4,3,2} \quad {}^3D_{3,2,1} \quad {}^3P(2)_{2,1,0} \quad {}^1I_6 \quad {}^1G(2)_4 \quad {}^1F_3 \quad {}^1D(2)_2$ ${}^1S(2)_0$
d^5	${}^6S_{5/2} \quad {}^4G_{11/2,9/2,7/2,5/2} \quad {}^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2} \quad {}^4D_{7/2,5/2,3/2,1/2} \quad {}^4P_{5/2,3/2,1/2} \quad {}^2I_{13/2,11/2}$ ${}^2H_{11/2,9/2} \quad {}^2G(2)_{9/2,7/2} \quad {}^2F(2)_{7/2,5/2} \quad {}^2D(3)_{5/2,3/2} \quad {}^2P_{3/2,1/2} \quad {}^2S_{1/2}$
d^{10}	1S_0

Acoplamento LS

f^1, f^{13}	${}^2F^0$
f^2, f^{12}	${}^3H \ {}^3F \ {}^3P \ {}^1I \ {}^1G \ {}^1D \ {}^1S$
f^3, f^{11}	${}^4I^0 \ {}^4G^0 \ {}^4F^0 \ {}^4D^0 \ {}^4S^0 \ {}^2L^0 \ {}^2K^0 \ {}^2I^0 \ {}^2H^0(2) \ {}^2G^0(2) \ {}^2F^0(2) \ {}^2D^0(2) \ {}^2P^0$
f^4, f^{10}	${}^5I \ {}^5G \ {}^5F \ {}^5D \ {}^5S \ {}^3M \ {}^3L \ {}^3K(2) \ {}^3I(2) \ {}^3H(4) \ {}^3G(3) \ {}^3F(4) \ {}^3D(2) \ {}^3P(3)$ ${}^1N \ {}^1L(2) \ {}^1K \ {}^1I(3) \ {}^1H(2) \ {}^1G(4) \ {}^1F \ {}^1D(4) \ {}^1S(2)$
f^5, f^9	${}^6H^0 \ {}^6F^0 \ {}^6P^0 \ {}^4M^0 \ {}^4L^0 \ {}^4K^0(2) \ {}^4I^0(3) \ {}^4H^0(3) \ {}^4G^0(4) \ {}^4F^0(4) \ {}^4D^0(3)$ ${}^4P^0(2) \ {}^4S^0 \ {}^2O^0 \ {}^2N^0 \ {}^2M^0(2) \ {}^2L^0(3) \ {}^2K^0(5) \ {}^2I^0(5) \ {}^2H^0(7) \ {}^2G^0(6)$ ${}^2F^0(7) \ {}^2D^0(5) \ {}^2P^0(4)$
f^6, f^8	${}^7F \ {}^5L \ {}^5K \ {}^5I(2) \ {}^5H(2) \ {}^5G(3) \ {}^5F(2) \ {}^5D(3) \ {}^5P \ {}^5S \ {}^3O \ {}^3N \ {}^3M(3) \ {}^3L(3)$ ${}^3K(6) \ {}^3I(6) \ {}^3H(9) \ {}^3G(7) \ {}^3F(9) \ {}^3D(5) \ {}^3P(6) \ {}^1Q \ {}^1N(2) \ {}^1M(2) \ {}^1L(4)$ ${}^1K(3) \ {}^1I(7) \ {}^1H(4) \ {}^1G(8) \ {}^1F(4) \ {}^1D(6) \ {}^1P \ {}^1S(4)$
f^7	${}^8S^0 \ {}^6I^0 \ {}^6H^0 \ {}^6G^0 \ {}^6F^0 \ {}^6D^0 \ {}^6P^0 \ {}^4N^0 \ {}^4M^0 \ {}^4L^0(3) \ {}^4K^0(3) \ {}^4I^0(5) \ {}^4H^0(5)$ ${}^4G^0(7) \ {}^4F^0(5) \ {}^4D^0(6) \ {}^4P^0(2) \ {}^4S^0(2) \ {}^2Q^0 \ {}^2O^0 \ {}^2N^0(2) \ {}^2M^0(4) \ {}^2L^0(5)$ ${}^2K^0(7) \ {}^2I^0(9) \ {}^2H^0(9) \ {}^2G^0(10) \ {}^2F^0(10) \ {}^2D^0(7) \ {}^2P^0(5) \ {}^2S^0(2)$
f^{14}	1S_0

Acoplamento LS

Indicação de paridade

Nos casos em que a soma dos valores de ℓ para todos os elétrons for um número ímpar (*odd* em inglês), o termo espectroscópico é indicado por

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

Exemplos

$$\begin{aligned} p^1 &\Rightarrow {}^2P_{3/2,1/2}^{\circ} \\ p^3 &\Rightarrow {}^4S_{3/2}^{\circ} \quad {}^2D_{5/2,3/2}^{\circ} \quad {}^2P_{3/2,1/2}^{\circ} \\ f^1 &\Rightarrow {}^2F_{7/2,5/2}^{\circ} \end{aligned}$$

Acoplamento LS

Configurações com elétrons não equivalentes.
Caso s^1p^1 - construindo os microestados

orbital s	orbitais p				
$m_l = 0$	$m_l = 1$	$m_l = 0$ p_z	$m_l = -1$	$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
x	x			1	1, 0, 0, -1
x		x		0	1, 0, 0, -1
x			x	-1	1, 0, 0, -1

Acoplamento LS - configuração eletrônica s^1p^1

Tabela de Contabilidade Contando os microestados

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 1$	1	2	1
$M_L = 0$	1	2	1
$M_L = -1$	1	2	1

Em todas as colunas M_L vai de 1 to -1, indicando $L = 1$ e um termo **P**

Acoplamento LS - configuração eletrônica s^1p^1

Extraindo os termos espectroscópicos

	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 1$	1	2	1
$M_L = 0$	1	2	1
$M_L = -1$	1	2	1

Se considerarmos todas as colunas, M_S vai de 1 a -1, indicando um valor de S igual a 1 e $2S + 1 = 3$, o que corresponde a um estado tripleto e um termo 3P

Acoplamento LS - configuração eletrônica s^1p^1

Obtendo os valores de J

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

Como $L = 1$ e $S = 1$, os valores de J são 2, 1 e 0, resultando no termo espectroscópico



O símbolo de paridade indica que a soma de todos os valores de ℓ é um número ímpar.

$$(s + p; 0 + 1 = 1)$$

Acoplamento LS - configuração eletrônica s^1p^1

Removendo a contribuição do termo 3P de todas colunas

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

- Em todas as colunas, M_L vai de 1 to -1, indicando $L = 1$ e um termo **P**
- Na coluna central, $M_S = 0$, indicando $S = 0$, $2S+1 = 1$, um estado singleto, o que resulta em um termo **1P**

Acoplamento LS - configuração eletrônica s^1p^1

Obtendo os valores de J

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$

Como $L = 1$ e $S = 0$, o único valor de J é 1, resultando no termo



O símbolo de paridade indica que a soma de todos os valores de ℓ é um número ímpar.

$$(s + p; 0 + 1 = 1)$$

Acoplamento LS - configuração eletrônica s^1p^1

Colecionando todos os termos



Acoplamento LS - elétrons não equivalentes

$ns^1n's^1$	$^1S \ ^3S$
s^1p^1, s^1p^5	$^1P^o \ ^3P^o$
s^1d^1, s^1d^9	$^1D \ ^3D$
s^1f^1, s^1f^{13}	$^1F^o \ ^3F^o$
$np^1n'p^1, np^1n'p^5,$ $np^5n'p^5$	$^1S \ ^1P \ ^1D \ ^3S \ ^3P \ ^3D$
$p^1d^1, p^1d^9, p^5d^1, p^5d^9$	$^1P^o \ ^1D^o \ ^1F^o \ ^3P^o \ ^3D^o \ ^3F^o$
$p^1f^1, p^1f^{13}, p^5f^1, p^5f^{13}$	$^1D \ ^1F \ ^1G \ ^3D \ ^3F \ ^3G$

- Como os termos para $p^1 = p^5$ e $d^1 = d^9$, os termos para p^1d^1, p^1d^9, p^5d^1 e p^5d^9 são os mesmos.

$nd^1n'd^1, nd^9n'd^1,$ $nd^9n'd^9$	$^1S^1P^1D^1F^1G^3S^3P^3D^3F^3G$
$d^1f^1, d^1f^{13}, d^9f^1, d^9f^{13}$	$^1P^o^1D^o^1F^o^1G^o^1H^o^3P^o^3D^o^3F^o^3G^o^3H^o$
$nf^1n'f^1, nf^1n'f^{13}$	$^1S^1P^1D^1F^1G^1H^1I^3S^3P^3D^3F^3G^3H^3I$
$ns^1n's^1n''s^1$	$^2S(2)^4S$
$ns^1n's^1p^1, ns^1n's^1p^5$	$^2P^o(2)^4P^o$
$ns^1n's^1d^1, ns^1n's^1d^9$	$^2D(2)^4D$
$s^1np^1n'p^1, s^1np^1n'p^5,$ $s^1np^5n'p^5$	$^2S(2)^4S^2P(2)^4P^2D(2)^4D$
$s^1p^1d^1, s^1p^5d^1, s^1p^1d^9,$ $s^1p^5d^9$	$^2P^o(2)^4P^o^2D^o(2)^4D^o^2F^o(2)^4F^o$
$np^1n'p^1n''p^1,$ $np^1n'p^1n''p^5,$ $np^1n'p^5n''p^5,$ $np^5n'p^5n''p^5$	$^2S(2)^4S^2P(6)^4P(3)^2D(4)^4D(2)^2F(2)^4F$
$np^1n'p^1d^1, np^1n'p^5d^1,$ $np^1n'p^1d^9, np^1n'p^5d^9$	$^2S(2)^4S^2P(4)^4P(2)^2D(6)^4D(3)^2F(4)^4F(2)^2G(2)^4G$
s^1p^2	$^4P_{5/2,3/2,1/2}^2D_{5/2,3/2}^2P_{3/2,1/2}^3S_{1/2}$
s^1p^3	$^5S_2^o^3D_{3,2,1}^o^3P_{2,1,0}^o^3S_1^o^1D_2^o^1P_1^o$
s^1d^2, s^1d^8	$^4F^4P^2G^2F^2D^2P^2S$

Acoplamento LS - aplicação na determinação das configurações eletrônicas

- O estado fundamental do Cu, Ag e Au é um singlete. Determine a configuração eletrônica desses elementos.

Configurações eletrônicas possíveis do Cu:



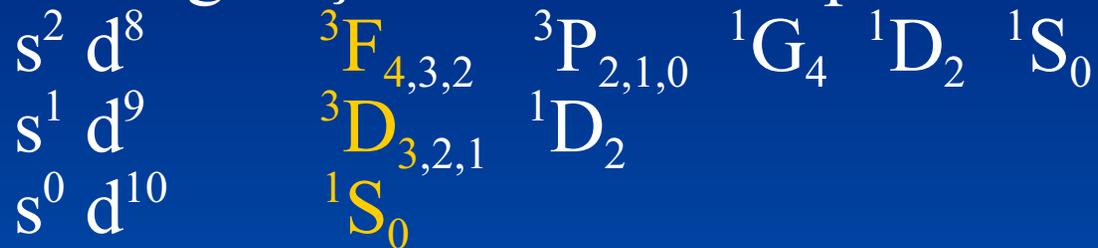
Como conclusão, a configuração eletrônica do Cu is $4s^1 3d^{10}$. Da mesma forma, as configurações eletrônicas para Ag e Au são $5s^1 4d^{10}$ e $6s^1 5d^{10}$, respectivamente.

LS coupling - application to determine the electronic configurations

- Termos do estado fundamental



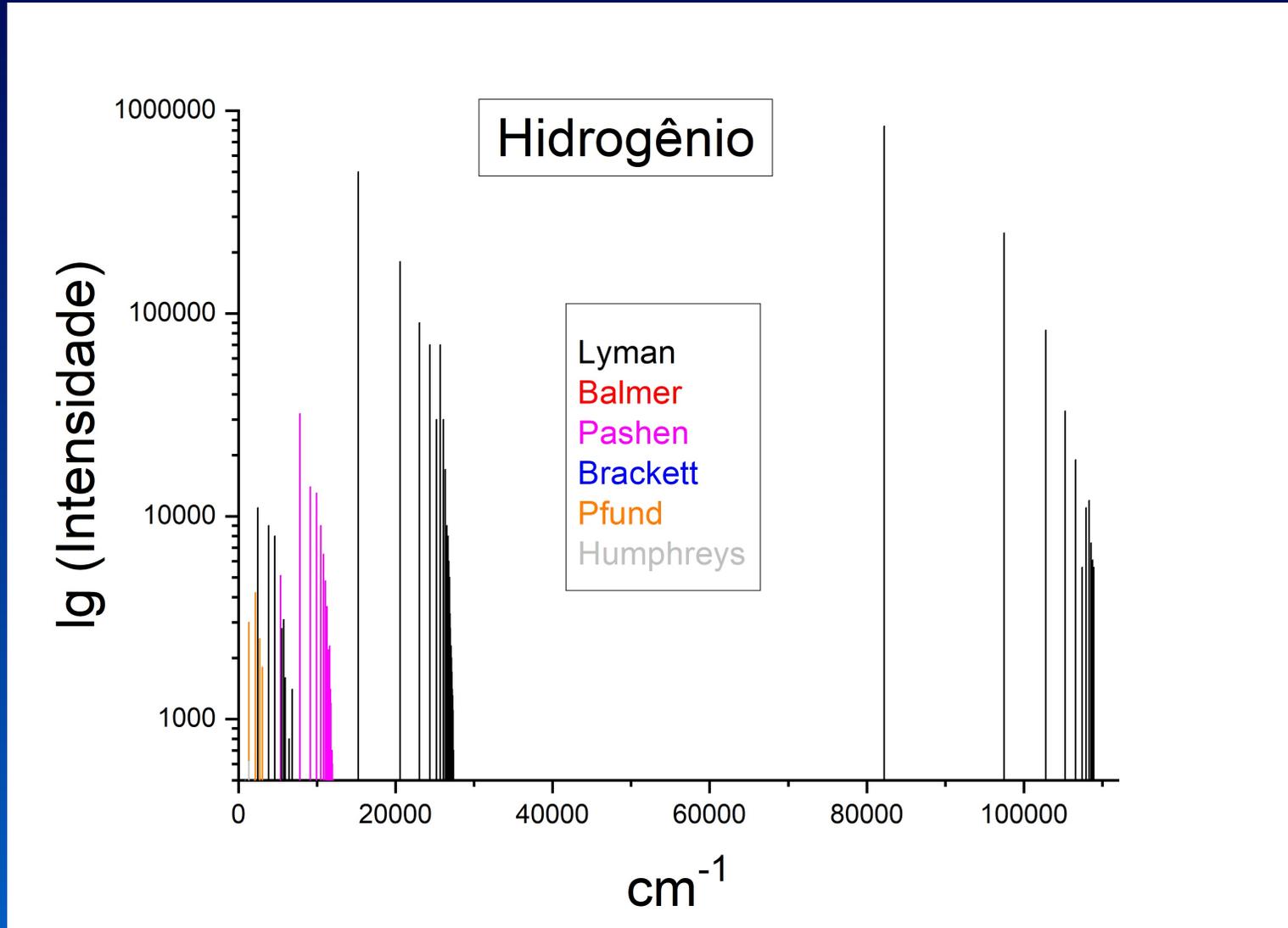
Configurações eletrônicas possíveis e seus termos



Como conclusão, as configurações eletrônicas são:



Acoplamento *LS* - rotulando transições eletrônicas



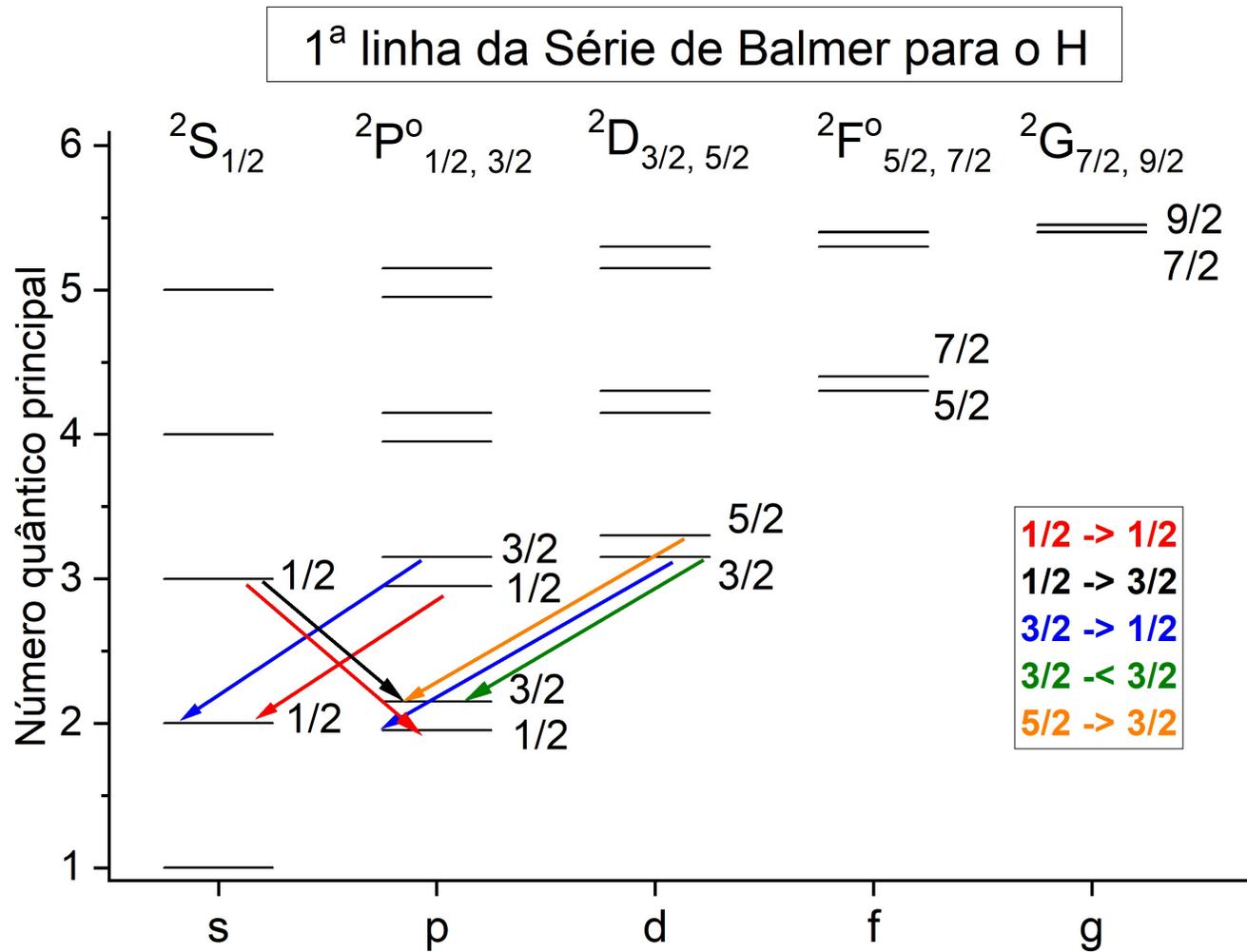
Acoplamento *LS* - rotulando transições eletrônicas

As diferentes séries de linhas do H foram descobertas por:

- Theodore Lyman, físico e espectroscopista americano, em 1906 a 1914
- Johann Balmer, matemático suíço, em 1885
- Friedrich Paschen, físico alemão, em 1908
- Frederick Sumner Brackett, físico e espectroscopista americano, em 1922
- August Herman Pfund físico, espectroscopista e inventor americano, em 1924
- Curtis J. Humphreys, físico americano, em 1953

Regras de Seleção
Transições eletrônicas permitidas por dipolo elétrico
Previsão pela mecânica quântica

Acoplamento LS - rotulando transições eletrônicas



Regras de Seleção

Transições eletrônicas permitidas por dipolo elétrico

Acoplamento LS

$$T \leftrightarrow T^{\circ}$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (} 0 \leftrightarrow 0 \text{ proibido)}$$

Regras de Seleção

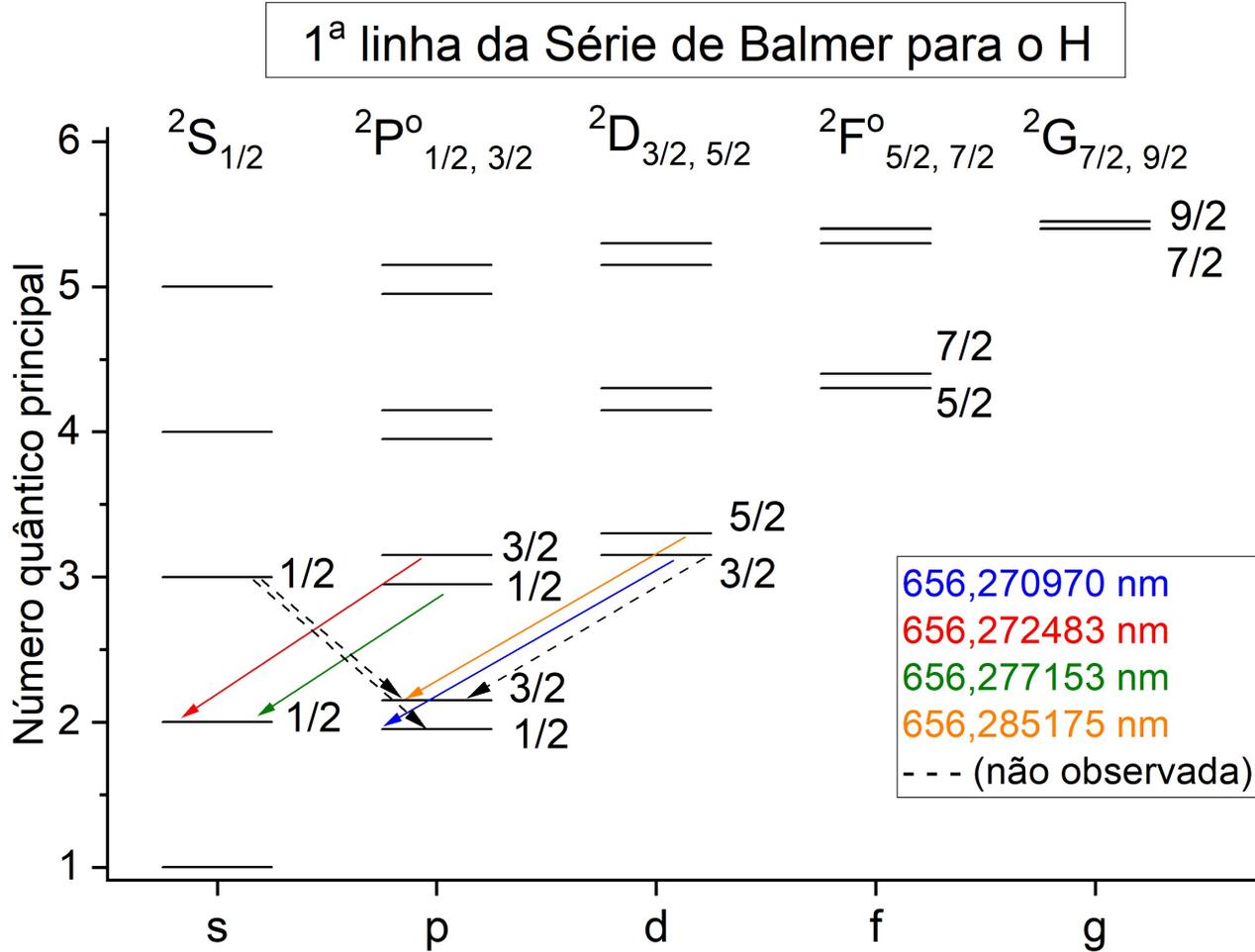
Transições eletrônicas permitidas por dipolo elétrico

Previsão pela eletrodinâmica quântica (QED)

- Kramida, A. A critical compilation of experimental data on spectral lines and energy levels of hydrogen, deuterium, and tritium. *At. Data Nucl. Data Tables* 96(6):589-644 (2010)

- Kramida, A.; Ralchenko, Yu.; Reader, J.; NIST ASD Team (2023), *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.11). [Online]
[https:// physics.nist.gov/asd](https://physics.nist.gov/asd). Acessado em 27/09/2024.

Acoplamento LS - rotulando transições eletrônicas



Regras de Seleção

Transições eletrônicas permitidas por dipolo elétrico

Acoplamento LS

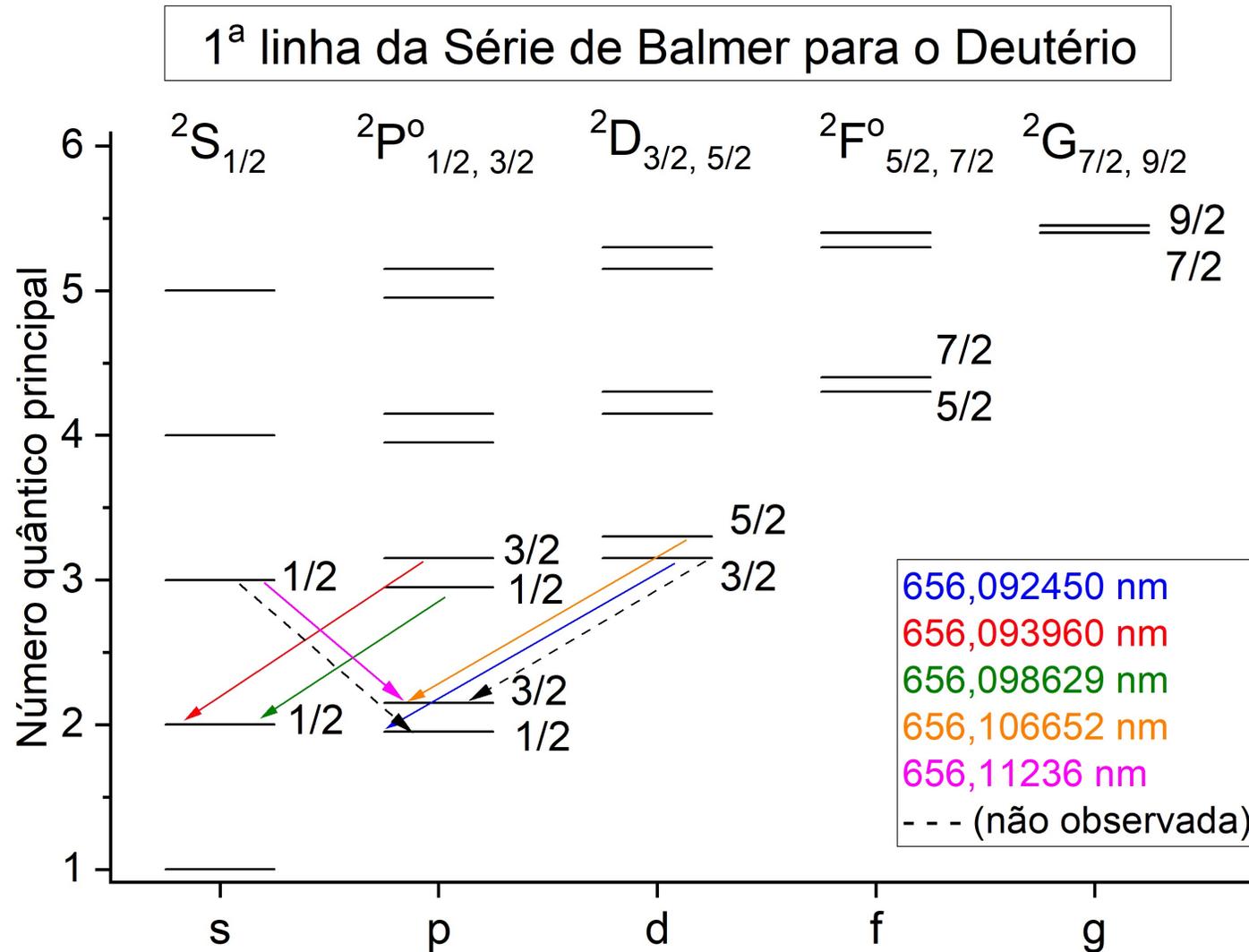
$$T \leftrightarrow T^{\circ}$$

$$\Delta S = 0$$

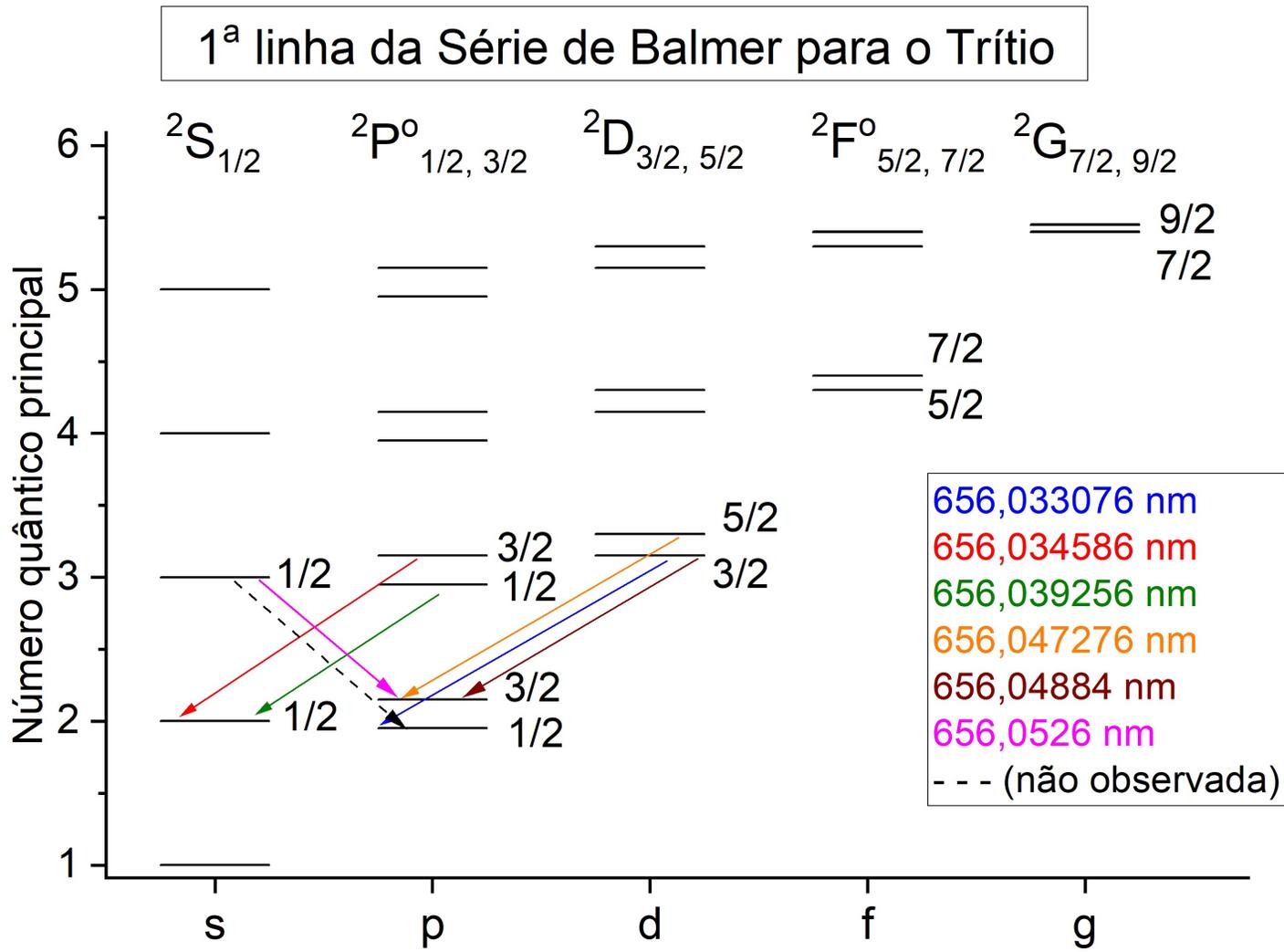
$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (} 0 \leftrightarrow 0 \text{ proibido)}$$

Acoplamento LS - rotulando transições eletrônicas



Acoplamento LS - rotulando transições eletrônicas



Acoplamento LS - rotulando transições eletrônicas

