



**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA
INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**

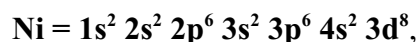
**TERMOS ESPECTRAIS
PARA ÁTOMOS E ÍONS LIVRES**

Roberto de Barros Faria

Versão 19
setembro - 2024

I - Introdução

Ao descrevermos a configuração eletrônica de um átomo livre que não o hidrogênio e, portanto, um átomo polieletrônico, como, por exemplo,



estamos, na verdade, dando uma descrição incompleta do estado eletrônico do átomo. A razão disso é que para essa configuração eletrônica há, de fato, mais de um *termo espectral*, cada um com uma energia diferente (HYDE, 1975). A existência desses termos espectrais para os átomos e íons livres é confirmada experimentalmente pelos seus espectros de linhas e também por outros resultados tais como:

- **Efeito Zeeman:** alteração do espectro obtido pela presença de um campo magnético. No caso do hidrogênio e para algumas linhas dos metais alcalinos o efeito observado pode ser explicado pelo eletromagnetismo clássico e por isso chamado de *Efeito Zeeman normal*. Para os outros átomos observa-se o aparecimento de dupletos e multipletos de ordem maior do que 3, chamando-se a isso de *Efeito Zeeman anômalo*;
- **Efeito Stark:** aparecimento de multipletos pela presença de campo elétrico;
- O espectro do He e dos alcalino-terrosos consiste de singletos e tripletos;
- Experimento de **Stern-Gerlach:** um feixe de átomos de Ag separam-se em dois feixes divergentes ao passarem por um campo magnético não homogêneo;
- A linha de menor energia da série de **Balmer**, $H_{\alpha} = 656,3 \text{ nm}$, é na verdade um multipletto (656,270970; 656,272483; 656,277153; 656,285175 nm) (NIST, 2020)

Os níveis de energia de um átomo polieletrônico dependem, de fato (dentro do que se chama de *aproximação de Russell-Saunders* ou acoplamento *LS*) do:

-número quântico momento angular orbital total do átomo: L

-número quântico momento angular de spin total do átomo: S

-número quântico momento angular total do átomo: J

Cada nível de energia ou termo espectral é designado pela notação:

$$(2S+1)L_J^o$$

onde o índice “o” indica os termos com paridade ímpar (*odd* em inglês), ou seja, aqueles para os quais a soma dos valores de l (ver a seguir) para todos os elétrons é ímpar.

Para melhor compreendermos o significado desses números quânticos totais para um átomo polieletrônico, iniciemos com um átomo de apenas um elétron. Para esse caso teremos:

$$\mathcal{L}_z Y_{l,m_l} = m_l \frac{h}{2\pi} Y_{l,m_l} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots l$$

$$\mathcal{L}^2 Y_{l,m_l} = l(l+1) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 Y_{l,m_l} \quad -l \leq m_l \leq l$$

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}$$

onde l é o número quântico momento angular orbital, designado pelas letras s, p, d, f, g, \dots quando l possui os valores $0, 1, 2, 3, 4, \dots$, respectivamente, e os outros símbolos são denominados:

Y_{l,m_l} é o harmônico esférico do orbital atômico onde se situa o elétron considerado;

$\mathcal{L} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$ é o operador momento angular orbital;

$$\mathcal{L}^2 = - \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

é o operador momento angular orbital;

m_l é o número quântico magnético;

\vec{l} é o vetor momento angular orbital, cujo módulo é proporcional a $\sqrt{l(l+1)}$

Notar que o número quântico magnético, m_l , com valores $-l \leq m_l \leq +l$, é entendido como as projeções do vetor momento angular orbital, \vec{l} , sobre um eixo arbitrário, geralmente o eixo z (Fig. 1).

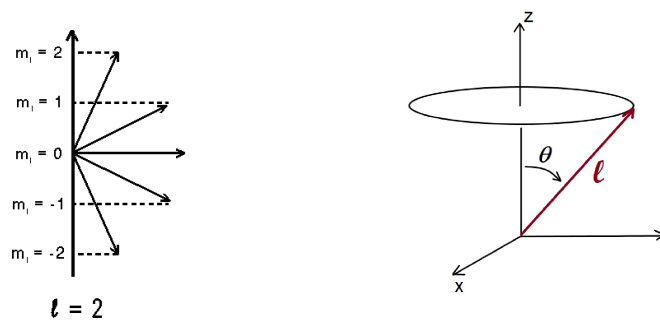


Figura 1. Projeções do vetor momento angular orbital, ℓ , sobre um eixo arbitrário, gerando os diferentes valores de m_l .

Na Fig. 1 temos que $l = 2$ o que torna $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} = \sqrt{6}$, observando-se que $-2 \leq m_l \leq 2$ e as unidades de m_l e l são $h/(2\pi)$ e $h^2/(2\pi)^2$, respectivamente. Para cada valor de m_l temos um valor de θ diferente e igual a

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

Considerando os diferentes valores de m_l para o caso de $l = 2$, teremos

m_l	θ
2	35,3°
1	65,9°
0	90,0°
-1	114,1°
-2	144,7°

II - Átomos polieletrônicos

Se tivermos, porém, um átomo com mais de um elétron, ao invés de Y_{l,m_l} teremos Y_{L,M_L} como a função que descreve o comportamento angular dos N elétrons do átomo cuja energia passa a depender, conforme já adiantado acima, dos números quânticos L e M_L . Assim, podemos, escrever para um átomo polieletrônico:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_z Y_{L,M_L} &= M_L Y_{L,M_L} \\ \mathcal{L}^2 Y_{L,M_L} &= L(L+1) Y_{L,M_L} \quad -L \leq M_L \leq +L \\ |\vec{L}| &= \sqrt{L(L+1)} \\ M_L &= \sum_i^N m_{l_i} \\ L &= \sum_i^N l_{p_i} \left(\sum_i^N l_i \right) - 1, \left(\sum_i^N l_i \right) - 2, \dots \geq 0 \end{aligned}$$

Onde m_{l_i} é o número quântico magnético e l_i o número quântico momento angular orbital de cada um dos N elétrons do átomo.

Vemos assim, por semelhança, que L e M_L são os equivalentes de l e m_l para o caso do átomo de um elétron. Da mesma forma, temos que os diferentes valores de L iguais a 0, 1, 2, 3, ... são indicados pelas letras maiúsculas S, P, D, F, \dots (evitando-se o J).

Vejam, então, inicialmente, o caso do átomo de He na configuração de estado excitado $2p^1 3d^1$. Dessa forma $l_1 = 1$ (refere-se ao elétron número 1 ocupando o orbital p de número quântico momento angular orbital igual a 1) e $l_2 = 2$ (uma vez que o orbital d tem número quântico momento angular orbital igual a 2). Além disso L pode ter os valores

$$L = \sum_i^N l_i, \left(\sum_i^N l_i \right) - 1, \left(\sum_i^N l_i \right) - 2, \dots \geq 0$$

Assim, para o caso de dois elétrons L torna-se

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots |l_1 - l_2|$$

ou seja, $L = 3, 2, 1$. Como só temos l_1 e l_2 , o maior valor possível para L é a soma, $l_1 + l_2 = 1 + 2 = 3$, e o menor valor possível é dado pela subtração, ou seja, $|l_1 - l_2| = |2 - 1| = 1$.

Assim, o átomo de He na configuração $2p^1 3d^1$ tem pelo menos três termos espectrais diferentes (com energias diferentes) correspondentes a cada um dos três possíveis vetores momento angular orbital total do átomo, \vec{L} , cada um com seu respectivo módulo.

$$|\vec{L}| = \sqrt{3(3+1)} = \sqrt{12}$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{2(2+1)} = \sqrt{6}$$

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

Cada um dos possíveis valores do momento angular orbital total, L , dá origem a diferentes níveis de energia, da mesma forma como ocorre com cada subnível num átomo hidrogenóide (com apenas um elétron). Esses diferentes níveis de energia podem ser indicados pelo valor da projeção de \vec{L} sobre um eixo arbitrário. Observa-se assim, na Fig. 2, que o número total de valores possíveis para M_L é de $2L+1$.

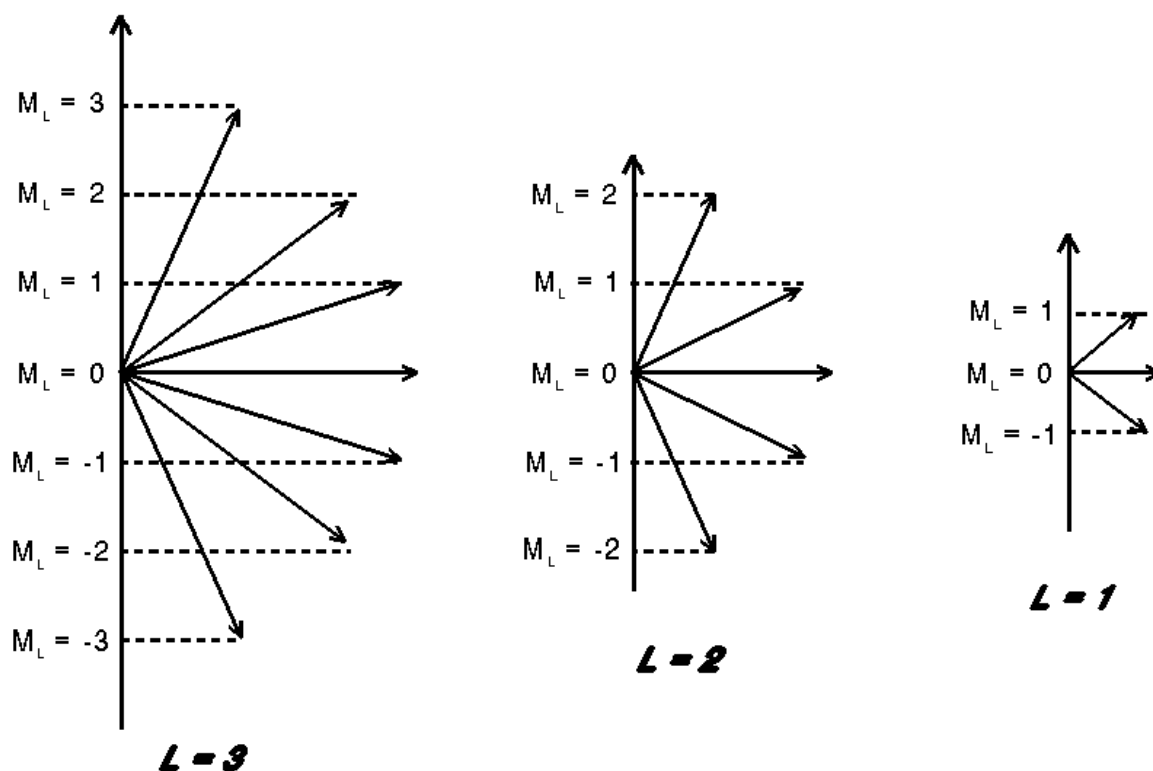


Fig. 2: Projeções do vetor momento angular total sobre um eixo arbitrário gerando os diferentes valores de M_L para um átomo polieletrônico.

Para os três valores de $L = 3, 2$ e 1 dizemos que temos os estados (ou termos espectrais) F, D e P .

Mas precisamos ainda considerar o momento angular de spin dos elétrons. Para o momento angular de spin temos um conjunto de equações idêntico ao mostrado acima para o momento angular orbital. Seja ω a função de onda de spin para um átomo polieletrônico.

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \omega &= M_S \omega \\ \hat{S}^2 \omega &= S(S+1)\omega \quad -S \leq M_S \leq S \\ |\vec{S}| &= \sqrt{S(S+1)} \\ M_S &= \sum_{\mu}^N m_{s_{\mu}} \\ S &= \sum_{\mu}^N s_{\mu}, \left(\sum_{\mu}^N s_{\mu} \right) - 1, \left(\sum_{\mu}^N s_{\mu} \right) - 2, \dots \geq 0 \end{aligned}$$

Onde:

\hat{S}_z é o operador momento angular de spin;

\hat{S}^2 é o operador momento angular de spin total;

S é o número quântico momento angular de spin total;

\vec{S} é o vetor momento angular de spin total;

M_S é a projeção do vetor \vec{S} sobre um eixo arbitrário;

s_μ é o número quântico de spin de cada elétron individual μ cujo único valor permitido é $+\frac{1}{2}$;

m_{s_μ} é a projeção do momento angular de spin do elétron μ sobre um eixo arbitrário e que só pode assumir os valores $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

ATENÇÃO: Notar a diferença na notação. O spin de cada elétron separadamente é indicado por "s" minúsculo e o que se refere ao spin total do átomo é indicado por "S" maiúsculo.

Como o valor de s_μ de cada elétron só pode ser $+\frac{1}{2}$, se tivermos dois elétrons, como é o caso ora em análise, teremos:

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 1, \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - 2, \dots \geq 0$$

que nesse caso restringe-se a $S = 1$ e 0 .

Novamente, para cada um dos possíveis valores de S temos diferentes estados indicados pelos valores de M_S , conforme mostrados na Fig. 3. Temos assim que para o número quântico de spin total $S = 1$, o módulo do vetor momento angular de spin total é $|\vec{S}| = \sqrt{1(1+1)} = \sqrt{2}$. Da mesma forma, para $S = 0$ teremos $|\vec{S}| = \sqrt{0(0+1)} = 0$ que é representado na Fig. 3 por um ponto.

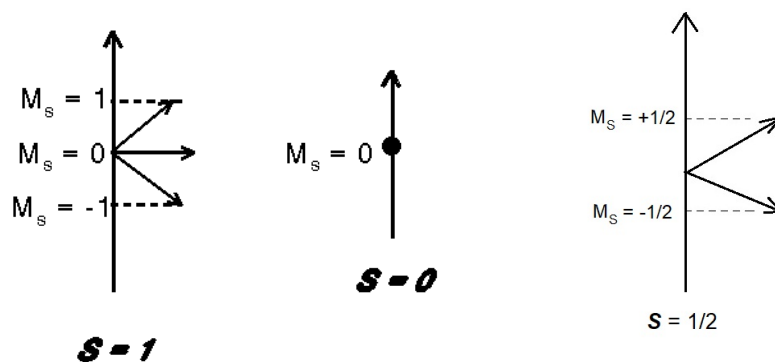


Fig. 3. Projeções do vetor momento angular de spin total sobre um eixo arbitrário gerando os diferentes valores de M_S .

Temos, então, para o átomo de He na configuração $2p^13d^1$ (que se poderia supor inicialmente possuir um único estado de energia), diferentes níveis de energia, dependendo dos

valores de L e S . Mais ainda, podemos indicar o número quântico momento angular total do átomo, J , para cada um dos possíveis valores de L e S , que é dado a seguir.

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

Seja φ a função que descreve simultaneamente a dependência angular e de spin para todos os elétrons do átomo. Podemos então escrever:

$$\begin{aligned} \hat{J}_z \varphi &= M_J \varphi \\ \hat{J}^2 \varphi &= J(J+1)\varphi \quad -J \leq M_J \leq J \\ |\vec{J}| &= \sqrt{J(J+1)} \\ J &= 0, 1, 2, \dots \quad \text{ou} \quad \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \\ J &= L+S, L+S-1, L+S-2, \dots |L-S| \\ M_J &= M_L + M_S \end{aligned}$$

Onde:

\hat{J}_z é o operador momento angular;

\hat{J}^2 é o operador momento angular total;

J é o número quântico momento angular total;

\vec{J} é o vetor momento angular total de módulo $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}$;

M_J é a projeção de \vec{J} sobre um eixo arbitrário.

Voltando à configuração $2p^1 3d^1$, para a qual já identificamos existirem os estados F, D e P correspondentes aos valores de $L = 3, 2$ e 1 e pelo fato do átomo possuir dois elétrons, S pode assumir os valores 1 e 0 , o que nos dá as multiplicidades de spin iguais a 3 e 1 , respectivamente (multiplicidade de spin = $2S + 1$). Isso nos permite indicar os termos espectrais indicados na Tabela 1 para o átomo de He na configuração $2p^1 3d^1$.

Tabela 1. Termos espectrais para a configuração eletrônica $2p^1 3d^1$.

	$S = 1$	$S = 0$
$L = 3$	${}^3\text{F}$	${}^1\text{F}$
$L = 2$	${}^3\text{D}$	${}^1\text{D}$
$L = 1$	${}^3\text{P}$	${}^1\text{P}$

Entretanto, os níveis de energia do átomo não dependem apenas de L e S individualmente, mas de como \vec{S} e \vec{L} se somam para compor o vetor momento angular total do átomo, \vec{J} , de módulo $|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}$. Indicando-se os valores de J como um índice inferior direito, temos a notação final $^{2S+1}L_J^o$. O índice “o” designa qualquer termo espectral para o qual a soma $l_1 + l_2$ seja ímpar. Calculemos então os diferentes valores de J para cada um dos estados já encontrados. Os diferentes termos diferenciados pelos valores de J (ver Tabela 2) chamam-se de *multipletos* ou *níveis de energia* (HYDE, 1975)

Estado 3F : $L = 3$ e $S = 1$

$J = 3+1, 3+1-1, 3+1-2, \dots |3-1|=2$; $J = 4, 3, 2$

multipletos: $^3F_4^o, ^3F_3^o$ e $^3F_2^o$

Estado 1F : $L = 3, S = 0, J = 3$

multiplete: $^1F_3^o$

Estado 3D : $L = 2, S = 1, J = 3, 2, 1$

multipletos: $^3D_3^o, ^3D_2^o$ e $^3D_1^o$

Estado 1D : $L = 2, S = 0, J = 2$

multiplete: $^1D_2^o$

Estado 3P : $L = 1, S = 1, J = 2, 1, 0$

multipletos: $^3P_2^o, ^3P_1^o$ e $^3P_0^o$

Estado 1P : $L = 1, S = 0, J = 1$

multiplete: $^1P_1^o$

Tabela 2. Multipletos ou níveis de energia para o átomo de He na configuração $2p^1 3d^1$.

	$S = 1$	$S = 0$
$L = 3$	${}^3F_4^{\circ}, {}^3F_{30}, {}^3F_2^{\circ}$	${}^1F_3^{\circ}$
$L = 2$	${}^3D_3^{\circ}, {}^3D_2^{\circ}, {}^3D_1^{\circ}$	${}^1D_2^{\circ}$
$L = 1$	${}^3P_2^{\circ}, {}^3P_{10}, {}^3P_0^{\circ}$	${}^1P_1^{\circ}$

Vale dizer que nesse caso tivemos o nosso trabalho simplificado pelo fato dos dois elétrons se encontrarem em subníveis diferentes. Dessa forma não tivemos que nos preocupar com eventuais termos espectrais impossíveis de existir por violarem o Princípio de Exclusão de Pauli que proíbe dois elétrons num mesmo átomo com os todos os 4 números quânticos iguais. Infelizmente, para muitas das configurações eletrônicas mais comuns, teremos de nos preocupar com a eliminação de termos que violem esse princípio. Isso pode, entretanto, ser evitado utilizando-se o Método de Douglas e McDaniel, descrito a seguir.

III - Método de Douglas e McDaniel

Este método, descrito por ORCHIN e JAFFÉ (1971, pg. 180) (ver também DOUGLAS, McDANIEL, ALEXANDER, 1994, pg. 34; HYDE, 1975), elimina a etapa de retirar os termos que violam o Princípio de Exclusão de Pauli. Consideremos, a configuração eletrônica p^2 .

III.1 - Configuração eletrônica (p^2)

Para sabermos quantos microestados são possíveis, respeitado o Princípio de Exclusão de Pauli, calculamos o número de combinações possíveis para os seis orbitais de spin do subnível p , sendo ocupado por dois elétrons. O resultado é calculado pela Eq. 3.1, tirada da análise combinatória, onde n é o número de orbitais de spin e r é o número de elétrons. Os resultados da aplicação da Eq. 3.1 a diferentes configurações é apresentado na Tabela 3.

$$C(n,r) = \frac{n!}{r!(n-r)!} \quad (3.1)$$

Tabela 3. Número de microestados válidos para as diferentes configurações eletrônicas.

s^1	2	d^1, d^9	10	f^1, f^{13}	14
s^2	1	d^2, d^8	45	f^2, f^{12}	91
p^1, p^5	6	d^3, d^7	120	f^3, f^{11}	364
p^2, p^4	15	d^4, d^6	210	f^4, f^{10}	1001
p^3	20	d^5	252	f^5, f^9	2002
p^6	1	d^{10}	1	f^6, f^8	3003
				f^7	3432
				f^{14}	1

Uma vez que

$$l_1 = 1, \quad l_2 = 1$$

$$L = \sum_i l_i, \left(\sum_i l_i \right) - 1, \dots \geq 0$$

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots |l_1 - l_2|$$

$$L = 2, 1, 0$$

temos para cada um desses valores de L

$$L = 2 \Rightarrow M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$L = 1 \Rightarrow M_L = 1, 0, -1$$

$$L = 0 \Rightarrow M_L = 0$$

Nesse Método de Douglas e McDaniel, representa-se cada elétron por um x , devendo as suas orientações de spin, m_s , serem percebidas pelo valor de $M_S = \sum m_s$ indicados na mesma linha da Tabela 4. Iniciemos o preenchimento da Tabela 4 pelos microestados com ambos elétrons no mesmo orbital, o que nos obriga a considerar apenas os casos de m_s opostos e, portanto, $M_S = 0$. Em seguida, incluímos os casos de elétrons em orbitais diferentes, o que nos permite quatro orientações e valores de m_s diferentes para cada caso.

Tabela 4. Microestados para a configuração p^2 .

$m_l = 1$	$m_l = 0$ 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

Deve-se notar que as indicações 1, 0, 0, -1 correspondem às quatro diferentes possibilidades de m_s para elétrons em orbitais diferentes, ou seja, $\uparrow\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow\uparrow$ e $\downarrow\downarrow\downarrow$.

Temos, assim, exatamente os 15 microestados previstos, alguns com valores idênticos de M_L e M_S . Contabilizando-se quantos microestados temos para cada valor de M_L e M_S obtemos a Tabela 5.

Tabela 5. Contabilidade dos microestados para uma configuração p^2 .

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

Pela contabilidade apresentada na Tabela 5, torna-se evidente a presença de um termo relativo a $L = 2$, (uma vez que as suas projeções, $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ estão presentes) e relacionado a um único valor de M_S ($M_S = 0$), indicando o valor de $S = 0$ e, portanto, $2S+1 = 1$. Isso nos leva ao termo 1D , cujo único valor de J é $2 + 0 = 2$, ou seja, 1D_2 .

Se retirarmos da contabilidade acima os cinco microestados referentes ao termo 1D_2 , obtemos a Tabela 6.

Tabela 6. Contabilidade de microestados para a configuração p^2 após a subtração dos microestados do termo 1D_2 .

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

A inspeção da Tabela 6 nos sugere a existência de um termo espectral correspondendo a $L = 1$, uma vez que existem ocorrências nas linhas $M_L = 1, 0$ e -1 (ver Fig. 2). Da mesma forma, a existência de ocorrências nas colunas $M_S = 1, 0$ e -1 nos indica o valor de $S = 1$ (ver Fig. 2, considerando a substituição das letras L por S) e uma multiplicidade de spin $2S+1 = 3$. Dessa forma, chegamos ao termo 3P , cujos valores de J podem ser $J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S| = 2, 1, 0$, chegando-se então aos multipletos ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$. O número de microestados de cada multiplete será a multiplicidade de J , conforme indicado na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de M_J para os multipletos ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$.

	$2J+1$	valores de M_J
3P_2	5	2, 1, 0, -1, -2
3P_1	3	1, 0, -1
3P_0	1	0

Retirando-se uma ocorrência de todas as linhas e colunas da Tabela 6, correspondendo a retirar todas as contribuições do termo ${}^3P_{2,1,0}$, obtemos a Tabela 8.

Tabela 8. Contabilidade de microestados para a configuração p^2 após a subtração dos microestados correspondentes aos termos 1D_2 e ${}^3P_{2,1,0}$.

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

A contabilidade dos microestados indicados na Tabela 8 mostra ocorrências apenas na linha $M_L = 0$, indicando um valor de $L = 0$ (ver Fig. 3, trocando-se as letras S por L), e na coluna $M_S = 0$, indicando um valor de $S = 0$ e, portanto, uma multiplicidade de spin $2S + 1 = 1$. Isso nos leva ao termo 1S , cujo único valor de J é $J = 0$ e portanto 1S_0 . Assim, o conjunto dos termos espectrais para uma configuração p^2 é dado a seguir.

$$\boxed{{}^1D_2 \quad {}^3P_{2,1,0} \quad {}^1S_0}$$

Verifica-se assim que, somando-se os 5 microestados do termo 1D_2 aos 9 microestados do termo ${}^3P_{2,1,0}$ e ao único microestado do termo 1S_0 , obtemos o total de 15 microestados previstos pela Eq. 3.1.

III.2 - Regras Hund para o acoplamento LS

Uma vez obtidos os termos espectrais, conforme mostrado acima, a aplicação das **Regras de Hund** permite determinar o termo de menor energia para uma determinada configuração eletrônica do átomo. Estas regras devem ser, entretanto, consideradas para determinar apenas e tão somente o termo de menor energia de uma determinada configuração eletrônica, não podendo ser aplicadas para ordenar os outros termos e nem comparar configurações eletrônicas diferentes.

- 1) O nível de menor energia será sempre o de maior multiplicidade de spin;
- 2) Para níveis de mesma multiplicidade de spin, terá menor energia o de maior número quântico momento angular orbital total, L ;
- 3a) Em cada multiplete, nas configurações com subníveis menos ocupados do que semi-cheio, o termo de menor energia será o de menor número quântico momento angular total, J , seguido dos outros termos com valores crescentes de J .

3b) Caso o subnível esteja mais ocupado do que semi-cheio o termo de menor energia será o de maior valor de J , seguido dos outros termos com valores decrescentes de J , chamando-se esse caso de *ordem invertida*.

Assim, aplicando-se ao caso de uma configuração eletrônica p^2 (carbono), temos que pela primeira regra o termo de menor energia deve ser um dos três termos tripletos: 3P_2 , 3P_1 ou 3P_0 . Como não existem outros termos tripletos, a aplicação da terceira regra nos leva à sequência $^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2$. O ordenamento desses níveis de energia podem ser visto na Fig. 4, devendo-se ressaltar novamente que estas regras só se aplicam para determinar o termo de menor energia de uma configuração eletrônica. O ordenamento dos outros termos deve ser obtido por outros métodos.

A separação energética entre os níveis de um mesmo termo com diferentes valores de J segue a *Regra do Intervalo de Landé*, onde a separação entre dois níveis vizinhos (J e $J + 1$) é proporcional a $J + 1$. Isto é mostrado na Fig. 4, onde a separação entre os níveis $J = 0$ e $J = 1$ é igual a λ , e a separação entre os níveis $J = 1$ e $J = 2$ é igual a 2λ .

Adicionalmente, na presença de um campo magnético, os estados com J diferente de zero apresentam níveis de energia diferentes para cada projeção de \vec{J} na direção do campo aplicado, ou seja, para cada valor de M_J . Chama-se a esse desdobramento dos níveis de energia de Efeito Zeeman e aos diferentes níveis de energia que surgem pela presença do campo magnético chamam-se de microestados.

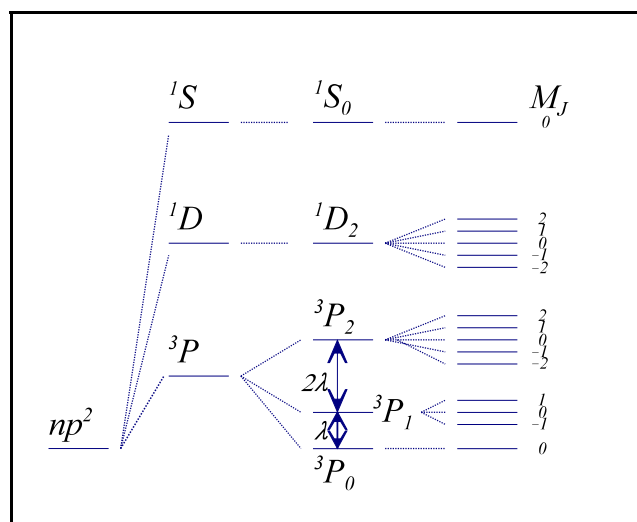


Figura 4. Representação esquemática dos níveis de energia associados a uma configuração eletrônica p^2 , onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita para um termo.

III.3 - Configuração eletrônica (d^1)

Sendo a química de compostos de coordenação a química dos elementos de transição, ela envolve elétrons em orbitais d . Vejamos, inicialmente, os níveis de energia que surgem para a configuração d^1 . Nesse caso, como temos apenas um elétron, não há necessidade de montarmos uma tabela de microestados e nem uma tabela de contabilidade dos microestados, podendo-se obter os termos conforme indicado abaixo.

$$l_1 = 2, \quad L = 2, \quad M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$s_1 = 1/2, \quad S = 1/2, \quad M_S = 1/2, -1/2, \quad 2S+1 = 2$$

$$J = L+S, \dots |L - S| = 5/2, 3/2$$

${}^2D_{5/2}$ e ${}^2D_{3/2}$

Da mesma forma como mostrado na Tabela 7, com base na multiplicidade de J , teremos 10 microestados (ver também a Tabela 3).

$$J = 5/2 \Rightarrow 2J+1=6$$

$$J = 3/2 \Rightarrow 2J+1=4$$

Destes, cinco microestados terão $m_s = 1/2$ e cinco $m_s = -1/2$, uma vez que são cinco os orbitais d .

III.4 - Configuração eletrônica (d^2)

Conforme indicado na Tabela 3, existem 45 microestados que não violam o Princípio de Exclusão de Pauli. Estando ambos os elétrons num mesmo subnível d , temos:

$$l_1 = 2, \quad l_2 = 2$$

$$L = \sum_i l_i, \left(\sum_i l_i \right) - 1, \dots \geq 0$$

$$L = l_1+l_2, l_1+l_2-1, \dots |l_1-l_2|$$

$$L = 4, 3, 2, 1, 0$$

Isso significa que os valores de M_L possíveis são:

$$L = 4 \Rightarrow M_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$$

$$L = 3 \Rightarrow M_L = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$$

$$L = 2 \Rightarrow M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$L = 1 \Rightarrow M_L = 1, 0, -1$$

$$L = 0 \Rightarrow M_L = 0$$

Representando-se cada elétron por um x conforme na Tabela 4, obtemos a Tabela 9, onde observamos exatamente os 45 microestados previstos, alguns com valores idênticos de M_L e mesmo de M_S . Contabilizando-se quantos microestados temos para cada valor de M_L e M_S obtemos a Tabela 10.

Da mesma forma como para a configuração p^2 , olhando-se para a coluna $M_S = 0$, é razoável supormos a existência de um termo com $L = 4$ e $S = 0$, ou seja, 1G , cujo único valor de J possível é 4, possuindo, portanto, $2J+1 = 9$ microestados. Retirando-se esses 9 microestados relativos ao termo 1G_4 da coluna $M_S = 0$, obtemos a Tabela 11.

Tabela 9. Ocupação eletrônica nos orbitais d para uma configuração 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

Tabela 10. Contabilidade do microestados para uma configuração d^2 .

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

Tabela 11. Contabilidade de microestados para a configuração d^2 após a subtração dos microestados do termo 1G_4 .

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

Notando-se que temos 3 microestados para $M_L = 3$ e também para $M_L = -3$, isso sugere um termo tripleto ($M_S = 1, 0, -1$) correspondente aos valores de $L = 3$ e $S = 1$, ou seja, 3F . Nesse caso os valores possíveis de J são 4, 3 e 2 cujas respectivas multiplicidades ($2J+1$) são 9, 7 e 5, totalizando 21 microestados. A nomenclatura completa para esses termos será ${}^3F_4, {}^3F_3$ e 3F_2 . Retirando-se um microestado de cada célula da Tabela 11, ou seja, os 21 microestados do termo 3F teremos, obtemos a Tabela 12.

Tabela 12. Contabilidade de microestados para a configuração d^2 após a subtração dos microestados dos termos 1G e 3F .

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

Essa disposição acima é idêntica a que obtivemos para a configuração p^2 (Tabela 4). Dessa forma, temos que da contabilidade acima podemos retirar os termos 1D_2 , 1S_0 e $^3P_{2,1,0}$ o que nos leva à lista de todos os termos espectrais (níveis de energia) para a configuração d^2 :

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

III.5 - Configuração eletrônica (d^3)

Vejamos agora o caso para a configuração d^3 . Uma vez que os três elétrons encontram-se em orbitais d , teremos:

$$l_1 = 2, l_2 = 2, l_3 = 2$$

$$L = \sum_i^N l_i, \left(\sum_i^N l_i \right) - 1, \dots, \geq 0$$

$$L = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$$

Devemos notar porém, que não podemos ter qualquer termo com $L = 6$. Para $L = 6$ os valores possíveis de M_L serão de L a $-L$, ou seja, $6, 5, \dots, 0, \dots, -5, -6$. Para que M_L seja igual a 6 precisamos ter $m_l = 2$ para todos os três elétrons, ou seja, todos num mesmo orbital, o que não é possível. O máximo que podemos ter são dois elétrons com um mesmo valor de m_l , com spins opostos. Assim, o maior valor possível de L será de 5.

Com relação à multiplicidade de spin, temos que,

$$S = \sum_{\mu}^N s_{\mu}, \left(\sum_{\mu}^N s_{\mu} \right) - 1, \dots, \geq 0$$

$$S = 1\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

e assim os possíveis valores de M_S são $-S \leq M_S \leq +S$, ou seja,

$$S = 1\frac{1}{2}, \quad M_S = 1\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -1\frac{1}{2}$$

$$S = \frac{1}{2}, \quad M_S = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

Dessa forma, a coleção dos microestados que não violam o Princípio de Exclusão de Pauli para uma configuração d^3 é apresentada na Tabela 13.

Tabela 13. Ocupação eletrônica nos orbitais d para uma configuração d^3 .

$m_l = 2$	$m_l = 1$	$m_l = 0$	$m_l = -1$	$m_l = -2$	$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
X X	X				5	$1/2, -1/2$
X X		X			4	$1/2, -1/2$
X X			X		3	$1/2, -1/2$
X X				X	2	$1/2, -1/2$
X	X X				4	$1/2, -1/2$
	X X	X			2	$1/2, -1/2$
	X X		X		1	$1/2, -1/2$
	X X			X	0	$1/2, -1/2$
X		X X			2	$1/2, -1/2$
	X	X X			1	$1/2, -1/2$
		X X	X		-1	$1/2, -1/2$
		X X		X	-2	$1/2, -1/2$
X			X X		0	$1/2, -1/2$
	X		X X		-1	$1/2, -1/2$
		X	X X		-2	$1/2, -1/2$
			X X	X	-4	$1/2, -1/2$
X				X X	-2	$1/2, -1/2$
	X			X X	-3	$1/2, -1/2$
		X		X X	-4	$1/2, -1/2$
			X	X X	-5	$1/2, -1/2$
X	X	X			3	$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -1/2, -1/2$
X	X		X		2	$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -1/2, -1/2$
X	X			X	1	$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -1/2, -1/2$
X		X	X		1	$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -1/2, -1/2$
X		X		X	0	$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -1/2, -1/2$
X			X	X	-1	$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -1/2, -1/2$
	X	X	X		0	$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -1/2, -1/2$
	X	X		X	-1	$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -1/2, -1/2$
	X		X	X	-2	$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -1/2, -1/2$
		X	X	X	-3	$1/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2, -1/2, -1/2, -1/2$

Note-se que para o caso dos três elétrons terem valores de m_l diferentes, temos as possibilidades mostradas na Tabela 14 para os valores de m_s de cada elétron e, portanto, para os valores de M_S .

Tabela 14. Valores possíveis de m_s para 3 elétrons em orbitais diferentes.

m_s	m_s	m_s	$M_S = \sum m_s$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-1\frac{1}{2}$

Fazendo-se a contabilidade dos microestados a partir da Tabela 13, obtemos a Tabela 15.

Tabela 15. Contabilidade dos microestados para uma configuração d^3 .

	$M_S = 1\frac{1}{2}$	$M_S = \frac{1}{2}$	$M_S = -\frac{1}{2}$	$M_S = -1\frac{1}{2}$
$M_L = 5$		1	1	
$M_L = 4$		2	2	
$M_L = 3$	1	4	4	1
$M_L = 2$	1	6	6	1
$M_L = 1$	2	8	8	2
$M_L = 0$	2	8	8	2
$M_L = -1$	2	8	8	2
$M_L = -2$	1	6	6	1
$M_L = -3$	1	4	4	1
$M_L = -4$		2	2	
$M_L = -5$		1	1	

Observamos então que podemos tirar da Tabela 15 um termo com $L = 5$, $S = \frac{1}{2}$, multiplicidade $2S+1=2$, correspondente aos valores de $M_S = +\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, ou seja, um termo 2H , resultando na Tabela 16.

Tabela 16. Contabilidade de microestados para a configuração d^3 após a retirada dos microestados relativos ao termo 2H .

	$M_S = 1\frac{1}{2}$	$M_S = \frac{1}{2}$	$M_S = -\frac{1}{2}$	$M_S = -1\frac{1}{2}$
$M_L = 5$				
$M_L = 4$		1	1	
$M_L = 3$	1	3	3	1
$M_L = 2$	1	5	5	1
$M_L = 1$	2	7	7	2
$M_L = 0$	2	7	7	2
$M_L = -1$	2	7	7	2
$M_L = -2$	1	5	5	1
$M_L = -3$	1	3	3	1
$M_L = -4$		1	1	
$M_L = -5$				

Da Tabela 16 podemos tirar agora um termo correspondente aos valores de $M_S = +\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$ ($S = \frac{1}{2}$, multiplicidade $2S+1=2$) e valor máximo de $M_L = \pm 4$, ou seja, $L = 4$, o que nos dá o termo 2G , resultando então na Tabela 17.

Tabela 17. Contabilidade de microestados para a configuração d^3 após a retirada dos microestados relativos aos termos 2H e 2G .

	$M_S = 1\frac{1}{2}$	$M_S = \frac{1}{2}$	$M_S = -\frac{1}{2}$	$M_S = -1\frac{1}{2}$
$M_L = 5$				
$M_L = 4$				
$M_L = 3$	1	2	2	1
$M_L = 2$	1	4	4	1
$M_L = 1$	2	6	6	2
$M_L = 0$	2	6	6	2
$M_L = -1$	2	6	6	2
$M_L = -2$	1	4	4	1
$M_L = -3$	1	2	2	1
$M_L = -4$				
$M_L = -5$				

Podemos extrair agora um termo correspondente a $L = 3$, $M_S = +\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$ e, portanto, $S = \frac{1}{2}$, multiplicidade $2S+1=2$, ou seja, um termo 2F , resultando então na Tabela 18.

Tabela 18. Contabilidade de microestados para a configuração d^3 após a retirada dos microestados relativos aos termos 2H , 2G e 2F .

	$M_S = 1\frac{1}{2}$	$M_S = \frac{1}{2}$	$M_S = -\frac{1}{2}$	$M_S = -1\frac{1}{2}$
$M_L = 5$				
$M_L = 4$				
$M_L = 3$	1	1	1	1
$M_L = 2$	1	3	3	1
$M_L = 1$	2	5	5	2
$M_L = 0$	2	5	5	2
$M_L = -1$	2	5	5	2
$M_L = -2$	1	3	3	1
$M_L = -3$	1	1	1	1
$M_L = -4$				
$M_L = -5$				

Da Tabela 18 podemos extrair o termo correspondente a $L = 3$, $M_S = 1\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ e $-1\frac{1}{2}$, portanto, $S = 1\frac{1}{2}$, multiplicidade $2S+1=4$, ou seja, um termo 4F , obtendo-se a Tabela 19.

Tabela 19. Contabilidade de microestados para a configuração d^3 após a retirada dos microestados relativos aos termos 2H , 2G , 2F e 4F .

	$M_S = 1\frac{1}{2}$	$M_S = \frac{1}{2}$	$M_S = -\frac{1}{2}$	$M_S = -1\frac{1}{2}$
$M_L = 5$				
$M_L = 4$				
$M_L = 3$				
$M_L = 2$		2	2	
$M_L = 1$	1	4	4	1
$M_L = 0$	1	4	4	1
$M_L = -1$	1	4	4	1
$M_L = -2$		2	2	
$M_L = -3$				
$M_L = -4$				
$M_L = -5$				

Notemos agora que, em face da contabilidade apresentada na Tabela 19, podemos extrair *dois* termos (e não apenas um) correspondentes a $L = 2$, $M_S = 1/2$ e $-1/2$, portanto, $S = 1/2$, multiplicidade $2S+1=2$, ou seja, dois termos 2D , resultando então na Tabela 20.

Tabela 20. Contabilidade de microestados para a configuração d^3 após a retirada dos microestados relativos aos termos 2H , 2G , 2F , 4F e dois termos 2D .

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

E, para finalizar, podemos extrair agora os termos correspondentes a $L = 1$, $M_S = 1/2$ e $-1/2$, portanto, $S = 1/2$, multiplicidade $2S+1=2$, termo 2P e também um outro correspondente a $L = 1$, $M_S = 1/2, 1/2, -1/2$ e $-1/2$, portanto, $S = 1/2$, multiplicidade $2S+1=4$, termo 4P . A coleção de todos esses termos é mostrada na Tabela 21.

Tabela 21. Coleção dos termos espectrais para a configuração eletrônica d^3 .

2H	
2G	
2F	4F
2D (duas vezes)	
2P	4P

Para as configurações d^4 e d^5 o número de microestados é ainda mais elevado. Nessas é ainda mais frequente a ocorrência de termos que aparecem mais de uma vez. Os resultados para estas configurações (também para aquelas envolvendo orbitais f) encontram-se na Tabela 22 onde, por simplicidade, foram omitidos os valores de J para as configurações com grande número

de termos. Entre parênteses encontra-se indicado o número de vezes que determinado termo aparece. Os termos estão escritos da esquerda para a direita, na ordem decrescente de multiplicidade de spin e de número quântico momento angular orbital total, L , e, portanto, com o termo de menor energia aparecendo em primeiro lugar. Vale ressaltar que, como a letra J é omitida e as letras S e P correspondem a $L = 1$ e 2 , para os valores de $L = 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15$, etc. usam-se as letras I, K, L, M, N, O, Q, R, T, U, etc. (RUSSELL, 1927).

Tabela 22. Coleção de todos os termos espectrais, segundo o acoplamento *LS*, para configurações eletrônicas envolvendo orbitais s, p, d e f.

s^1	$^2S_{1/2}$
s^2	1S_0
p^1, p^5	$^2P_{3/2,1/2}^{\circ}$
p^2, p^4	$^3P_{2,1,0} \ ^1D_2 \ ^1S_0$
p^3	$^4S_{3/2}^{\circ} \ ^2D_{5/2,3/2}^{\circ} \ ^2P_{3/2,1/2}^{\circ}$
p^6	1S_0
d^1, d^9	$^2D_{5/2,3/2}$
d^2, d^8	$^3F_{4,3,2} \ ^3P_{2,1,0} \ ^1G_4 \ ^1D_2 \ ^1S_0$
d^3, d^7	$^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2} \ ^4P_{5/2,3/2,1/2} \ ^2H_{11/2,9/2} \ ^2G_{9/2,7/2} \ ^2F_{7/2,5/2} \ ^2D(2)_{5/2,3/2} \ ^2P_{3/2,1/2}$
d^4, d^6	$^5D_{4,3,2,1,0} \ ^3H_{6,5,4} \ ^3G_{5,4,3} \ ^3F(2)_{4,3,2} \ ^3D_{3,2,1} \ ^3P(2)_{2,1,0} \ ^1I_6 \ ^1G(2)_4 \ ^1F_3 \ ^1D(2)_2$ $^1S(2)_0$
d^5	$^6S_{5/2} \ ^4G_{11/2,9/2,7/2,5/2} \ ^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2} \ ^4D_{7/2,5/2,3/2,1/2} \ ^4P_{5/2,3/2,1/2} \ ^2I_{13/2,11/2}$ $^2H_{11/2,9/2} \ ^2G(2)_{9/2,7/2} \ ^2F(2)_{7/2,5/2} \ ^2D(3)_{5/2,3/2} \ ^2P_{3/2,1/2} \ ^2S_{1/2}$
d^{10}	1S_0
f^1, f^{13}	$^2F^{\circ}$
f^2, f^{12}	$^3H \ ^3F \ ^3P \ ^1I \ ^1G \ ^1D \ ^1S$
f^3, f^{11}	$^4I^{\circ} \ ^4G^{\circ} \ ^4F^{\circ} \ ^4D^{\circ} \ ^4S^{\circ} \ ^2L^{\circ} \ ^2K^{\circ} \ ^2I^{\circ} \ ^2H^{\circ}(2) \ ^2G^{\circ}(2) \ ^2F^{\circ}(2) \ ^2D^{\circ}(2) \ ^2P^{\circ}$
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	$^6H^{\circ} \ ^6F^{\circ} \ ^6P^{\circ} \ ^4M^{\circ} \ ^4L^{\circ} \ ^4K^{\circ}(2) \ ^4I^{\circ}(3) \ ^4H^{\circ}(3) \ ^4G^{\circ}(4) \ ^4F^{\circ}(4) \ ^4D^{\circ}(3)$ $^4P^{\circ}(2) \ ^4S^{\circ} \ ^2O^{\circ} \ ^2N^{\circ} \ ^2M^{\circ}(2) \ ^2L^{\circ}(3) \ ^2K^{\circ}(5) \ ^2I^{\circ}(5) \ ^2H^{\circ}(7) \ ^2G^{\circ}(6)$ $^2F^{\circ}(7) \ ^2D^{\circ}(5) \ ^2P^{\circ}(4)$
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	$^8S^{\circ} \ ^6I^{\circ} \ ^6H^{\circ} \ ^6G^{\circ} \ ^6F^{\circ} \ ^6D^{\circ} \ ^6P^{\circ} \ ^4N^{\circ} \ ^4M^{\circ} \ ^4L^{\circ}(3) \ ^4K^{\circ}(3) \ ^4I^{\circ}(5) \ ^4H^{\circ}(5)$ $^4G^{\circ}(7) \ ^4F^{\circ}(5) \ ^4D^{\circ}(6) \ ^4P^{\circ}(2) \ ^4S^{\circ}(2) \ ^2Q^{\circ} \ ^2O^{\circ} \ ^2N^{\circ}(2) \ ^2M^{\circ}(4) \ ^2L^{\circ}(5)$ $^2K^{\circ}(7) \ ^2I^{\circ}(9) \ ^2H^{\circ}(9) \ ^2G^{\circ}(10) \ ^2F^{\circ}(10) \ ^2D^{\circ}(7) \ ^2P^{\circ}(5) \ ^2S^{\circ}(2)$
f^{14}	1S_0

III.6 - Configurações eletrônicas com elétrons em subníveis diferentes (elétrons não equivalentes): caso (s^1p^1)

A forma de tratar casos como esse já foi vista no item II (pg. 3) para a configuração excitada do He, p^1d^1 . Veremos a seguir a aplicação do Método de Douglas e McDaniel para a configuração s^1p^1 . Para esse caso a Tabela 23 apresenta os microestados possíveis e a Tabela 24 a contabilidade correspondente.

Tabela 23. Microestados para a configuração s^1p^1 .

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

Tabela 24. Contabilidade dos microestados para uma configuração s^1p^1 .

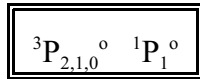
	$M_S = 1$	$M_S = 0$	$M_S = -1$
$M_L = 1$	1	2	1
$M_L = 0$	1	2	1
$M_L = -1$	1	2	1

A inspeção da Tabela 24, bem mais simples que a dos casos anteriores, sugere a presença de dois termos. O primeiro deles com $L = 1$ ($M_L = 1, 0$ e -1) e $S = 1$ ($M_S = 1, 0$ e -1), multiplicidade $2S+1 = 3$), correspondendo a um termo 3P . Ao retirarmos da Tabela 24 as contribuições desse termo, teremos a Tabela 25.

Tabela 25. Contabilidade dos microestados para uma configuração s^1p^1 , após a retirada das contribuições do termo 3P .

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

A Tabela 25 sugere que temos $L = 1$ ($M_L = 1, 0$ e -1) e $S = 0$ ($M_S = 0$), levando ao termo 1P . Assim, podemos dizer que os termos para uma configuração s^1p^1 são:



Os termos para outras configurações estão indicados na Tabela 26, onde $ns^1n's^1$, por exemplo, significa dois elétrons em orbitais s de camadas diferentes.

Tabela 26. Termos espectrais para configurações eletrônicas envolvendo elétrons em orbitais diferentes (elétrons não equivalentes), segundo o acoplamento *LS*.

$ns^1n's^1$	$^1S \ ^3S$
s^1p^1, s^1p^5	$^1P^o \ ^3P^o$
s^1d^1, s^1d^9	$^1D \ ^3D$
s^1f^1, s^1f^{13}	$^1F^o \ ^3F^o$
$np^1n'p^1, np^1n'p^5,$ $np^5n'p^5$	$^1S \ ^1P \ ^1D \ ^3S \ ^3P \ ^3D$
$p^1d^1, p^1d^9, p^5d^1, p^5d^9$	$^1P^o \ ^1D^o \ ^1F^o \ ^3P^o \ ^3D^o \ ^3F^o$
$p^1f^1, p^1f^{13}, p^5f^1, p^5f^{13}$	$^1D \ ^1F \ ^1G \ ^3D \ ^3F \ ^3G$
$nd^1n'd^1, nd^9n'd^1,$ $nd^9n'd^9$	$^1S \ ^1P \ ^1D \ ^1F \ ^1G \ ^3S \ ^3P \ ^3D \ ^3F \ ^3G$
$d^1f^1, d^1f^{13}, d^9f^1, d^9f^{13}$	$^1P^o \ ^1D^o \ ^1F^o \ ^1G^o \ ^1H^o \ ^3P^o \ ^3D^o \ ^3F^o \ ^3G^o \ ^3H^o$
$nf^1n'f^1, nf^1n'f^{13}$	$^1S \ ^1P \ ^1D \ ^1F \ ^1G \ ^1H \ ^1I \ ^3S \ ^3P \ ^3D \ ^3F \ ^3G \ ^3H \ ^3I$
$ns^1n's^1n''s^1$	$^2S(2) \ ^4S$
$ns^1n's^1p^1, ns^1n's^1p^5$	$^2P^o(2) \ ^4P^o$
$ns^1n's^1d^1, ns^1n's^1d^9$	$^2D(2) \ ^4D$
$s^1np^1n'p^1, s^1np^1n'p^5,$ $s^1np^5n'p^5$	$^2S(2) \ ^4S \ ^2P(2) \ ^4P \ ^2D(2) \ ^4D$
$s^1p^1d^1, s^1p^5d^1, s^1p^1d^9,$ $s^1p^5d^9$	$^2P^o(2) \ ^4P^o \ ^2D^o(2) \ ^4D^o \ ^2F^o(2) \ ^4F^o$
$np^1n'p^1n''p^1,$ $np^1n'p^1n''p^5,$ $np^1n'p^5n''p^5,$ $np^5n'p^5n''p^5$	$^2S(2) \ ^4S \ ^2P(6) \ ^4P(3) \ ^2D(4) \ ^4D(2) \ ^2F(2) \ ^4F$
$np^1n'p^1d^1, np^1n'p^5d^1,$ $np^1n'p^1d^9, np^1n'p^5d^9$	$^2S(2) \ ^4S \ ^2P(4) \ ^4P(2) \ ^2D(6) \ ^4D(3) \ ^2F(4) \ ^4F(2) \ ^2G(2) \ ^4G$
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	$^4F \ ^4P \ ^2G \ ^2F \ ^2D \ ^2P \ ^2S$

Para os casos de elétrons não equivalentes (elétrons em dois subníveis diferentes), pode-se aplicar o Método da Multiplicação dos Termos, conforme mostrado por COWAN (1981, pg. 111). Este método consiste em “multiplicar” os termos de cada uma das configurações eletrônicas com elétrons em subníveis diferentes. Por exemplo, no caso do He no estado excitado p^1d^1 , usando a Tabela 22, vemos que p^1 tem apenas o termo 2P ($L = 1; S = 1/2$) e d^1 ($L = 2; S = 1/2$) apenas o termo 2D ($L = 2; S = 1/2$). Assim, podemos montar tabelas para calcular os valores possíveis de L e S para os termos da configuração p^1d^1 , considerando o modelo vetorial:

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, L_1 + L_2 - 2, \dots, |L_1 - L_2|$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, S_1 + S_2 - 2, \dots, |S_1 - S_2|$$

onde os índices 1 e 2 referem-se aos termos dos subníveis contendo elétrons não equivalentes, no caso o subnível p, com um elétron, e o subnível d, também com um elétron, respectivamente. Dessa forma, formamos uma tabela com os termos de uma configuração como rótulos de linhas e os termos da outra configuração como rótulos de colunas. No centro da tabela calculamos os números quânticos momento angular orbital e momento angular de spin dos termos da configuração p^1d^1 e depois transformamos os valores de L e S obtidos nos símbolos dos termos segundo o acoplamento LS , conforme mostrado na Tabela 27.

Tabela 27. Obtendo os termos para o átomo de He na configuração $2p^1 3d^1$.

Valores de L	$d^1: ^2D (L = 2)$
$p^1: ^2P (L = 1)$	$L = 3, 2, 1 \Rightarrow F, D, P$
Valores de S	$d^1: ^2D (S = 1/2)$
$p^1: ^2P (S = 1/2)$	$S = 1, 0 \Rightarrow 2S+1 = 3, 1$
Termos p^1d^1	2D
2P	$^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P,$ ou $^{3,1}F \ ^{3,1}D \ ^{3,1}P$

Este é mesmo resultado já obtido na Tabela 2.

Para um caso mais simples, como s^1p^1 , teremos os resultados mostrados na Tabela 28.

Tabela 28. Obtendo os termos para a configuração s^1p^1 .

Valores de L	$p^1: {}^2P (L = 1)$
$s^1: {}^2S (L = 0)$	$L = 1 \Rightarrow P$
Valores de S	$p^1: {}^2P (S = \frac{1}{2})$
$s^1: {}^2S (S = \frac{1}{2})$	$S = 1, 0 \Rightarrow 2S+1 = 3, 1$
Termos s^1p^1	2P
2S	${}^3P, {}^1P$ ou ${}^{3,1}P$

Esse é o mesmo resultado indicado abaixo da Tabela 25.

Para casos mais complexos, como na configuração p^2d^2 , fica bem evidente a vantagem desse Método de Multiplicação dos Termos, permitindo determinar todos os 49 termos existentes, conforme mostrado na Tabela 29.

Tabela 29. Obtendo os termos para a configuração p^2d^2 .

Valores de L	d^2	d^2	d^2	d^2	d^2
	${}^1S (L = 0)$	${}^3P (L = 1)$	${}^1D (L = 2)$	${}^3F (L = 3)$	${}^1G (L = 4)$
p^2	$L = 1$	$L = 2, 1, 0$	$L = 3, 2, 1$	$L = 4, 3, 2$	$L = 5, 4, 3 \Rightarrow$
${}^3P (L = 1)$	$\Rightarrow P$	$\Rightarrow D, P, S$	$\Rightarrow F, D, P$	$\Rightarrow G, F, D$	G, F, D
p^2	$L = 2$	$L = 3, 2, 1$	$L = 4, 2, 1, 0$	$L = 5, 4, 3, 2, 1$	$L = 6, 5, 4, 3, 2$
${}^1D (L = 2)$	$\Rightarrow D$	$\Rightarrow F, D, P$	$\Rightarrow G, F, D, P, S$	$\Rightarrow H, G, F, D, P$	$\Rightarrow I, H, G, F, D$
p^2	$L = 0$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 3$	$L = 4$
${}^1S (L = 0)$	$\Rightarrow S$	$\Rightarrow P$	$\Rightarrow D$	$\Rightarrow F$	$\Rightarrow G$

Valores de S	d ² ¹ S (S= 0)	d ² ³ P (S= 1)	d ² ¹ D (S= 0)	d ² ³ F (S= 1)	d ² ¹ G (S= 0)
p ² ³ P (S= 1)	S = 1 2S+1 = 3	S = 2, 1, 0 2S+1 = 5, 3, 1	S = 1 2S+1 = 3	S = 2, 1, 0 2S+1 = 5, 3, 1	S = 1 2S+1 = 3
p ² ¹ D (S= 0)	S = 0 2S+1 = 1	S = 1 2S+1 = 3	S = 0 2S+1 = 1	S = 1 2S+1 = 3	S = 0 2S+1 = 1
p ² ¹ S (S= 0)	S = 0 2S+1 = 1	S = 1 2S+1 = 3	S = 0 2S+1 = 1	S = 1 2S+1 = 3	S = 0 2S+1 = 1

Termos	d ²	d ²	d ²	d ²	d ²
p ² d ²	¹ S	³ P	¹ D	³ F	¹ G
p ² ³ P	³ P	^{5,3,1} D, ^{5,3,1} P, ^{5,3,1} S	³ F, ³ D, ³ P	^{5,3,1} G, ^{5,3,1} F, ^{5,3,1} D	³ G, ³ F, ³ D
p ² ¹ D	¹ D	³ F, ³ D, ³ P	¹ G, ¹ F, ¹ D, ¹ P, ¹ S	³ H, ³ G, ³ F, ³ D, ³ P	¹ I, ¹ H, ¹ G, ¹ F, ¹ D
p ² ¹ S	¹ S	³ P	¹ D	³ F	¹ G

Conforme a Regra de Hund, o termo mais estável é o quinteto ⁵G.

IV - Acoplamento jj

Para átomos pesados e alguns estados excitados de átomos leves e pesados a interação spin-órbita torna-se maior do que a interação eletrostática e o acoplamento chamado de jj é uma descrição melhor para os estados eletrônicos de um átomo. Neste caso, o momento angular orbital, l , e o momento angular de spin, s , de cada elétron, acoplam-se para formar o momento angular total do elétron, j . Por sua vez, estes vetores j de cada elétron acoplam-se para compor o momento angular total do átomo, J .

Embora as regras e procedimentos a serem observados no caso do acoplamento jj sejam diferentes daquelas que vimos para o acoplamento LS , obter os termos para o caso jj é, de uma certa forma, mais rápido e mais simples. Para o acoplamento jj , o Princípio de Exclusão de Pauli indica que não se pode ter dois elétrons com os mesmos números quânticos l , s , j e m_j , onde m_j são as projeções do vetor momento angular total do elétron, j , seguindo as mesmas regras da mecânica quântica que levam às Figs. 1 a 3, conforme os limites

$$-j \leq m_j \leq j$$

Diferentemente do acoplamento LS , não há uma notação universal para os termos do acoplamento jj . A notação que será seguida aqui se deve a Haigh (1995) e indica os valores de j de cada elétron, separados por vírgula, entre parênteses, e o valor do J total do átomo aparece como um índice inferior, da seguinte forma:

$$(j_1, j_2, \dots, j_n)_J^\circ$$

O índice $^\circ$ tem o mesmo significado que no acoplamento LS .

IV.1 - Configuração eletrônica (p^2)

Para ambos os elétrons temos $l = 1$ e $s = 1/2$, o que leva a dois possíveis valores de j para cada elétron:

$$j = l + s, l + s - 1, l + s - 2, \dots, |l - s|$$

$$j = 3/2 \text{ e } 1/2$$

Assim, temos três casos possíveis, indicados pelos respectivos símbolos dos termos:

$$j_1 = 3/2 \text{ e } j_2 = 3/2, \text{ ou seja } (3/2, 3/2)$$

$$j_1 = 3/2 \text{ e } j_2 = 1/2, \text{ ou seja } (3/2, 1/2)$$

$$j_1 = 1/2 \text{ e } j_2 = 1/2, \text{ ou seja } (1/2, 1/2)$$

O caso (1/2, 3/2) é considerado idêntico ao (3/2, 1/2) :

Caso (3/2, 1/2)

Como os valores de j são diferentes, podemos ter microestados para os quais os valores de m_j sejam iguais para os dois elétrons, pois não estaremos violando a regra de que os quatro números quânticos l, s, j e m_j não podem ser iguais para quaisquer dois elétrons (Princípio de Exclusão de Pauli). A Tabela 30 mostra os microestados válidos, juntamente com o valor de M_j que corresponde à soma dos valores de m_j dos elétrons. Até certo ponto, pode-se considerar que os diferentes valores de m_j disponíveis são os “orbitais m_j ”, onde colocamos os elétrons, agora indicados por “#”, para ressaltar que em cada microestado não temos mais as duas possibilidades de spin, como no acoplamento LS . A contabilidade dos valores de M_j é mostrada na Tabela 31.

Tabela 30. Microestados para o caso (3/2, 1/2) da configuração p^2 , segundo o acoplamento jj .

elétron 1 ($j = 3/2$)				elétron 2 ($j = 1/2$)		$M_j = \sum m_j$
$m_j = -3/2$	$m_j = -1/2$	$m_j = 1/2$	$m_j = 3/2$	$m_j = -1/2$	$m_j = 1/2$	
#				#		-2
#					#	-1
	#			#		-1
	#				#	0
		#		#		0
		#			#	1
			#	#		1
			#		#	2

Tabela 31. Contabilidade dos microestados com diferentes valores de M_J para o caso $(3/2, 1/2)$ da configuração p^2 , segundo o acoplamento jj .

	número de microestados	número de microestados após retirar o termo $(3/2, 1/2)_2$
$M_J = 2$	1	
$M_J = 1$	2	1
$M_J = 0$	2	1
$M_J = -1$	2	1
$M_J = -2$	1	

Observa-se que temos ocorrências de valores de M_J que vão de $M_J = 2$ até $M_J = -2$, indicando, portanto, um $J = 2$. Dessa forma, podemos dizer que temos o termo $(3/2, 1/2)_2$. Se retiramos um microestado de cada linha correspondendo a este termo, obtemos a coluna da direita na Tabela 31. Como agora temos $M_J = 1$ até $M_J = -1$, significa que $J = 1$, levando ao termo $(3/2, 1/2)_1$. Esses resultados podem ser resumidos indicando-se o termo como

$$(3/2, 1/2)_{2,1}$$

Caso $(3/2, 3/2)$

Como agora os valores de j de ambos elétrons são iguais, devemos ter cuidado para não violar o Princípio de Exclusão de Pauli. Assim, não podemos considerar microestados para os quais ambos os elétrons tenham o mesmo m_j . A Tabela 32 apresenta os microestados válidos. Deve-se notar que ao compor os microestados foi utilizado um processo de preenchimento sistemático, sempre da esquerda para a direita, sem repetições. Assim, nas primeiras três linhas da tabela colocamos o elétron 1 no “orbital” $m_j = -3/2$. Como $j_1 = j_2$ não podemos ter m_j iguais. Desta forma, não podemos colocar o elétron 2 no “orbital” $m_j = -3/2$, devendo utilizar os “orbitais” mais à direita. Seguindo este procedimento, ao chegarmos na quarta linha da tabela colocamos o elétron 1 no “orbital” $m_j = -1/2$ e o elétron 2 sempre mais à direita que o “orbital” $m_j = -1/2$, e assim por diante.

Tabela 32. Microestados para o caso $(3/2, 3/2)$ da configuração p^2 , segundo o acoplamento jj .

elétron 1 ($j = 3/2$)				elétron 2 ($j = 3/2$)				$M_J = \sum m_j$
m_j	m_j	m_j	m_j	m_j	m_j	m_j	m_j	
-3/2	-1/2	1/2	3/2	-3/2	-1/2	1/2	3/2	
#					#			-2
#						#		-1
#							#	0
	#					#		0
	#						#	1
		#					#	2

A contabilidade dos valores de M_J é apresentada na Tabela 33, onde podemos observar que temos ocorrências de M_J de 2 a -2, indicando um $J = 2$, levando ao termo $(3/2, 3/2)_2$. Retirando-se as ocorrências deste termo, ficamos com a terceira coluna da Tabela 33, que tem apenas uma ocorrência para $M_J = 0$, indicando um valor de $J = 0$ e levando ao termo $(3/2, 3/2)_0$. Em resumo,

$$(3/2, 3/2)_{2,0}$$

Tabela 33. Contabilidade dos microestados com diferentes valores de M_J para o caso $(3/2, 3/2)$ da configuração p^2 , segundo o acoplamento jj .

	número de microestados	número de microestados após retirar o termo $(3/2, 3/2)_2$
$M_J = 2$	1	
$M_J = 1$	1	
$M_J = 0$	2	1
$M_J = -1$	1	
$M_J = -2$	1	

Caso (1/2, 1/2)

Novamente neste caso temos $j_1 = j_2$, proibindo que tenhamos o mesmo valor de m_j para ambos os elétrons. Desta forma, apenas um micro estado pode ser construído, conforme mostrado na Tabela 34. Como o único valor de M_j é zero, temos $J = 0$ e o termo é

$$(1/2, 1/2)_0$$

Tabela 34. Microestados para o caso (1/2, 1/2) da configuração p^2 , segundo o acoplamento jj .

elétron 1 ($j = 1/2$)		elétron 2 ($j = 1/2$)		$M_j = \sum m_j$
m_j	m_j	m_j	m_j	
-1/2	1/2	-1/2	1/2	
#			#	0

Desta forma, todos os termos para a configuração p^2 segundo o acoplamento jj são

$$(3/2, 3/2)_{2,0} (3/2, 1/2)_{2,1} (1/2, 1/2)_0$$

É importante ressaltar que independentemente do modelo de acoplamento usado, LS ou jj , a mesma quantidade e os mesmos valores de J são obtidos. Assim, conforme indicado na Tabela 22, segundo o acoplamento LS para a configuração p^2 temos os termos $^3P_{2,1,0}$, 1D_2 , 1S_0 , que em conjunto apresentam dois valores de $J=2$, um valor de $J=1$ e dois valores de $J=0$. Estes são os mesmos valores de J observados segundo o acoplamento jj . Este é um ponto importante, pois reforça a idéia de que os valores de J é que determinam os diferentes níveis de energia do átomo. A conexão entre os termo LS e jj , para o caso p^2 , é apresentada na Figura 5.

Como se observa na Figura 5, à medida que descemos na Tabela Periódica, indo do C ao Pb, os termos com diferentes valores de J do tripleto 3P , vão se afastando uns dos outros. Isto se observa para outras configurações eletrônicas, sendo um comportamento geral.

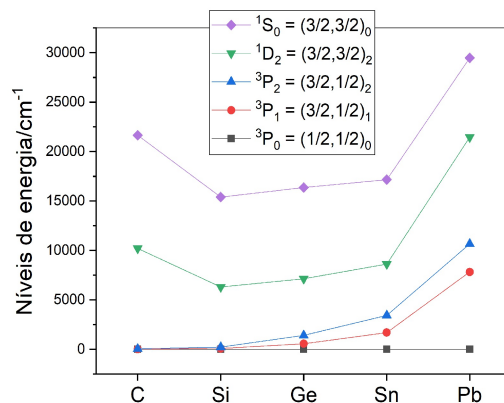


Fig. 5. Correlação entre os termos LS e jj para a configuração p^2 .

IV.2 - Regras de Hund no acoplamento jj

As **Regras de Hund** para configurações eletrônicas com apenas um subnível parcialmente cheio ou completo, segundo o acoplamento jj estabelecem que:

- 1- O termo de menor energia será aquele que tiver o maior número de elétrons com os menores valores de j ;
- 2- Caso o termo de menor energia tenha mais de um valor de J , o termo de menor energia será o que tiver maior valor de J .

Exemplificando, para a configuração p^2 , o termo de menor energia será o $(1/2, 1/2)_0$ e no caso do p^4 (ver Tabela 45 adiante) será o $(3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_2$.

Para configurações eletrônicas contendo mais de um subnível incompleto (ver Tabela 42), as regras de Hund são mais elaboradas, e não serão abordadas aqui (ver Campbell (1998)).

IV.3 - Configuração eletrônica (p^3)

Para todos os três elétrons temos $l = 1$ e $s = 1/2$, o que leva a dois possíveis valores de j para cada elétron:

$$j = l + s, l + s - 1, l + s - 2, \dots, |l - s|$$

$$j = 3/2 \text{ e } 1/2$$

Assim, temos quatro casos possíveis:

$$j_1 = 3/2, j_2 = 3/2, j_3 = 3/2, \text{ ou seja } (3/2, 3/2, 3/2)$$

$$j_1 = 3/2, j_2 = 3/2, j_3 = 1/2, \text{ ou seja } (3/2, 3/2, 1/2)$$

$$j_1 = 3/2, j_2 = 1/2, j_3 = 1/2, \text{ ou seja } (3/2, 1/2, 1/2)$$

$$j_1 = 1/2, j_2 = 1/2, j_3 = 1/2, \text{ ou seja } (1/2, 1/2, 1/2)$$

Caso (3/2, 3/2, 3/2)

Como os valores de j são todos iguais, não podemos repetir o mesmo m_j para qualquer dos elétrons. Podemos aqui, entretanto, simplificar o processo de construção dos microestados, montando uma única tabela de “orbitais” m_j , na qual não podemos colocar dois elétrons no mesmo “orbital”, conforme mostrado na Tabela 35. Este é um procedimento que também poderia ter sido usado na Tabela 32.

Tabela 35. Microestados para o caso (3/2, 3/2, 3/2) da configuração p^3 , segundo o acoplamento jj .

elétrons 1, 2 e 3 ($j_1 = j_2 = j_3 = 3/2$)				
m_j	m_j	m_j	m_j	$M_J = \sum m_j$
-3/2	-1/2	1/2	3/2	
#	#	#		-3/2
#	#		#	-1/2
#		#	#	1/2
	#	#	#	3/2

Como a coluna da direita da Tabela 35 apresenta valores de M_J diferentes que vão de 3/2 a -3/2, isto indica um único valor de $J = 3/2$ e o termo é

$$(3/2, 3/2, 3/2)_{3/2}^{\circ}$$

Caso (3/2, 3/2, 1/2)

Como temos dois valores de j iguais, podemos colocar dois elétrons num conjunto de “orbitais” m_j que vão de 3/2 a -3/2 e o outro elétron num outro conjunto de “orbitais” m_j que vão de 1/2 a -1/2, conforme mostrado na Tabela 36. A contabilidade dos valores de M_J encontra-se na Tabela 37.

Como se observa na Tabela 37 podemos extrair três termos, com os valores de J iguais a 5/2, 3/2 e 1/2, levando ao termo

$$(3/2, 3/2, 1/2)_{5/2, 3/2, 1/2}^{\circ}$$

Tabela 36. Microestados para o caso $(3/2, 3/2, 1/2)$ da configuração p^3 no acoplamento jj .

elétrons 1 e 2 ($j_1 = j_2 = 3/2$)				elétron 3 ($j = 1/2$)		$M_J = \sum m_j$
m_j	m_j	m_j	m_j	m_j	m_j	
-3/2	-1/2	1/2	3/2	-1/2	1/2	
#	#			#		-5/2
#	#				#	-3/2
#		#		#		-3/2
#		#			#	-1/2
#			#	#		-1/2
#			#		#	1/2
	#	#		#		-1/2
	#	#			#	1/2
	#		#	#		1/2
	#		#		#	3/2
		#	#	#		3/2
		#	#		#	5/2

Tabela 37. Contabilidade dos microestados com diferentes valores de M_J para o caso $(3/2, 3/2, 1/2)$ da configuração p^3 , segundo o acoplamento jj .

	número de microestados	número de microestados após retirar o termo $(3/2, 3/2, 1/2)_{5/2}$	número de microestados após retirar o termo $(3/2, 3/2, 1/2)_{3/2}$
$M_J = 5/2$	1		
$M_J = 3/2$	2	1	
$M_J = 1/2$	3	2	1
$M_J = -1/2$	3	2	1
$M_J = -3/2$	2	1	
$M_J = -5/2$	1		

Caso $(3/2, 1/2, 1/2)$

Novamente temos dois valores de j iguais, permitindo colocar dois elétrons em “orbitais” diferentes num conjunto de “orbitais” m_j que vão de $1/2$ a $-1/2$ e o outro elétron nos “orbitais” m_j que vão de $3/2$ a $-3/2$, conforme mostrado na Tabela 38. Como na coluna da direita dessa tabela não temos valores repetidos, temos apenas um único valor de $J = 3/2$, levando ao termo

$$(3/2, 1/2, 1/2)_{3/2}^{\circ}$$

Tabela 38. Microestados para o caso $(3/2, 1/2, 1/2)$ da configuração p^3 no acoplamento jj .

elétron 1 ($j_1 = 3/2$)				elétrons 2 e 3 ($j_2 = j_3 = 1/2$)		$M_J = \sum m_j$
m_j	m_j	m_j	m_j	m_j	m_j	
$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$	$-1/2$	$1/2$	
#				#	#	$-3/2$
	#			#	#	$-1/2$
		#		#	#	$1/2$
			#	#	#	$3/2$

Caso (1/2, 1/2, 1/2)

Sendo todos os valores de j iguais, não temos como atribuir três valores de m_j diferentes, um para cada elétron, pois só dispomos de $m_j = 1/2$ e $m_j = -1/2$, sendo impossível construir um microestado válido para este caso.

Resumindo todos os termos obtidos para a configuração p^3 segundo o acoplamento jj são os seguintes:

$$(3/2, 3/2, 3/2)_{3/2}^{\circ} \quad (3/2, 3/2, 1/2)_{5/2,3/2,1/2}^{\circ} \quad (3/2, 1/2, 1/2)_{3/2}^{\circ}$$

Novamente, os valores de J são os mesmos obtidos usando-se o acoplamento LS (Tabela 22) e a correlação entre os termos jj e LS pode ser visto na Fig. 6.

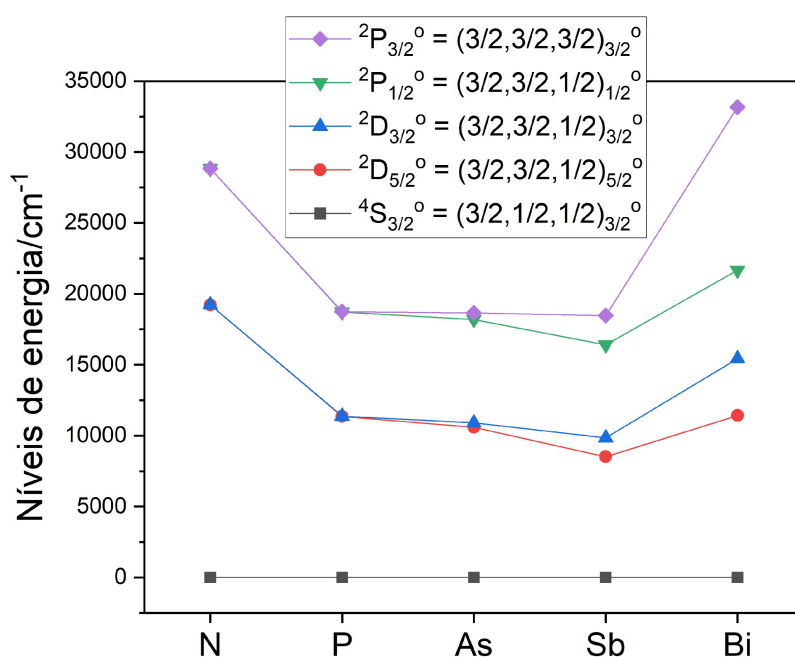


Figura 6. Correlação entre os termos LS e jj para a configuração p^3 .

Na Tabela 39 são apresentados os termos espectroscópicos segundo o acoplamento spin-órbita jj , envolvendo elétrons s e p , na notação completa.

Tabela 39. Termos espectroscópicos, segundo o acoplamento spin-órbita jj , na notação completa, para as configurações eletrônicas envolvendo apenas elétrons s e p .

s^1	$(1/2)_{1/2}$		
s^2	$(1/2, 1/2)_0$		
p^1	$(3/2)_{3/2}^\circ$	$(1/2)_{1/2}^\circ$	
p^2	$(3/2, 3/2)_{2,0}$	$(3/2, 1/2)_{2,1}$	$(1/2, 1/2)_0$
p^3	$(3/2, 3/2, 3/2)_{3/2}^\circ$	$(3/2, 3/2, 1/2)_{5/2, 3/2, 1/2}^\circ$	$(3/2, 1/2, 1/2)_{3/2}^\circ$
p^4	$(3/2, 3/2, 3/2, 3/2)_0$	$(3/2, 3/2, 3/2, 1/2)_{2,1}$	$(3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_{2,0}$
p^5	$(3/2, 3/2, 3/2, 3/2, 1/2)_{1/2}^\circ$		
	$(3/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_{3/2}^\circ$		
p^6	$(3/2, 3/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_0$		

No caso dos elementos do Grupo 16, configuração eletrônica p^4 , a correlação entre os termos LS e jj mostra-se mais interessante e reforça a ideia de que o acoplamento jj é mais apropriado para descrever os níveis de energia dos elementos mais pesados e também o estados excitados mesmo dos elementos mais leves. Isso pode ser apreciado na Figura 7.

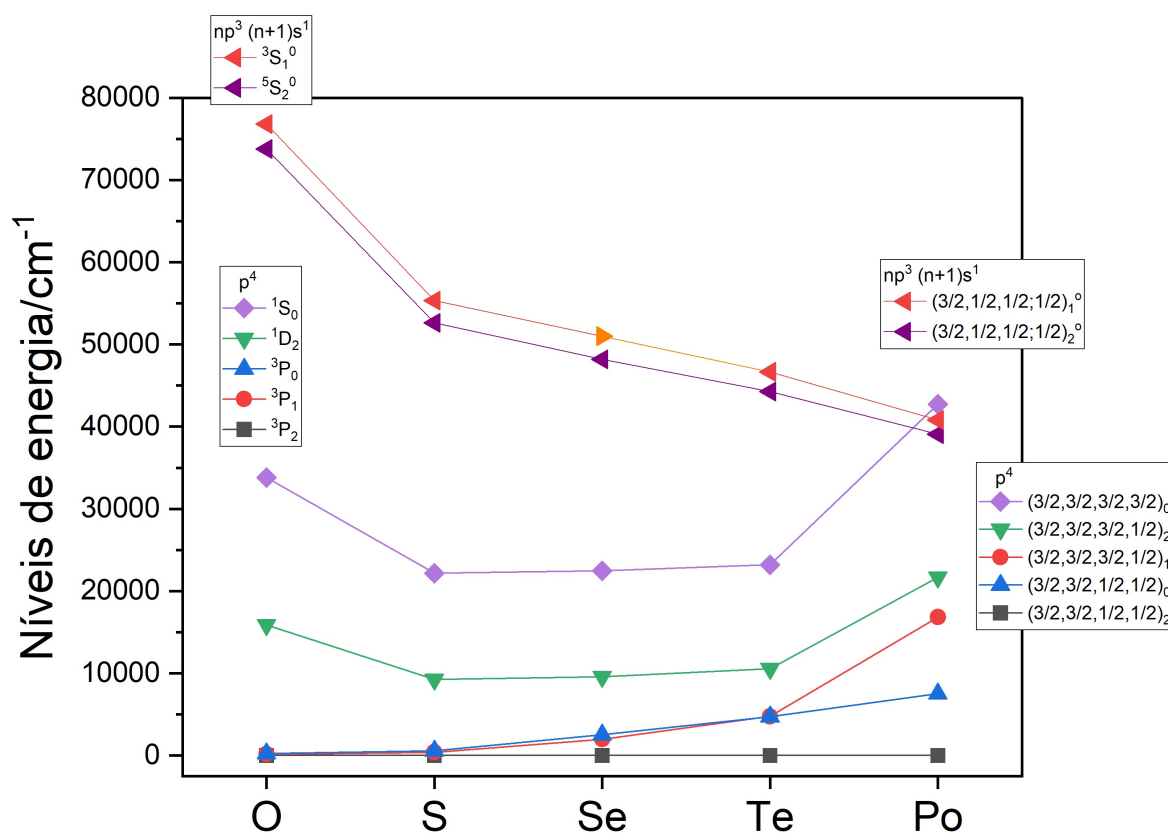


Figura 7. Correlação entre os termos LS e jj para a configuração p^4 .

Como pode-se observar na Figura 7, os termos de menor energia dos elementos O, S e Se pertencem ao tripleto ${}^3P_{2,1,0}$, sendo que, conforme as regras de Hund (ver III.2 regra 3b), o nível de menor energia é o de maior valor de J . Assim, observa-se a sequência ${}^3P_2 < {}^3P_1 < {}^3P_0$. Entretanto, a partir do Te, ocorre uma inversão entre a posição dos termos com valores de J iguais a 1 e 0, levando à sequência ${}^3P_2 < {}^3P_0 < {}^3P_1$. Para os elementos Te e Po nota-se ainda que distribuição dos níveis de menor energia assemelha-se mais à presença de dois dupletos, e não de um tripleto. Dessa forma, conforme a Tabela 42 e as Regras de Hund (ver item IV.2), o posicionamento dos níveis de energia do Po estão mais de acordo com os termos jj para a configuração eletrônica p^4 , pelos quais o termo de menor energia deve ser o duplete $(3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_{2,0}$, sendo o termo de menor energia o de maior valor de J .

Esses resultados são mais uma clara evidência de que para os elementos mais pesados o esquema de acoplamento spin-órbita LS não é o mais adequado, sendo o acoplamento jj uma

opção mais apropriada. Vale ressaltar, entretanto, que há outros esquemas de acoplamento spin-órbita, tais como os acoplamentos jK e LK , que não serão aqui abordados.

Um outro aspecto visível na Figura 8 é que os termos de menor energia, ${}^5S_2^{\circ}$ e ${}^3S_1^{\circ}$, do estado excitado $np^3(n+1)s^1$, aproximam-se bastante dos termos da configuração eletrônica p^4 , à medida que descemos na Tabela Periódica. Como pode ser visto no caso do Po, os termos de ambas as configurações eletrônicas chegam a ficar parcialmente intercalados. Mas o ponto principal que cabe aqui ressaltar é o fato de que os termos ${}^5S_2^{\circ}$ e ${}^3S_1^{\circ}$ apresentam-se sempre muito próximos um do outro, tanto para os elementos mais leves quanto para os mais pesados, sugerindo que esses termos são melhor descritos pelo dubleto $(3/2, 1/2, 1/2; 1/2)_{1,2}^{\circ}$, mesmo para os elementos mais leves como o oxigênio (ver item IV.6 e Tabela 45 adiante, para configurações com elétrons em orbitais diferentes segundo o acoplamento jj). Essa é uma evidência de que não só para o estado fundamental dos elementos mais pesados, mas também para estados eletrônicos excitados de elementos leves e pesados, o esquema de acoplamento jj oferece, muitas vezes, uma melhor descrição.

IV.4 - Notação abreviada no acoplamento jj

Uma vez que, à medida que o número de elétrons aumenta a notação para os termos jj torna-se enfadonha, pode-se optar por uma notação mais compacta ou abreviada. Da mesma forma que para o acoplamento LS , na qual os termos para as configurações $(p^1$ e $p^5)$, $(p^2$ e $p^4)$, $(d^1$ e $d^9)$, $(d^2$ e $d^8)$, etc., são os mesmos, pode-se fazer o mesmo no caso do acoplamento jj . Assim, a Tabela 40 apresenta os termos para o acoplamento jj , usando a notação abreviada, para todas as configurações envolvendo elétrons em orbitais s , p e d . Mas vale notar que nesse caso as Regras de Hund são diferentes. Por esse motivo, embora mais prática, recomenda-se aos menos experientes com os termos jj o uso da notação completa.

Tabela 40. Termos espectroscópicos, segundo o acoplamento spin-órbita jj , empregando a notação abreviada, para as configurações eletrônicas envolvendo subníveis mais do que semicheio e elétrons nos orbitais s, p e d.

s^1	$(1/2)_{1/2}$		
s^2	$(1/2, 1/2)_0$		
p^1, p^5	$(3/2)_{3/2}^\circ$	$(1/2)_{1/2}^\circ$	
p^2, p^4	$(3/2, 3/2)_{2,0}$	$(3/2, 1/2)_{2,1}$	$(1/2, 1/2)_0$
p^3	$(3/2, 3/2, 3/2)_{3/2}^\circ$	$(3/2, 3/2, 1/2)_{5/2, 3/2, 1/2}^\circ$	$(3/2, 1/2, 1/2)_{3/2}^\circ$
p^6	$(3/2, 3/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_0$		
d^1, d^9	$(5/2)_{5/2}$	$(3/2)_{3/2}$	
d^2, d^8	$(5/2, 5/2)_{4,2,0}$	$(5/2, 3/2)_{4,3,2,1}$	$(3/2, 3/2)_{2,0}$
d^3, d^7	$(5/2, 5/2, 5/2)_{9/2, 5/2, 3/2}$		
	$(5/2, 5/2, 3/2)_{11/2, 9/2, 7/2(2), 5/2(2), 3/2(2), 1/2}$		
	$(5/2, 3/2, 3/2)_{9/2, 7/2, 5/2(2), 3/2, 1/2(2)}$		
	$(3/2, 3/2, 3/2)_{3/2}$		
d^4, d^6	$(5/2, 5/2, 5/2, 5/2)_{4,2,1}$		
	$(5/2, 5/2, 5/2, 3/2)_{6, 5, 4(2), 3(3), 2(2), 1(2), 0}$		
	$(5/2, 5/2, 3/2, 3/2)_{6, 5, 4(3), 3(2), 2(4), 1, 0(2)}$		
	$(5/2, 3/2, 3/2, 3/2)_{4, 3, 2, 1}$		
	$(3/2, 3/2, 3/2, 3/2)_0$		
d^5	$(5/2, 5/2, 5/2, 5/2, 5/2)_{5/2}$		
	$(5/2, 5/2, 5/2, 5/2, 3/2)_{11/2, 9/2, 7/2(2), 5/2(2), 3/2(2), 1/2}$		
	$(5/2, 5/2, 5/2, 3/2, 3/2)_{13/2, 11/2, 9/2(3), 7/2(3), 5/2(4), 3/2(3), 1/2(2)}$		
	$(5/2, 5/2, 3/2, 3/2, 3/2)_{11/2, 9/2, 7/2(2), 5/2(2), 3/2(2), 1/2}$		
	$(5/2, 3/2, 3/2, 3/2, 3/2)_{5/2}$		

IV.5 - Regras de Hund para a notação abreviada no acoplamento jj

Para o acoplamento jj , na notação abreviada, **para as configurações eletrônicas onde o subnível está mais do que semicheio**, os termos de menor energia são dados pela **Regra de Hund modificada**:

1- O termo de menor energia será aquele que tiver o maior número de elétrons com os **maiores** valores de j ;

2- Caso o termo de menor energia tenha mais de um valor de J , o termo de menor energia será o que tiver maior valor de J .

Exemplificando, para a configuração p^2 , o termo de menor energia, como já visto no item IV.2, será o $(1/2, 1/2)_0$ e no caso do p^4 , **usando-se a notação abreviada**, será o $(3/2, 3/2)_2$.

IV.6 - Configurações eletrônicas com elétrons em subníveis diferentes: caso (s^1p^1)

Da mesma forma como ocorreu para o acoplamento LS , os elétrons em orbitais diferentes são tratados de maneira independente, um do outro.

Para o elétron no orbital s temos $l = 0$ e $s = 1/2$, o que leva a apenas um valor de j :

$$j = l + s, l + s - 1, l + s - 2, \dots, |l - s|$$

$$j = 1/2$$

Para o elétron no orbital p temos $l = 1$ e $s = 1/2$, o que leva a dois valores de j :

$$j = l + s, l + s - 1, l + s - 2, \dots, |l - s|$$

$$j = 3/2, 1/2$$

Assim, temos dois termos possíveis, sendo desejável indicar o orbital de origem para cada valor de j :

$$(p:3/2; s:1/2)$$

$$(p:1/2; s:1/2)$$

Termo ($p:3/2; s:1/2$)

Como os elétrons encontram-se em orbitais diferentes (s e p), não precisamos nos preocupar com o Princípio de Exclusão de Pauli. A Tabela 41 mostra os microestados válidos, juntamente com o valor de M_j que corresponde à soma dos valores de m_j dos elétrons. A contabilidade dos microestados dos valores de M_j é mostrada na Tabela 42.

Tabela 41. Microestados para o caso $(p:3/2; s:1/2)$ da configuração s^1p^1 , segundo o acoplamento jj .

elétron 1 ($j = 3/2$)				elétron 2 ($j = 1/2$)		$M_J = \sum m_j$
$m_j = -3/2$	$m_j = -1/2$	$m_j = 1/2$	$m_j = 3/2$	$m_j = -1/2$	$m_j = 1/2$	
#				#		-2
#					#	-1
	#			#		-1
	#				#	0
		#		#		0
		#			#	1
			#	#		1
			#		#	2

Tabela 42. Contabilidade dos microestados com diferentes valores de M_J para o caso $(p:3/2; s:1/2)$ da configuração s^1p^1 , segundo o acoplamento jj .

	número de microestados	número de microestados após retirar o termo $(p:3/2; s:1/2)_2$
$M_J = 2$	1	
$M_J = 1$	2	1
$M_J = 0$	2	1
$M_J = -1$	2	1
$M_J = -2$	1	

Observa-se que temos ocorrências de valores de M_J que vão de $M_J = 2$ até $M_J = -2$, indicando, portanto, um $J = 2$. Dessa forma, podemos dizer que temos o termo $(p:3/2; s:1/2)_2$. Se retiramos um microestado de cada linha correspondendo a este termo, obtemos a coluna da direita na Tabela 39. Como agora temos $M_J = 1$ até $M_J = -1$, significa que $J = 1$, levando ao termo $(p:3/2; s:1/2)_1$. Esses resultados podem ser resumidos indicando-se o termo como

$$(p:3/2; s:1/2)_{2,1}^0$$

Termo (p:1/2; s:1/2)

Como os elétrons encontram-se em orbitais diferentes (s e p), não precisamos nos preocupar com o Princípio de Exclusão de Pauli. A Tabela 43 mostra os microestados válidos, juntamente com o valor de M_J que corresponde à soma dos valores de m_j dos elétrons. A contabilidade dos microestados dos valores de M_J é mostrada na Tabela 44.

Tabela 43. Microestados para o caso (p:1/2; s:1/2) da configuração s^1p^1 , segundo o acoplamento jj .

elétron 1 ($j = 1/2$)		elétron 2 ($j = 1/2$)		$M_J = \sum m_j$
m_j	m_j	m_j	m_j	
-1/2	1/2	-1/2	1/2	
#		#		-1
#			#	0
	#	#		0
	#		#	1

Tabela 44. Contabilidade dos microestados com diferentes valores de M_J para o caso (p:1/2, s:1/2) da configuração s^1p^1 , segundo o acoplamento jj .

	número de microestados	número de microestados após retirar o termo (p:1/2; s:1/2) ₁
$M_J = 1$	1	
$M_J = 0$	2	1
$M_J = -1$	1	

Observa-se que temos ocorrências de valores de M_J que vão de $M_J = 1$ até $M_J = -1$, indicando, portanto, um $J = 1$. Dessa forma, podemos dizer que temos o termo (p:1/2; s:1/2)₁. Se retiramos um microestado de cada linha correspondendo a este termo, obtemos a coluna da direita na Tabela 44. Como agora só temos $M_J = 0$, significa que $J = 0$, levando ao termo (p:1/2; s:1/2)₀. Esses resultados podem ser resumidos indicando-se o termo como

$$(p:1/2; s:1/2)_{1,0}$$

Desta forma, todos os termos para a configuração s^1p^1 segundo o acoplamento jj são

$$(p:3/2; s:1/2)_{2,1}^{\circ} (p:1/2; s:1/2)_{1,0}^{\circ}$$

Os termos para outras configurações estão indicados na Tabela 45, suprimindo-se a indicação do orbital de origem de cada valor de j , e onde $ns^1n's^1$, por exemplo, significa dois elétrons em orbitais s de camadas diferentes. É interessante notar que para as configurações onde há elétrons em orbitais do mesmo tipo, por exemplo, $np^1n'p^1$, $nd^1n'd^1$, etc. (com exceção do caso $ns^1n's^1$), o número de valores de J é menor que no acoplamento LS , significando que alguns termos LS , passaram a ser degenerados no acoplamento jj . Cabe ressaltar também que o uso de um ponto e vírgula separando os valores de j dos elétrons em orbitais diferentes, como no caso s^1p^3 , embora não seja estritamente necessário, ajuda a entender melhor como os valores de J foram obtidos, uma vez que não é indicado o orbital de origem dos valores de j .

Tabela 45. Termos espectrais para configurações eletrônicas envolvendo elétrons em orbitais diferentes (elétrons não equivalentes), segundo o acoplamento jj .

$ns^1n's^1$	$(1/2,1/2)_{1,0}$
s^1p^1	$(3/2;1/2)_{2,1}^{\circ} (1/2;1/2)_{1,0}^{\circ}$
s^1p^3	$(3/2,3/2,3/2;1/2)_{2,1} (3/2,3/2,1/2;1/2)_{3,2(2),1(2),0} (3/2,1/2,1/2;1/2)_{2,1}$
$np^1n'p^1$	$(3/2,3/2)_{3,2,1,0} (3/2,1/2)_{2,1} (1/2,1/2)_{1,0}$
s^1d^1	$(5/2;1/2)_{3,2} (3/2;1/2)_{2,1}$
s^1d^2	$(5/2,5/2;1/2)_{9/2,7/2,5/2,3/2,1/2} (5/2,3/2;1/2)_{9/2,2(7/2),2(5/2),2(3/2),1/2}$ $(3/2,3/2;1/2)_{5/2,3/2,1/2}$
$s^1p^1d^1$	$(5/2;3/2;1/2)_{9/2,2(7/2),2(5/2),2(3/2),1/2}^{\circ} (5/2;1/2;1/2)_{5/2}^{\circ}$, $(3/2;3/2;1/2)_{7/2,2(5/2),2(3/2),2(1/2)}^{\circ}$, $(3/2;1/2;1/2)_{3/2}^{\circ}$
p^1d^1	$(5/2;3/2)_{4,3,2,1}^{\circ} (5/2;1/2)_{3,2}^{\circ} (3/2;3/2)_{3,2,1,0}^{\circ} (3/2;1/2)_{2,1}^{\circ}$
$nd^1n'd^1$	$(5/2,5/2)_{5,4,3,2,1,0} (5/2,3/2)_{4,3,2,1} (3/2,3/2)_{3,2,1,0}$

V - Termos espectroscópicos e o espectro de emissão dos elementos

Uma vez estabelecidos os termos espectroscópicos para as diferentes configurações eletrônicas de um dado elemento químico, pode-se fazer a atribuição dos termos espectroscópicos envolvidos na emissão de cada uma das linhas espectrais dos elementos. Estas atribuições levaram a se observar que as transições entre alguns termos ocorrem, mas outras não são observadas. Dessa forma foram estabelecidas as chamadas “regras de seleção”, conforme indicadas a seguir.

V.1 - Regras de seleção para o acoplamento *L-S*

Para os átomos hidrogenóides e metais alcalinos, considerando-se apenas as transições permitidas por dipolo elétrico, teremos:

i) As transições permitidas devem envolver o “salto” de apenas um elétron;

ii) Para o elétron que está sofrendo alteração nos seus números quânticos:

$$\Delta l = \pm 1$$

iii) A regra (ii) equivale a dizer que são permitidas apenas as transições entre termos de paridade diferente (**Regra de Laporte**), ou seja,

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

onde T° ou T significa o símbolo de um termo espectroscópico.

iv) $\Delta S = 0$

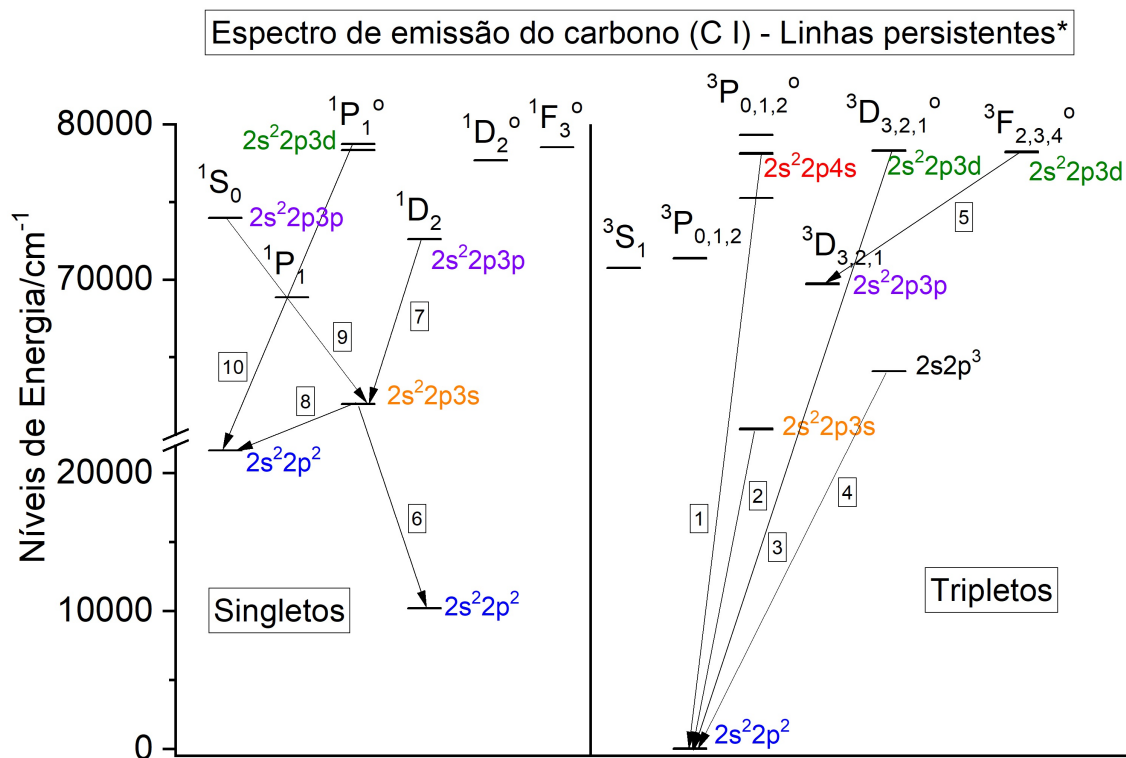
v) $\Delta L = \pm 1$

vi) $\Delta J = 0, \pm 1$; ($J = 0 \rightarrow J = 0$ é proibida)

vii) $\Delta M_J = 0, \pm 1$; ($M_J = 0 \rightarrow M_J = 0$ é proibida se $\Delta J = 0$)

Para os átomos multieletrônicos, a regra (v), $\Delta L = \pm 1$, é acrescida de $\Delta L = 0$. Entretanto, a regra (iii), $T^{\circ} \leftrightarrow T$, acaba impedindo esta possibilidade em muitos casos. Além disso esta regra (iii) também pode ser escrita como $T_g \leftrightarrow T_u$.

A Figura 8 apresenta os termos espectroscópicos dos níveis de menor energia do átomo de carbono neutro (C I) e as transições eletrônicas predominantes no seu espectro de emissão. Para alguns termos são indicadas as configurações eletrônicas que deram origem a esses termos, sendo usada uma mesma cor para uma mesma configuração eletrônica.



*Sansonetti, J. E.; Martin, W. C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, *34*, 1559-2259

Figura 8. Linhas persistentes do espectro de emissão do carbono neutro (C I). Os símbolos dos termos espectroscópicos estão indicados no topo do gráfico e valem para todos os níveis de energia abaixo, seguindo-se uma linha imaginária vertical. Por exemplo, o termo de menor energia de todos, posicionado em energia zero, $^3P_{0,1,2}$, é também o símbolo do termo espectroscópico indicado no nível verticalmente acima em energia, aproximadamente, 71.350 cm^{-1} .

Deve-se perceber que, de acordo com a regra de seleção (iv), $\Delta S = 0$, observam-se apenas as transições entre termos de mesma multiplicidade de spin, ou seja, não aparecem transições entre um termo que esteja do lado esquerdo e outro do lado direito da figura. Também de acordo

com a regra de seleção (iii), $T^{\circ} \leftrightarrow T$, observam-se apenas transições entre termos de paridade diferente, por exemplo, a transição rotulada como [1], ocorre entre os termos ${}^3P_{0,1,2} \leftarrow {}^3P_{0,1,2}^{\circ}$. Com relação à regra (vi), $\Delta J = 0, \pm 1$, esta também é obedecida, considerando-se os valores de J para as respectivas transições entre estados tripleto, conforme indicado para as linhas listadas abaixo.

$$[1] \ 128,03330 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 4s^1 ({}^3P_2^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_2) \quad \Delta J = 0 \quad \Delta L = 0$$

[2] São 6 linhas muito próximas

$$165,8121 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3s^1 ({}^3P_1^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_2) \quad \Delta J = +1 \quad \Delta L = 0$$

$$165,7907 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3s^1 ({}^3P_0^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_1) \quad \Delta J = +1 \quad \Delta L = 0$$

$$165,7379 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3s^1 ({}^3P_1^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_1) \quad \Delta J = 0 \quad \Delta L = 0$$

$$165,7008 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3s^1 ({}^3P_2^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_2) \quad \Delta J = 0 \quad \Delta L = 0$$

$$165,6928 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3s^1 ({}^3P_1^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_0) \quad \Delta J = -1 \quad \Delta L = 0$$

$$165,6267 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3s^1 ({}^3P_2^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_1) \quad \Delta J = -1 \quad \Delta L = 0$$

[3] São 4 linhas muito próximas

$$127,75497 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3d^1 ({}^3D_3^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_2) \quad \Delta J = -1 \quad \Delta L = -1$$

$$127,75131 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3d^1 ({}^3D_1^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_1) \quad \Delta J = 0 \quad \Delta L = -1$$

$$127,72824 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3d^1 ({}^3D_2^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_1) \quad \Delta J = -1 \quad \Delta L = -1$$

$$127,72453 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3d^1 ({}^3D_1^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_0) \quad \Delta J = -1 \quad \Delta L = -1$$

[4] São 3 linhas muito próximas

$$156,1438 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^3 ({}^3D_3^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_2) \quad \Delta J = -1 \quad \Delta L = -1$$

$$156,0709 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^3 ({}^3D_1^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_1) \quad \Delta J = 0 \quad \Delta L = -1$$

$$156,0682 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^3 ({}^3D_2^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^2 ({}^3P_1) \quad \Delta J = -1 \quad \Delta L = -1$$

[5] São 2 linhas muito próximas

$$117,5476 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3d^1 ({}^3F_3^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^1 3p^1 ({}^3D_2) \quad \Delta J = -1 \quad \Delta L = -1$$

$$117,5332 \text{ nm} \quad 2s^2 2p^1 3d^1 ({}^3F_4^{\circ}) \rightarrow 2s^2 2p^1 3p^1 ({}^3D_3) \quad \Delta J = -1 \quad \Delta L = -1$$

Para as transições entre estados singlete, a regra (vi), $\Delta J = 0, \pm 1$, também é obedecida:

[6] 193,0906 nm	$2s^2 2p^1 3s^1 (^1P_1^\circ) \rightarrow 2s^2 2p^2 (^1D_2)$	$\Delta J = +1$	$\Delta L = +1$
[7] 940,573 nm	$2s^2 2p^1 3p^1 (^1D_2) \rightarrow 2s^2 2p^1 3s^1 (^1P_1^\circ)$	$\Delta J = -1$	$\Delta L = -1$
[8] 247,8561 nm	$2s^2 2p^1 3s^1 (^1P_1^\circ) \rightarrow 2s^2 2p^2 (^1S_0)$	$\Delta J = -1$	$\Delta L = -1$
[9] 833,515 nm	$2s^2 2p^1 3p^1 (^1S_0) \rightarrow 2s^2 2p^1 3s^1 (^1P_1^\circ)$	$\Delta J = -1$	$\Delta L = +1$
[10] 175,1827 nm	$2s^2 2p^1 3d^1 (^1P_1^\circ) \rightarrow 2s^2 2p^2 (^1S_0)$	$\Delta J = -1$	$\Delta L = -1$

Cabe notar que, conforme comentado acima, para as linhas [1] e [2], a regra (v), $\Delta L = \pm 1$, agora é $\Delta L = 0, \pm 1$, pois trata-se de um átomo polieletrônico.

V.2 - Regras de seleção para o acoplamento *jj*

Considerando apenas as transições permitidas por dipolo elétrico, teremos:

- i) As transições permitidas devem envolver o “salto” de apenas um elétron;
- ii) Para o elétron que está sofrendo alteração nos seus números quânticos:

$$\Delta l = \pm 1$$

Essa regra equivale a dizer que são permitidas apenas as transições entre termos de paridade diferente, ou seja,

$$T^\circ \leftrightarrow T$$

onde T° ou T significam o símbolo de um termo espectroscópico.

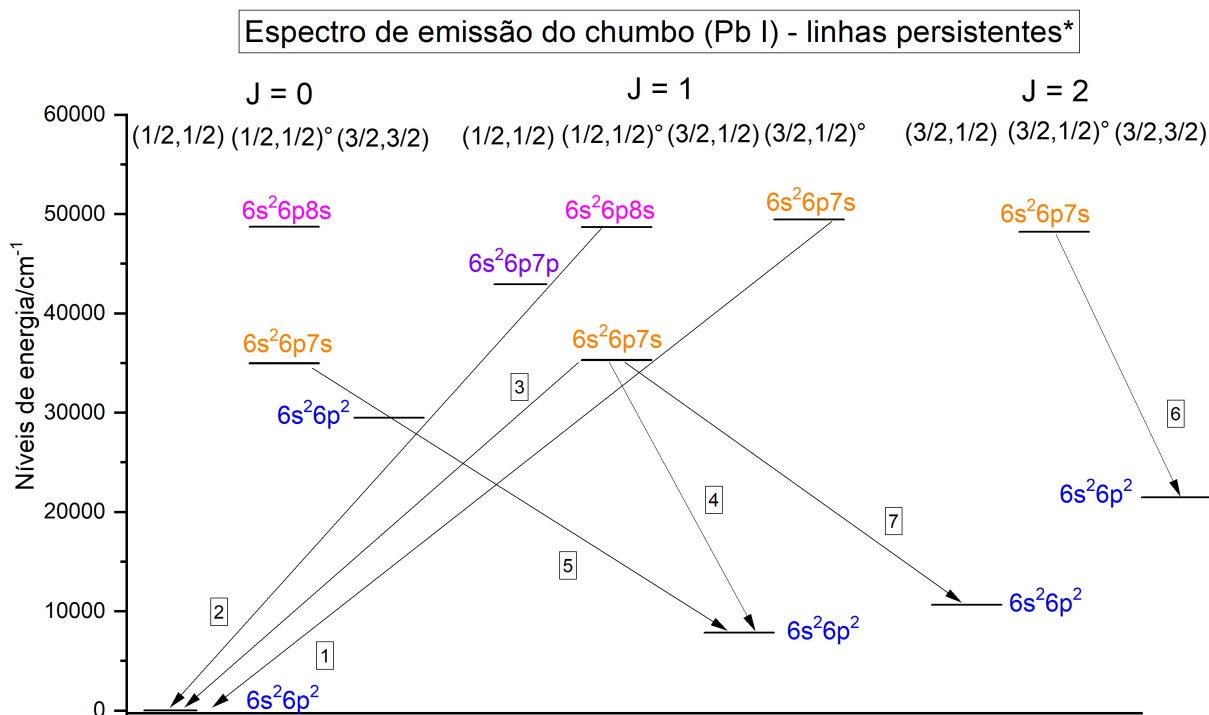
- iii) Para o elétron que está sofrendo alteração nos seus números quânticos:

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

- iv) $\Delta J = 0, \pm 1$; ($J = 0 \rightarrow J = 0$ é proibida)
- v) $\Delta M_J = 0, \pm 1$; ($M_J = 0 \rightarrow M_J = 0$ é proibida se $\Delta J = 0$)

Como na simbologia do acoplamento *jj* não são explicitados o momento angular orbital total do átomo, L , e nem o momento angular de spin total do átomo, S , as regras de seleção $\Delta S = 0$ e $\Delta L = \pm 1$ não se aplicam. Uma consequência disso é o aparecimento de um número maior

de linhas espectrais para os elementos mais pesados de um mesmo grupo da tabela periódica (que são melhor descritos pelo acoplamento jj), uma vez que não há mais restrição quanto à alteração do spin total do átomo. Em outras palavras, transições entre estados, por exemplo, singlete e tripleto, não são mais proibidas para os elementos mais pesados, para os quais o acoplamento jj é mais adequado.



*Sansonetti, J. E.; Martin, W. C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, 1559-2259

Figura 9. Linhas persistentes do espectro de emissão do chumbo neutro (Pb I). O símbolo do termo espectroscópico está indicado no topo do gráfico e vale para todos os níveis de energia abaixo, seguindo-se uma linha imaginária vertical. Por exemplo, o termo de menor energia de todos, posicionado em energia zero, é o termo $(1/2, 1/2)_0$.

De acordo com as regras de seleção, observam-se apenas as transições entre termos de paridade diferente, $T^\circ \leftrightarrow T$, e também $\Delta J = 0, \pm 1$, conforme indicado para as linhas listadas abaixo.

[1] 202,2016 nm $6s^2 6p^1 7s^1 (3/2, 1/2)_1^\circ \rightarrow 6s^2 6p^2 (1/2, 1/2)_0$ $\Delta J = -1$ $T^\circ \leftrightarrow T$

[2] 205,3284 nm $6s^2 6p^1 8s^1 (1/2, 1/2)_1^\circ \rightarrow 6s^2 6p^2 (1/2, 1/2)_0$ $\Delta J = -1$ $T^\circ \leftrightarrow T$

[3] 283,3053 nm	$6s^2 6p^1 7s^1 (1/2,1/2)_1^{\circ} \rightarrow 6s^2 6p^2 (1/2,1/2)_0$	$\Delta J = -1$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$
[4] 363,9568 nm	$6s^2 6p^1 7s^1 (1/2,1/2)_1^{\circ} \rightarrow 6s^2 6p^2 (3/2,1/2)_1$	$\Delta J = 0$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$
[5] 368,3462 nm	$6s^2 6p^1 7s^1 (1/2,1/2)_0^{\circ} \rightarrow 6s^2 6p^2 (3/2,1/2)_1$	$\Delta J = +1$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$
[6] 373,9935 nm	$6s^2 6p^1 7s^1 (3/2,1/2)_2^{\circ} \rightarrow 6s^2 6p^2 (3/2,3/2)_2$	$\Delta J = 0$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$
[7] 405,7807 nm	$6s^2 6p^1 7s^1 (1/2,1/2)_1^{\circ} \rightarrow 6s^2 6p^2 (3/2,1/2)_2$	$\Delta J = +1$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$

Como para os elementos mais pesados como o chumbo, os números quânticos l e s não são mais bons números quânticos devido a interação spin-órbita ser maior do que a interação eletrostática, as configurações deveria ser indicadas de forma diferente, como mostrado a seguir.

[1] 202,2016 nm	$6p_{3/2} 7s_{1/2} (3/2,1/2)_1^{\circ} \rightarrow 6p_{1/2}^2 (1/2,1/2)_0$	$\Delta J = -1$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$
[2] 205,3284 nm	$6p_{1/2} 8s_{1/2} (1/2,1/2)_1^{\circ} \rightarrow 6p_{1/2}^2 (1/2,1/2)_0$	$\Delta J = -1$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$
[3] 283,3053 nm	$6p_{1/2} 7s_{1/2} (1/2,1/2)_1^{\circ} \rightarrow 6p_{1/2}^2 (1/2,1/2)_0$	$\Delta J = -1$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$
[4] 363,9568 nm	$6p_{1/2} 7s_{1/2} (1/2,1/2)_1^{\circ} \rightarrow 6p_{1/2} 6p_{3/2} (3/2,1/2)_1$	$\Delta J = 0$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$
[5] 368,3462 nm	$6p_{1/2} 7s_{1/2} (1/2,1/2)_0^{\circ} \rightarrow 6p_{1/2} 6p_{3/2} (3/2,1/2)_1$	$\Delta J = +1$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$
[6] 373,9935 nm	$6p_{3/2} 7s_{1/2} (3/2,1/2)_2^{\circ} \rightarrow 6p_{3/2}^2 (3/2,3/2)_2$	$\Delta J = 0$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$
[7] 405,7807 nm	$6p_{1/2} 7s_{1/2} (1/2,1/2)_1^{\circ} \rightarrow 6p_{1/2} 6p_{3/2} (3/2,1/2)_2$	$\Delta J = +1$	$T^{\circ} \leftrightarrow T$

VI - Acoplamento em dupla (*pair coupling*) - Acoplamento JK

Trata-se de um tipo de acoplamento até mais comum do que o *jj*. Ocorre quando temos um estado excitado com um elétron em um orbital f ou g mais externo. Nesse caso, considera-se que os elétrons desemparelhados mais internos obedecem o acoplamento *LS* e os termos produzidos por esse acoplamento *LS* levam a valores de *J* do caroço, $J_{\text{caroço}}$, e temos um novo número quântico *K* que é calculado pela equação (1), onde ℓ é o número quântico azimutal do elétron mais externo ($\ell = 0, 1, 2, 3, 4...$ para os orbitais s, p, d, f, g...).

$$K = J_{\text{caroço}} + \ell, J_{\text{caroço}} + \ell - 1, J_{\text{caroço}} + \ell - 2, \dots, |J_{\text{caroço}} - \ell| \quad (1)$$

O número quântico *J* é calculado pela equação (2)

$$J = K + s, K + s - 1, K + s - 2, \dots, |K - s| \quad (2)$$

Os termos JK são designados pelos símbolos

$$^{2S+1}[K]_J$$

VI.1 Caso do carbono $2p^1 4f^1$

Para o carbono na configuração $2s^2 2p^1 4f^1$, temos um elétron bem mais afastado do que os outros e, nesse caso, os níveis de energia são melhor descritos pelo acoplamento *JK*. A multiplicidade de spin é dada apenas pelo elétron mais externo. Assim, como se trata de apenas um elétron mais externo, o spin total do átomo, *S*, é igual ao spin do elétron, $s = 1/2$. Sendo assim, a multiplicidade de spin de todos os termos *JK* é $2S + 1 = 2$, ou seja, todos os termos são dubletos.

$$^2[K]_J$$

Uma vez que temos apenas um elétron desemparelhado no orbital 2p, considerando-se o acoplamento *LS*, temos o termos $^2P_{3/2,1/2}^{\circ}$ para os elétrons mais internos (caroço). Dessa forma, temos dois valores de $J_{\text{caroço}}$ para considerar, 3/2 e 1/2. Considerando inicialmente $J_{\text{caroço}} = 1/2$, pela equação (1) teremos apenas dois valores de *K* (lembrando que $\ell = 3$ para um orbital f e $s = 1/2$).

$$K = 1/2 + 3, \dots, |1/2 - 3| = 7/2, 5/2$$

Dessa forma, temos os símbolos

$$^2[7/2]_J \quad ^2[5/2]_J$$

Os valores de J são determinados pela equação (2), lembrando que $s = 1/2$ para o elétron mais externo no orbital f. Escolhendo inicialmente o valor de $K = 7/2$, teremos

$$J = 7/2 + 1/2, \dots, |7/2 - 1/2| = 4, 3$$

levando aos termos

$$^2[7/2]_{4,3}$$

Considerando agora o valor de $K = 5/2$, teremos

$$J = 5/2 + 1/2, \dots, |5/2 - 1/2| = 3, 2$$

levando aos termos

$$^2[5/2]_{3,2}$$

Colecionando os termos para $J_{\text{caroço}} = 1/2$, teremos

$$^2[7/2]_{4,3} \quad ^2[5/2]_{3,2}$$

Para o outro valor de $J_{\text{caroço}}$ do termo $^2P_{3/2,1/2}^{\circ}$, $J_{\text{caroço}} = 3/2$, a equação (1) fornece os seguintes valores de K .

$$K = 3/2 + 3, \dots, |3/2 - 3| = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2$$

levando aos termos

$$^2[9/2]_J \quad ^2[7/2]_J \quad ^2[5/2]_J \quad ^2[3/2]_J$$

Os valores de J de cada termo são determinados pela equação (2). Para o termo $^2[9/2]_J$, teremos

$$J = 9/2 + 1/2, \dots, 9/2 - 1/2 = 5, 4$$

levando aos termos

$$^2[9/2]_{5,4}$$

Para o termo $^2[7/2]_J$, a equação (2) fornece os seguintes valores de J

$$J = 7/2 + 1/2, \dots, 7/2 - 1/2 = 4, 3$$

levando aos termos

$$^2[7/2]_{4,3}$$

É fácil perceber que os valores de J para os outros termos com diferentes valores de K serão decrescentes, levando ao conjunto de termos

$${}^2[9/2]_{5,4} \quad {}^2[7/2]_{4,3} \quad {}^2[5/2]_{3,2} \quad {}^2[3/2]_{2,1}$$

Assim, é importante especificar o valor de $J_{\text{caroço}}$ que leva a cada conjunto de termos. Dessa forma, devemos especificar o $J_{\text{caroço}}$ de cada configuração eletrônica.

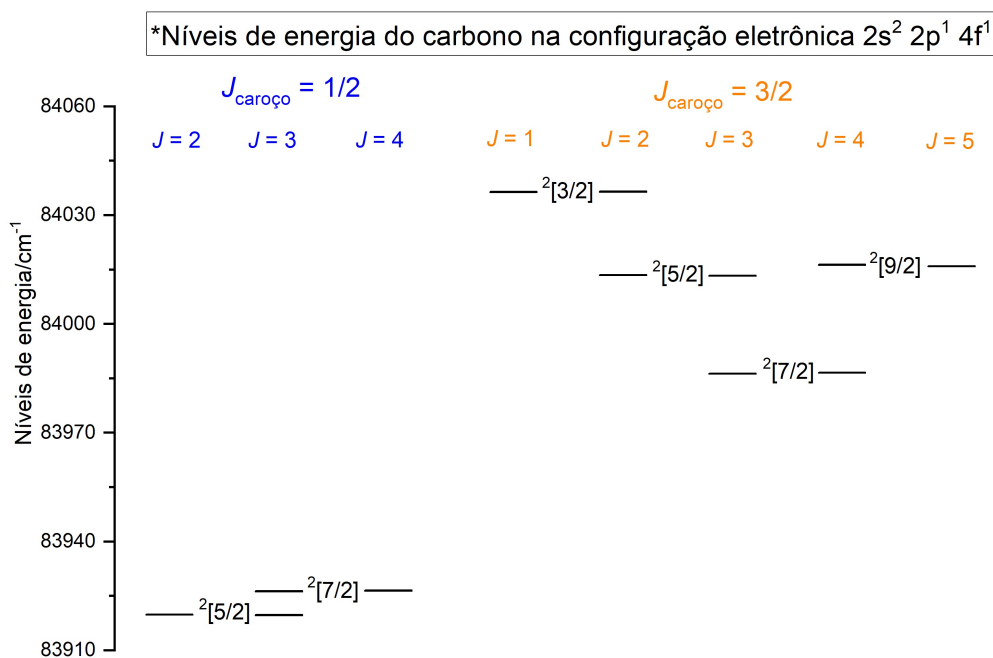
Para a configuração eletrônica $2s^2 2p^1 ({}^2P_{1/2}^{\circ}) 4f^1$, temos os termos espectroscópicos

$${}^2[7/2]_{4,3} \quad {}^2[5/2]_{3,2}$$

Para a configuração eletrônica $2s^2 2p^1 ({}^2P_{3/2}^{\circ}) 4f^1$, temos os termos espectroscópicos

$${}^2[9/2]_{5,4} \quad {}^2[7/2]_{4,3} \quad {}^2[5/2]_{3,2} \quad {}^2[3/2]_{2,1}$$

totalizando um total de 12 níveis de energia diferentes (com base na quantidade de valores de J obtidos) para a configuração eletrônica no estado excitado $2s^2 2p^1 4f^1$ do átomo de carbono. Os níveis de energia desses termos podem ser vistos na Figura 10.



*Kramida, A.; Ralchenko, Yu.; Reader, J.; NIST ASD Team (2021) acessado em 15/10/2022

Figura 10. Níveis de energia para a configuração eletrônica $2s^2 2p^1 4f^1$ do carbono, segundo o acoplamento JK .

Bibliografia

Campbell, M. L. Rules for Determining the Ground State of a j - j Coupled Atom, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 1339-1340. DOI: 10.1021/ed075p1339

Condon, E. U.; Shortley, G. H. **The Theory of Atomic Spectra**, Cambridge University Press: Nova Iorque, 1935 (reimpressão corrigida, 1991).

Cowan, R. D. **The theory of atomic structure and spectra**, University of California Press: Berkeley, 1981

Dias, L. A. L.; Cardozo, T. M.; Faria, R. B. The Role of jj Coupling on the Energy Levels of Heavy Atoms, *Quim. Nova* **2025**, *48*(1):e-20250006, 1-7. DOI: 10.21577/0100-4042.20250006

Douglas, B. E.; McDaniel, D. H.; Alexander, J. J. **Concepts and Models of Inorganic Chemistry**, 3a. ed., John Wiley & Sons, Inc: Nova Iorque, 1994.

Gauerke, E. S. J.; Campbell, M. L. A Simple, Systematic Method for Determining J Levels for jj Coupling, *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 457-463. DOI: 10.1021/ed071p457

Gibbs, R. C.; Wilber, D. T.; White, H. E. Terms arising from similar and dissimilar electrons, *Phys. Rev.* **1927**, *29*, 790-793. DOI: 10.1103/PhysRev.29.790

Haigh, C. W. The Theory of Atomic Spectroscopy: jj Coupling, Intermediate Coupling, and Configuration Interaction, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 206-210. DOI: 10.1021/ed072p206

Hyde, K. E. Methods for Obtaining Russell-Saunders Term Symbols from Electronic configurations, *J. Chem. Educ.* **1975**, *52*, 87-89. DOI: 10.1021/ed052p87

Jolly, W. L. **Modern Inorganic Chemistry**. Nova Iorque, McGraw-Hill Book Company, 1984. p.532-534.

Leighton, R. B. Principles of Modern Physics, Nova Iorque, McGraw-Hill Book Company, 1959.

NIST, National Institute of Standard and Technology, Atomic Spectra Database, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>, acessado em 08.06.2022.

Orchin, M.; Jaffé, H. **Symmetry, Orbitals and Spectra (S.O.S)**. Nova Iorque, Wiley-Interscience, 1971. p.178-185.

Orofino, H.; Faria, R. B. Obtaining the Electron Angular Momentum Coupling Spectroscopic Terms, jj , *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1451-1454. DOI: 10.1021/ed1004245

Pilar, F. L. **Elementary Quantum Chemistry** Nova Iorque, McGraw-Hill Book Company, 1968.
p.294-313.

Russell, H. N. On the calculation of the spectroscopic terms derived from equivalent electrons, *Phys. Rev.* **1927**, 29(6), 782-789. DOI: 10.1103/PhysRev.29.782

Wood, D. R.; Andrew, K. L. Arc Spectrum of Lead, *J. Opt. Soc. Am.* **1968**, 58, 818-829. DOI: 10.1364/JOSA.58.000818