

## Termos Espectroscópicos: A Linguagem dos Níveis de Energia e das Transições Eletrônicas nos Átomos

### *Term Symbols: The Language of Energy Levels and Electronic Transitions in Atoms*

Ramon N. D. Costa,<sup>a</sup>  Roberto B. Faria<sup>a,\*</sup> 

<sup>a</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

E-mail: [faria@iq.ufrj.br](mailto:faria@iq.ufrj.br)

Submissão: 24 de Junho de 2025

Aceite: 1 de Dezembro de 2025

Publicado online: 8 de Dezembro de 2025

Determination of the atomic term symbols following *LS* (Russell-Saunders), *jj*, and *JK* coupling schemes are presented. In the case of *LS* terms, a sequence of steps involving the building of a table of microstates, an accounting table of occurrences, and the extraction of the terms is presented. This procedure does not need to delete invalid terms. In the case of *jj* and *JK* terms similar procedures are presented, which are easy to follow. Examples for carbon, lead and palladium are presented to show the use of *LS*, *jj*, and *JK* term symbols. The transition from *LS* to *jj* coupling is shown for the elements of the Group 14 of the Periodic Table, indicating that *jj* coupling is more appropriate to describe the lead energy levels. The Palladium lowest excited energy levels are presented to show that *JK* coupling is much more common than it is generally supposed and it is another coupling scheme which must be known by the chemistry community, in addition to the *jj* coupling, which is also not frequently considered.

**Keywords:** Spectroscopy; spectroscopic terms; *LS* coupling; *jj* coupling; *JK* coupling.

### 1. Introdução

Comemora-se neste ano de 2025 o Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quântica (*International Year of Quantum Science and Technology-IYQST*), assim declarado pela Assembleia das Nações Unidas em 07 de junho de 2024, sendo considerado o Centenário da Mecânica Quântica em referência ao desenvolvimento da mecânica ondulatória por Erwin Schrödinger e da mecânica matricial por Werner Heisenberg, Max Born e Pascual Jordan. São muitos os aspectos que podem ser abordados para mostrar a relevância desse tema para o entendimento da natureza extremamente peculiar do mundo atômico e molecular. Na escala das dimensões dos átomos e moléculas, a natureza é descontínua. As nossas noções de espaço e níveis de energia graduais desaparecem, para dar lugar aos degraus dos níveis de energia existentes nos átomos e moléculas. Se uma molécula absorve um fóton de luz visível, ela sai de um nível de energia eletrônico para outro. O fóton que é absorvido tem exatamente a diferença de energia entre dois estados eletrônicos da molécula. Se o fóton tiver uma energia maior ou menor do que essa diferença de energia, ele não é absorvido pela molécula, como ocorre com a luz visível ao atravessar uma janela de vidro. No caso do vidro (que não é uma molécula, mas sim um polímero), a diferença entre os seus níveis de energia é maior do que a energia dos fótons de luz visível e, por isso, o vidro não absorve luz visível.

Nos átomos isolados a situação é semelhante, sendo os níveis de energia como os degraus de uma escada, mas com espaçamentos desiguais, diferente de uma escada comum onde os degraus possuem espaçamentos idênticos. Ao absorver um fóton, o átomo sai de um nível de energia (um degrau inferior) para um nível de energia superior (um degrau mais alto). Não existe a possibilidade do átomo absorver um fóton que o deixe com uma energia intermediária, entre dois degraus. Se o fóton não tiver uma energia igual a diferença de energia entre dois níveis, ele não será absorvido. De uma maneira coloquial, podemos dizer que no mundo atômico e molecular, não existem ladeiras que nos permitam ficar em qualquer altura. Só existem escadas com os seus degraus, cada um correspondendo a um nível de energia diferente. É um mundo estranho e difícil de se compreender, pois não corresponde ao nosso cotidiano.

Uma indicação de que os níveis de energia nos átomos se dispõem em degraus é fornecida pelo espectro de linhas dos átomos. As linhas espectrais de um elemento químico são muito bem definidas e conhecidas com grande precisão como, por exemplo, as que formam a segunda linha da série de Balmer dos isótopos do hidrogênio, indicadas na Tabela 1.<sup>1,2</sup>

**Tabela 1.** Linhas espectrais (nm) dos isótopos do hidrogênio para a segunda linha da série de Balmer<sup>1,2</sup>

Prótio, <sup>1</sup> H	Deutério, <sup>2</sup> H	Trítio, <sup>3</sup> H
656,270970	656,092450	656,033076
656,272483	656,093960	656,034586
656,277153	656,098629	656,039256
656,285175	656,106656	656,047276
–	656,11236	656,04884
–	–	656,0526

As linhas espectrais são emitidas quando um elemento é excitado por uma descarga elétrica produzida por ampola de Plücker ou outra fonte de energia. Como é bem conhecido, as linhas espectrais são únicas para cada elemento, permitindo identificar os elementos constituintes de uma amostra aqui na Terra ou até mesmo os elementos presentes, por exemplo, em uma estrela. Como pode-se perceber pelos valores mostrados na Tabela 1, as linhas espectrais também são diferentes para cada isótopo de um mesmo elemento. Embora não seja objetivo do presente trabalho discutir o motivo dessas diferenças, vale ressaltar que a presença de um número diferente de nêutrons em cada isótopo afeta a massa do núcleo que, por sua vez, afeta a massa reduzida do elétron. A alteração dessa variável na Equação de Schrödinger resulta em níveis de energia ligeiramente diferentes em cada caso. Com relação ao número de linhas observadas para cada isótopo, o motivo é o mesmo. Com a mudança da massa reduzida do elétron em cada isótopo, as diferenças entre os níveis de energia inicial e final de cada transição eletrônica ficam mais espaçadas no trítio, permitindo observar mais linhas para este isótopo do que no deutério, que por sua vez apresenta mais linhas do que no prótio, cujas linhas encontram-se mais sobrepostas, dando a impressão de possuir menos linhas espectrais.

Neste trabalho, abordaremos os diferentes níveis de energia dos átomos, os símbolos utilizados para rotular esses níveis (denominados termos espectroscópicos), bem como as transições eletrônicas responsáveis pelas linhas espectrais de emissão em átomos excitados e pelas linhas de absorção observadas em experimentos com gases no estado de menor energia. As linhas de emissão e absorção apresentam exatamente os mesmos comprimentos de onda, pois correspondem à diferença de energia entre dois níveis atômicos identificados pelos respectivos termos espectroscópicos. Ressalta-se que não serão tratados os processos de espalhamento da luz nem transições que envolvam energias superiores ao limite de ionização dos átomos, a fim de manter o foco principal do trabalho.

## 2. Atribuindo os Termos Espectroscópicos

Os termos espectroscópicos, são também conhecidos como termos espectrais, símbolos dos termos (em inglês, *term symbols*) ou simplesmente termos (em

inglês, *terms*). Embora o Livro Verde da IUPAC utilize “símbolos dos termos”, optamos pela designação “termos espectroscópicos” por entender que melhor descreve o que está sendo abordado.<sup>3</sup>

A compreensão da linguagem dos termos espectroscópicos é um dos primeiros passos para o entendimento do mundo atômico. São símbolos especiais e diferentes para cada tipo de acoplamento, conforme mostrado no Esquema 1. A importância de compreendermos esta linguagem é, na verdade, a chave para estabelecer, por exemplo, as configurações eletrônicas dos elementos.

$$^{2S+1}L_J \quad (j_1, j_2, j_3, \dots, j_n)_J \quad ^{2S+1}[K]_J$$

**Esquema 1.** Símbolos usados para designar os termos espectroscópicos segundo os acoplamentos *LS*, *jj* e *JK*

Os símbolos desses termos espectroscópicos dependem do tipo de acoplamento considerado entre os vetores momento angular orbital e momento angular de spin dos elétrons. Conforme será detalhado a seguir, para os elementos mais leves é comum se utilizar a aproximação do acoplamento *LS*, também conhecido como acoplamento Russell-Saunders. Para os elementos mais pesados considera-se o acoplamento *jj*, e para estados excitados envolvendo orbitais f ou g, considera-se o acoplamento *JK*. Em todos esses casos não serão apresentados os detalhes do tratamento matemático envolvido. O objetivo aqui é apresentar a “linguagem” dos termos espectroscópicos, considerando apenas o número quântico momento angular orbital (*L*, *ℓ*), o número quântico momento angular de spin (*S*, *s*) e o número quântico momento angular eletrônico total (*J*, *j*), onde as letras maiúsculas referem-se ao átomo (valor total) e as letras minúsculas aos elétrons. Detalhes adicionais sobre o tratamento matemático relacionado com os termos espectroscópicos podem ser encontrados em diversos artigos e livros.<sup>4-17</sup> As interações com o momento angular de spin nuclear (acoplamento hiperfino) não serão consideradas no presente trabalho.

### 2.1. Acoplamento *LS*

O acoplamento *LS*, também chamado de acoplamento Russell-Saunders, é usado para classificar os níveis de energia dos átomos mais leves. Nesses átomos, a interação magnética entre o momento magnético de spin e o momento magnético orbital de cada elétron, chamada de acoplamento spin-órbita, é pequena, em comparação com a interação eletrostática (coulombiana) entre os elétrons. Nesse caso, obtém-se primeiramente os valores dos números quânticos *L* e *S* para depois calcularmos os valores do número quântico *J*. Para um mesmo conjunto de valores de *L* e *S*, são os valores do número quântico *J* que determinam os diferentes níveis de energia do átomo. A sequência de etapas aqui adotada baseia-se no procedimento descrito por Orchin e Jaffé,<sup>10</sup> Hyde<sup>17</sup> e Douglas *et al.*,<sup>8</sup> pouco conhecida, mas que fornece diretamente os termos espectroscópicos *LS* válidos, sem

que haja necessidade de retirarmos os termos que violam o Princípio de Exclusão de Pauli, como ocorre em outros métodos.

Tomando-se o carbono como exemplo, sua configuração eletrônica,  $1s^2 2s^2 2p^2$ , indica que existem dois elétrons desemparelhados no subnível  $2p$ . Os subníveis completos são ignorados na determinação dos termos espectroscópicos. Assim, precisamos nos preocupar apenas com os dois elétrons no orbital  $p$ . Consultando a base de dados NIST (*Atomic Spectra Database*), encontramos os níveis de menor energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) para o átomo de carbono neutro, indicado como “C I”, juntamente com os termos espectroscópicos para as respectivas configurações eletrônicas, conforme indicado na Tabela 2.<sup>2</sup>

**Tabela 2.** Termos espectroscópicos de menor energia do carbono<sup>2</sup>

Configuração Eletrônica	Termo Espectroscópico	Energia/ $\text{cm}^{-1}$
$2s^2 2p^2$	$^3P_0$	0,000
$2s^2 2p^2$	$^3P_1$	16,4167130
$2s^2 2p^2$	$^3P_2$	43,4134567
$2s^2 2p^2$	$^1D_2$	10 192,657
$2s^2 2p^2$	$^1S_0$	21 648,030
$2s 2p^3$	$^5S^{\circ}_2$	33 735,121
...	...	...

Como podemos ver, os termos espectroscópicos seguem a notação indicada no Esquema 2, onde  $2S+1$  é a multiplicidade de spin do termo espectroscópico, sendo  $S$  o número quântico momento angular de spin do átomo,  $L$  representa a letra maiúscula correspondente ao número quântico momento angular orbital do átomo, conforme indicado na Tabela 3, e  $J$  é o número quântico momento angular eletrônico total. Pela Tabela 2 observa-se que, para uma mesma configuração eletrônica,  $2s^2 2p^2$ , ou simplesmente  $p^2$ , existem cinco níveis de energia diferentes, indicados pelos seus respectivos termos espectroscópicos.

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

**Esquema 2.** Notação para os termos espectroscópicos segundo o acoplamento  $LS$

Para obtermos os símbolos dos termos espectroscópicos que aparecem na Tabela 2 para a configuração eletrônica  $2s^2 2p^2$  (ou simplesmente  $p^2$ ), o primeiro passo é a construção dos microestados. Para isso, distribuímos dois elétrons pelos três orbitais  $p$  com números quânticos magnéticos,  $m_\ell$ , iguais a 1, 0 e -1, conforme mostrado na Tabela 4. Cada elétron é

representado por um “x”, podendo ter o seu número quântico magnético de spin,  $m_s$ , igual a  $1/2$  ou  $-1/2$ . Esses dois elétrons são então colocados em cada um dos três orbitais  $p$ , de todas as maneiras possíveis. Em obediência ao Princípio de Exclusão de Pauli, quando os dois elétrons estão no mesmo orbital atômico, os valores de  $m_s$  não podem ser iguais. Para cada uma das distribuições de elétrons indicadas nas diferentes linhas da Tabela 4, podemos somar os números quânticos magnéticos,  $m_\ell$ , de cada elétron, obtendo os valores de  $M_L$  referentes ao átomo. Podemos somar também os números quânticos magnéticos de spin dos elétrons,  $m_s$ , obtendo os valores de  $M_S$ , também referentes ao átomo. Esses valores de  $M_L$  e  $M_S$  é que irão permitir determinar os termos espectroscópicos para a configuração eletrônica  $p^2$  do carbono, a partir de uma tabela de contabilidade, conforme mostrado a seguir.

Cabe notar que na Tabela 4 não são considerados os orbitais atômicos reais,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , e sim os três orbitais atômicos complexos correspondentes aos números quânticos magnéticos,  $m_\ell$ , iguais a 1, 0 e -1. Como estamos considerando o caso de um orbital  $p$ , o número quântico azimutal,  $\ell$ , também chamado número quântico momento angular orbital, é igual a 1. Sabendo-se que  $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$ , temos então três orbitais  $p$ . Para o caso  $m_\ell = 0$ , a função matemática é real e não complexa, correspondendo ao orbital  $p_z$ .

Como se observa na Tabela 4, quando os dois elétrons estão no mesmo orbital, o Princípio de Exclusão de Pauli exige valores diferentes para  $m_s$ , ou seja, um elétron terá  $m_s = +1/2$  e o outro  $m_s = -1/2$ , fazendo com que  $M_S$  seja igual a zero. Entretanto, quando os elétrons estão em orbitais diferentes, teremos quatro possibilidades, levando aos valores de  $M_S$  iguais a 1, 0 (duas vezes) e -1, conforme mostrado na Figura 1.

A partir dos valores de  $M_L$  e  $M_S$  calculados na Tabela 4, o próximo passo é a construção de uma Tabela de Contabilidade, rotulando-se as linhas com os valores de  $M_L$  e as colunas com os valores de  $M_S$ , conforme mostrado na Tabela 5. Em cada posição de cruzamento de uma linha com uma coluna colocam-se quantas vezes ocorre um determinado par de valores de  $M_L$  e  $M_S$ . Por exemplo, na linha  $M_L = 1$  e  $M_S = 0$ , aparece o número 2, correspondendo ao fato de que há duas ocorrências para os mesmos valores de  $M_L = 1$  e  $M_S = 0$  (ver Tabela 4).

O próximo passo é extrair da Tabela 5 os valores de  $L$  e  $S$ , com base no chamado modelo vetorial do átomo, ilustrado na Figura 2. A estratégia a ser empregada é observar os valores de  $M_L$  e a partir desses definir o valor de  $L$  que os gerou. Por exemplo, na coluna central da Tabela 5, para  $M_S = 0$ , temos ocorrências nas cinco linhas, desde  $M_L$

**Tabela 3.** Correlação entre os valores numéricos de  $\ell$  e  $L$  com as letras usadas para indicar os orbitais atômicos (letras minúsculas) e os termos espectroscópicos (letras maiúsculas). Não se usam as letras  $j$  e  $nem J$

Valor Numérico	0	1	2	3	4	5	6	7	8	...
$\ell$	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	...
$L$	S	P	D	F	G	H	I	K	L	...

**Tabela 4.** Microestados para uma configuração  $p^2$ 

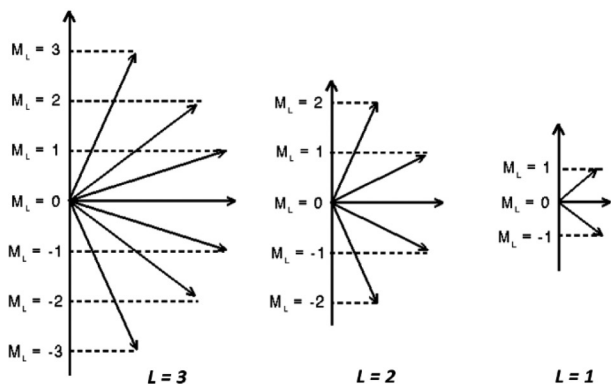
$m_\ell = 1$	$m_\ell = 0$	$m_\ell = -1$	$M_L = \sum m_\ell$	$M_S = \sum m_s$
x x			2	0
	x x		0	0
		x x	-2	0
x	x		1	1, 0, 0, -1
x		x	0	1, 0, 0, -1
	x	x	-1	1, 0, 0, -1

$$\begin{array}{lll}
 \uparrow & \uparrow & 1/2 + 1/2 = 1 \\
 \uparrow & \downarrow & 1/2 - 1/2 = 0 \\
 \downarrow & \uparrow & -1/2 + 1/2 = 0 \\
 \downarrow & \downarrow & -1/2 - 1/2 = -1
 \end{array}$$

**Figura 1.** Combinações possíveis dos spins de dois elétrons em orbitais diferentes e o respectivo valor da soma dos números quânticos magnéticos de spin,  $M_S$ **Tabela 5.** Contabilidade dos microestados para uma configuração  $p^2$ , com base nos valores de  $M_L$  e  $M_S$  calculados na Tabela 4

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

$= 2$  até  $M_L = -2$ . Conforme o modelo vetorial mostrado na Figura 3, se temos as projeções  $M_L = 2$  até  $M_L = -2$ , podemos concluir que  $L = 2$ , o que corresponde a um termo espectroscópico D, conforme a lista de correspondências indicada na Tabela 3. Como essas ocorrências nas linhas  $M_L = 2$  até  $M_L = -2$  só ocorrem na coluna  $M_S = 0$ , aplicando-se o modelo vetorial para valores de  $S$  e  $M_S$ , temos que o número quântico momento angular de spin do átomo,  $S$ , é igual a zero (esquema não mostrado na Figura 2 por ser óbvio). Sendo  $S = 0$ , a multiplicidade de spin,  $2S + 1$ , é igual a 1, indicando o singlete  $^1D$ .

**Figura 2.** Modelo vetorial mostrando as projeções  $M_L$  para diferentes valores de  $L$  em relação a uma direção arbitrária, convencionalmente o eixo z, alinhado a um campo magnético externo ao átomo, quando for o caso

Como pode-se observar na Tabela 2, são os valores do número quântico momento angular eletrônico total,  $J$ , que indicam os diferentes níveis de energia do átomo. Os valores possíveis de  $J$  são dados pela Equação 1, também conhecida como Série de Clebsch-Gordan.<sup>7</sup> No caso do termo  $^1D$ , como  $L = 2$  e  $S = 0$ , obtém-se apenas o valor  $J = 2$ , levando ao símbolo final do termo espectroscópico  $^1D_2$ .

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, L + S - 3, \dots, |L - S| \quad \text{Eq. 1}$$

Uma vez que o termo  $^1D_2$  envolveu contribuições de todas as linhas na Tabela 5, mas apenas na coluna  $M_S = 0$ , retiramos uma contribuição de todas as linhas desta coluna, obtendo a Tabela 6.

**Tabela 6.** Contabilidade dos microestados para uma configuração  $p^2$ , após retirar as contribuições 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 Tabela 6 mostra que todas as colunas apresentam contribuições nas linhas  $M_L = 1$  até  $M_L = -1$ , o que segundo o modelo vetorial da Figura 2 indica um valor de  $L = 1$ , correspondendo a um termo P, conforme a Tabela 3. Como agora temos ocorrências nas três colunas,  $M_S = 1$  até  $M_S = -1$ , aplicamos o modelo vetorial da Figura 3, substituindo as letras  $L$  por  $S$  e, assim, concluímos que  $S = 1$ , o que nos leva a uma multiplicidade de spin,  $2S + 1 = 3$ , ou seja, um tripleto,  $^3P$ . Sendo  $L = 1$  e  $S = 1$ , o uso da Equação 1 indica que  $J$  tem os valores 2, 1 e 0, levando à notação final  $^3P_{2,1,0}$ , ou seja, um termo tripleto com três valores de  $J$ , como era de se esperar por ser um tripleto. Retirando-se uma contribuição de todas as linhas e todas as colunas da Tabela 6, obtemos a Tabela 7.

**Tabela 7.** Contabilidade dos microestados para uma configuração  $p^2$ , após retirar as contribuições dos 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	
$M_L = -1$			
$M_L = -2$			

Uma vez que só temos ocorrências na linha  $M_L = 0$ , o modelo vetorial indica  $L = 0$ , o que corresponde ao termo indicado pela letra S. É importante ressaltar aqui que a mesma letra “S” é empregada com significados diferentes. A letra S indica o termo espectroscópico correspondente ao valor de  $L = 0$  (ver Tabela 3) e a letra *S* (em itálico) indica

o número quântico momento angular de spin do átomo.

Como temos ocorrências somente na coluna  $M_s = 0$ , o modelo vetorial indica que o valor de  $S$  é igual a zero, levando a uma multiplicidade de spin  $2S + 1 = 1$ , ou seja, um singleto, resultando no termo  $^1S$ , cujo único valor de  $J$  é zero, uma vez que  $L + S = |L - S| = 0$  (ver Equação 1). Portanto, o símbolo final do termo é dado por  $^1S_0$ . Retirando-se da Tabela 7 todas as ocorrências relacionadas com esse termo  $^1S_0$ , não restam ocorrências, indicando que já obtivemos todos os termos possíveis e o processo terminou. Em outras palavras, podemos dizer que a Tabela 5 apresenta, de forma sobreposta, as ocorrências relacionadas com todos os termos espectroscópicos de uma configuração  $p^2$ . Um resumo de todos os termos obtidos para essa configuração eletrônica  $p^2$  do carbono é mostrado no Esquema 3. A comparação com a Tabela 2 mostra que obtivemos todos os termos para a configuração eletrônica  $2s^2 2p^2$  do carbono.

**Esquema 3.** Termos espectroscópicos para uma configuração eletrônica  $p^2$

Os termos espectroscópicos para uma configuração  $p^4$  são os mesmos da configuração  $p^2$ , uma vez que ao construirmos os microestados, as possibilidades matemáticas serão as mesmas, seja para a presença de dois elétrons ( $p^2$ ) ou a falta de dois elétrons em relação ao subnível  $p$  completo. Da mesma forma, os termos espectroscópicos para uma configuração  $p^1$  são os mesmos de uma configuração  $p^5$ . E o mesmo ocorre para outros subníveis, por exemplo, os termos para uma configuração  $d^2$  são os mesmos da configuração  $d^8$ , uma vez que existem cinco orbitais  $d$ .

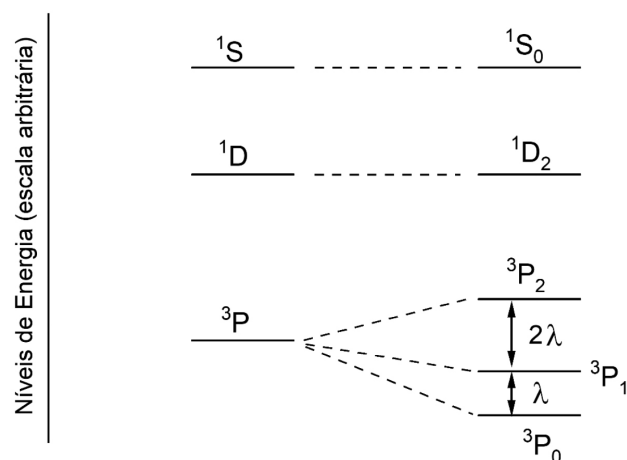
### 2.1.1. Regras de Hund para o acoplamento $LS$

As Regras de Hund são um conjunto de regras empíricas, a serem empregadas sequencialmente, que permitem identificar apenas o termo de menor energia para a configuração eletrônica do estado fundamental do átomo (o seu estado de menor energia).<sup>6-16</sup> As regras de Hund, enunciadas a seguir, só podem ser aplicadas uma única vez para determinar o termo de menor energia de um átomo ou íon.

1. O termo de menor energia é aquele com maior multiplicidade de spin.
2. Havendo mais de um termo com a maior multiplicidade de spin, o termo de menor energia é aquele com o maior valor de  $L$  (ver Tabela 3).
3. Se o termo de menor energia tiver mais de um valor de  $J$ , o termo de menor energia será o de menor valor de  $J$  para as configurações menos do que semipreenchidas. Para as configurações mais do que semipreenchidas, o termo de menor energia será o de maior valor de  $J$ .

No caso do carbono, temos apenas um termo tripleto, sendo este o de menor energia. Como  $p^2$  é uma configuração com menos elétrons do que a configuração semipreenchida

( $p^3$ ), o termo mais estável é  $^3P_0$ . Como dito acima, os termos espectroscópicos para o oxigênio ( $p^4$ ) são os mesmos, mas sendo essa uma configuração mais do que semipreenchida, o termo mais estável é  $^3P_2$ . A Figura 3 apresenta o ordenamento energético dos termos espectroscópicos para uma configuração  $p^2$  (carbono). Como pode-se observar, o espaçamento entre os níveis com diferentes valores de  $J$  do termo  $^3P$  não é igual. Ele segue a *Regra do Intervalo de Landé*, segundo a qual o espaçamento,  $\lambda$ , é proporcional ao maior valor de  $J$ . Assim, a separação entre os termos  $^3P_0$  e  $^3P_1$  é proporcional a  $1\lambda$  e a separação entre os termos  $^3P_1$  e  $^3P_2$  é proporcional a  $2\lambda$ .<sup>13</sup>



**Figura 3.** Representação esquemática dos níveis de energia dos termos espectroscópicos para uma configuração  $p^2$ , onde  $\lambda$  e  $2\lambda$  são os intervalos de Landé

A aplicação dos mesmos procedimentos utilizados acima na obtenção dos termos para a configuração  $p^2$  pode ser empregada a qualquer subnível incompleto. Os resultados para diferentes configurações eletrônicas são apresentados na Tabela 8. Para as configurações eletrônicas com mais de um subnível incompleto, os elétrons em subníveis diferentes são chamados de elétrons não equivalentes. A Tabela 9 apresenta os termos espectroscópicos para alguns desses casos. Como pode-se observar, alguns termos aparecem mais de uma vez e o número de vezes é indicado entre parênteses. Por exemplo, para uma configuração  $d^3$  o termo  $^2D_{5/2,3/2}$  aparece duas vezes.

### 2.1.2. Indicação de paridade

Como pode-se observar nas Tabelas 8 e 9, alguns termos possuem a indicação de paridade ímpar “o” (indicação de *odd* em inglês). A paridade de um termo indica se a soma dos números quânticos azimutais,  $\ell$ , dos elétrons é par ou ímpar. Podemos tomar como exemplo as configurações  $p^2$  e  $p^3$ . Como  $\ell = 1$  para um orbital  $p$  (veja Tabela 3), no caso  $p^2$  temos  $1 + 1 = 2$  (par). No caso  $p^3$  temos  $1 + 1 + 1 = 3$  (ímpar) e por isso os termos  $^4S_{3/2}^o$ ,  $^4D_{5/2,3/2}^o$  e  $^4P_{3/2,1/2}^o$  da configuração  $p^3$  (ver Tabela 8) apresentam a indicação “o”. A paridade dos termos espectroscópicos é um dos aspectos mais significativos para determinar se uma transição eletrônica



**Tabela 8.** Termos espectroscópicos para configurações envolvendo orbitais s, p, d e f, contendo apenas elétrons equivalentes.

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

**Tabela 9.** Termos espectroscópicos para configurações contendo elétrons não equivalentes, onde n e n' indicam os números quânticos principais de subníveis em camadas diferentes.

Configuração Eletrônica	Termos Espectroscópicos
$ns^1n's^1$	$^1S, ^3S$
$s^1p^1, s^1p^5$	$^1P^o, ^3P^o$
$s^1d^1, s^1d^9$	$^1D_2, ^3D_{3,2,1}$
$s^1f^1, s^1f^{13}$	$^1F^o, ^3F^o$
$np^1n'p^1, np^1n'p^5, np^5n'p^5$	$^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$
$p^1d^1, p^1d^9, p^5d^1, p^5d^9$	$^1P^o, ^1D^o, ^1F^o, ^1G^o, ^3P^o, ^3D^o, ^3F^o$
$p^1f^1, p^1f^{13}, p^5f^1, p^5f^{13}$	$^1D, ^1F, ^1G, ^3D, ^3F, ^3G$
$nd^1n'd^1, nd^9n'd^1, nd^9n'd^9$	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G$
$d^1f^1, d^1f^{13}, d^9f^1, d^9f^{13}$	$^1P^o, ^1D^o, ^1F^o, ^1G^o, ^1H^o, ^3P^o, ^3D^o, ^3F^o, ^3G^o, ^3H^o$
$nf^1n'f^1, nf^1n'f^{13}$	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^1H, ^1I, ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H, ^3I$
$ns^1n's^1n''s^1$	$^2S(2), ^4S$
$ns^1n's^1p^1, ns^1n's^1p^5$	$^2P^o(2), ^4P^o$
$ns^1n's^1d^1, ns^1n's^1d^9$	$^2D(2), ^4D$
$s^1np^1n'p^1, s^1np^1n'p^5, s^1np^5n'p^5$	$^2S(2), ^4S, ^2P(2), ^4P, ^2D(2), ^4D$
$s^1p^1d^1, s^1p^5d^1, s^1p^1d^9, s^1p^5d^9$	$^2P^o(2), ^4P^o, ^2D^o(2), ^4D^o, ^2F^o(2), ^4F^o$
$np^1n'p^1n''p^1, np^1n'p^1n''p^5, np^1n'p^5n''p^5, np^5n'p^5n''p^5$	$^2S(2), ^4S, ^2P(6), ^4P(3), ^2D(4), ^4D(2), ^2F(2), ^4F$
$np^1n'p^1d^1, np^1n'p^5d^1, np^1n'p^1d^9, np^1n'p^5d^9$	$^2S(2), ^4S, ^2P(4), ^4P(2), ^2D(6), ^4D(3), ^2F(4), ^4F(2), ^2G(2), ^4G$
$s^1p^2, s^1p^4$	$^4P_{5/2,3/2,1/2}, ^2D_{5/2,3/2}, ^2P_{3/2,1/2}, ^3S_{1/2}$
$s^1p^3$	$^5S^o_2, ^3D^o_{3,2,1}, ^3P^o_{2,1,0}, ^3S^o_1, ^1D^o_2, ^1P^o_1$
$s^1d^2, s^1d^8$	$^4F, ^4P, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$
$s^1d^3, s^1d^7$	$^5F, ^5P, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D(2), ^3P(2), ^1H, ^1G, ^1F, ^1D(2), ^1P$
$s^1d^4, s^1d^6$	$^6D, ^4H, ^4G, ^4F(2), ^4D(2), ^4P(2), ^2I, ^2H, ^2G(4), ^2F(4), ^2D(4), ^2P(2), ^2S(2)$
$s^1d^5$	$^7S_3, ^5G, ^5F, ^5D, ^5P, ^5S, ^3I, ^3H, ^3G(4), ^3F(4), ^3D(6), ^3P(2), ^3S, ^1I, ^1H, ^1G(2), ^1F(2), ^1D(3), ^1P, ^1S$

é proibida ou permitida (sessão 2.1.5 adiante).

### 2.1.3. Método da multiplicação dos termos para as configurações com elétrons não equivalentes

Nos casos de elétrons não equivalentes (elétrons em subníveis diferentes), pode-se aplicar o Método da Multiplicação dos Termos.<sup>14</sup> Este método consiste em “multiplicar” os termos de cada uma das configurações eletrônicas com elétrons em subníveis diferentes. Por exemplo, no caso de uma configuração  $p^1d^1$ , a Tabela 8 mostra que  $p^1$  tem apenas o termo  $^2P$  ( $L = 1$ ;  $S = 1/2$ ) e  $d^1$  tem apenas o termo  $^2D$  ( $L = 2$ ;  $S = 1/2$ ). Assim, calculam-se os valores possíveis de  $L$  e  $S$  para os termos da configuração  $p^1d^1$ , utilizando-se as Equações 2 e 3,

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, L_1 + L_2 - 2, \dots, |L_1 - L_2| \quad \text{Eq. 2}$$

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, S_1 + S_2 - 2, \dots, |S_1 - S_2| \quad \text{Eq. 3}$$

onde os índices 1 e 2 referem-se aos termos dos elétrons 1 e 2, não equivalentes. Os valores numéricos de  $L$  obtidos são então transformados nos símbolos correspondentes (ver Tabela 3) e os valores de  $S$  são transformados nos valores de multiplicidade de spin,  $2S + 1$ . Para a configuração  $p^1d^1$  teremos a sequência de etapas abaixo que se inicia consultando-se os termos indicados na Tabela 8.

Termos e valores de  $L$  e  $S$  para a configuração  $p^1$ :

$$^2P (L = 1; S = 1/2)$$

Termos e valores de  $L$  e  $S$  para a configuração  $d^1$ :

$$^2D (L = 2; S = 1/2)$$

Pela Equação 2 obtemos os valores de  $L$  iguais a 3, 2 e 1, que correspondem aos símbolos F, D e P. Pela Equação 3 obtemos os valores de  $S$  iguais a 1 e 0, levando às multiplicidades de spin 3 e 1, respectivamente. Dessa forma, chegamos aos termos  $^3F^o$ ,  $^1F^o$ ,  $^3D^o$ ,  $^1D^o$ ,  $^3P^o$  e  $^1P^o$ , conforme indicado na Tabela 9.

O método da Multiplicação dos Termos também permite especificar melhor uma configuração eletrônica como, por exemplo, no caso do Cr. Sendo o estado fundamental desse elemento  $4s^1 3d^5$ , trata-se de um caso de elétrons não equivalentes. Consultando-se a Tabela 8 e seguindo-se as mesmas etapas acima, teremos:

Termos e valores de  $L$  e  $S$  para a configuração  $s^1$ :

$$^2S (L = 0; S = 1/2)$$

Termos e valores de  $L$  e  $S$  para a configuração  $d^5$ :

$$^6S (L = 0; S = 5/2)$$

$$^4G (L = 4; S = 3/2) \quad ^4F (L = 3; S = 3/2)$$

$$^4D (L = 2; S = 3/2) \quad ^4P (L = 1; S = 3/2)$$

$$^2I (L = 6; S = 1/2) \quad ^2H (L = 5; S = 1/2)$$

$$^2G (L = 4; S = 1/2) \quad ^2F (L = 3; S = 1/2)$$

$$^2D (L = 2; S = 1/2) \quad ^2P (L = 1; S = 1/2)$$

$$^2S (L = 0; S = 1/2)$$

Multiplicando-se o termo  $^2S$  ( $L = 0$ ;  $S = 1/2$ ), proveniente

da configuração  $s^1$ , pelo termo  $^6S$  ( $L = 0$ ;  $S = 5/2$ ), proveniente da configuração  $d^5$ , teremos:

$$^2S (L = 0; S = 1/2) \otimes ^6S (L = 0; S = 5/2)$$

$$\text{Eq. 2} \Rightarrow L = 0 \Rightarrow \text{termo } S$$

$$\text{Eq. 3} \Rightarrow S = 3 \text{ e } 2 \Rightarrow 2S + 1 = 7 \text{ e } 5$$

Termos finais:  $^7S$  e  $^5S$

Fazendo-se as multiplicações do termo  $^2S$  ( $L = 0$ ;  $S = 1/2$ ), proveniente da configuração  $s^1$ , pelos outros termos provenientes da configuração  $d^5$ , teremos:

$$^2S (L = 0; S = 1/2) \otimes ^4G (L = 4; S = 3/2)$$

$$\text{Eq. 2} \Rightarrow L = 4 \Rightarrow \text{termo } G$$

$$\text{Eq. 3} \Rightarrow S = 2 \text{ e } 1 \Rightarrow 2S + 1 = 5 \text{ e } 3$$

Termos finais:  $^5G$  e  $^3G$

$$^2S (L = 0; S = 1/2) \otimes ^4F (L = 3; S = 3/2)$$

$$\text{Eq. 2} \Rightarrow L = 3 \Rightarrow \text{termo } F$$

$$\text{Eq. 3} \Rightarrow S = 2 \text{ e } 1 \Rightarrow 2S + 1 = 5 \text{ e } 3$$

Termos finais:  $^5F$  e  $^3F$

E assim por diante, até obtermos todos os termos da configuração  $s^1d^5$ , indicados na Tabela 9. Pelas Regras de Hund, o termo de menor energia é o septeto  $^7S$  e como esse termo foi proveniente da multiplicação envolvendo o termo  $^6S$  da configuração  $d^5$ , indica-se a configuração eletrônica do estado fundamental do Cr como  $3d^5(^6S)4s$  e não apenas como  $3d^54s$ . Em alguns casos, quando há mais de um valor de  $J$ , indica-se também o valor de  $J$  do termo que participa da multiplicação. É o que acontece no Pd, cuja notação da configuração eletrônica do seu primeiro estado excitado é indicada como  $4d^9(^2D_{5/2})5s$  para diferenciar da configuração eletrônica do seu segundo estado excitado,  $4d^9(^2D_{3/2})5s$ , uma vez que a configuração  $d^9$  tem dois valores de  $J$  ( $^2D_{5/2,3/2}$ ).

### 2.1.4. Determinação das configurações eletrônicas a partir dos termos espectroscópicos

As configurações eletrônicas do estado fundamental de todos os elementos químicos fazem parte do conjunto de conhecimentos básicos de todo químico, sendo encontradas em muitos livros-texto e tabelas periódicas. Mas como se sabe as configurações eletrônicas dos elementos? Por exemplo, as configurações do Cr e do Cu,  $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$  e  $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ , respectivamente, são especiais por conterem apenas um elétron no orbital 4s, diferentemente dos outros metais do primeiro período dos elementos de transição, que possuem dois elétrons no orbital 4s. Como essas configurações eletrônicas foram estabelecidas?

O ponto de partida é o espectro de emissão de cada elemento, com as suas linhas espectrais. Sabendo-se os comprimentos de onda ou as frequências dessas linhas espectrais, busca-se estabelecer os níveis de energia existentes no átomo que produzem as linhas espectrais observadas experimentalmente. Um fator-chave é a multiplicidade dos termos espectroscópicos de menor energia de um elemento, ou seja, se trata de um singlete ou duplete ou tripleto, etc.

Essa multiplicidade é um dos fatores que podem indicar a configuração eletrônica do estado fundamental do elemento. Para melhor exemplificar a correlação entre a configuração do estado fundamental e os termos espectroscópicos, em especial as suas multiplicidades, são apresentados a seguir alguns exemplos.

A atribuição da configuração eletrônica do estado fundamental e seus respectivos termos espectroscópicos apoia-se também em cálculos teóricos. Esses cálculos mostram, em certos casos, que certos níveis de energia determinados experimentalmente correspondem a uma mistura de configurações eletrônicas. A configuração eletrônica que participa em maior proporção é indicada como sendo a configuração eletrônica desse nível de energia. A abordagem desses cálculos teóricos, entretanto, foge aos objetivos do presente trabalho.

#### 2.1.4.1. Configuração eletrônica do Cr

A posição do Cr na tabela periódica sugere que a sua configuração poderia ser  $4s^2 3d^4$ , mas é conhecida como sendo  $4s^1 3d^5$ . Pela Tabela 8, uma configuração  $d^4$  tem vários termos, sendo o termo quinteto  $^5D_{4,3,2,1,0}$  o de maior multiplicidade de spin e, portanto, o de menor energia. Pela Tabela 9, uma configuração  $s^1 d^5$  também tem muitos termos, sendo o termo  $^7S_3$  o de menor energia, pois tem a maior multiplicidade de spin. Cabe ressaltar que este septeto possui apenas um valor de  $J$  e, portanto, tendo apenas um único nível de energia, assemelha-se a um singlete. Consultando-se os níveis de energia do Cr, determinados experimentalmente a partir do seu espectro de emissão,<sup>2</sup> observa-se que o nível de menor energia é um singlete, rotulado como  $^7S_3$ . Dessa forma, a configuração eletrônica do Cr é  $4s^1 d^5$ , pelo fato de esta ter como menor nível de energia um singlete, como observado experimentalmente. Se o Cr tivesse a configuração  $4s^2 3d^4$ , os resultados experimentais deveriam mostrar um quinteto como termo de menor energia, sendo o seu nível fundamental rotulado como  $^5D_0$ , o que não se observa.

#### 2.1.4.2. Configuração eletrônica do Cu

Pela posição do Cu na tabela periódica, podemos supor que a sua configuração eletrônica poderia ser  $4s^2 3d^9$ , mas sabe-se que é  $4s^1 3d^{10}$ . A Tabela 8 nos fornece os termos espectroscópicos para essas duas configurações eletrônicas. Para a configuração  $d^9$  temos o termo duplete  $^2D_{5/2,3/2}$ . Para a configuração  $s^1$  temos o termo  $^2S_{1/2}$ , que, por possuir apenas um valor de  $J$ , assemelha-se a um singlete. Observando-se os níveis de energia do Cu, determinados experimentalmente a partir do seu espectro de emissão,<sup>2</sup> verificamos que o nível de menor energia encontra-se afastado dos outros, ou seja, pode ser considerado um singlete, ao qual foi atribuído o termo espectroscópico  $^2S_{1/2}$ . Assim, conclui-se que a configuração do estado fundamental do Cu é, de fato,  $4s^1 3d^{10}$ . Com energia um pouco mais alta, encontramos o duplete  $^2D_{5/2,3/2}$ , correspondente à configuração  $4s^2 3d^9$  que, portanto, é um estado excitado do Cu.

#### 2.1.4.3. Configurações eletrônicas do Ni, Pd e Pt

Pela posição desses elementos na tabela periódica, as possibilidades para esses elementos são  $s^2 d^8$ ,  $s^1 d^9$  e  $s^0 d^{10}$ . Para a configuração  $d^8$ , a Tabela 8 apresenta vários termos, sendo o termo de menor energia, pelas Regras de Hund, o tripleto  $^3F_{4,3,2}$ . A configuração  $s^0 d^{10}$  tem todos os subníveis completos e, nesses casos, possui apenas o termo  $^1S_0$ , da mesma forma que as configurações  $s^2$ ,  $p^6$ ,  $d^{10}$ ,  $f^{14}$ , etc. A configuração  $s^1 d^9$  envolve elétrons não equivalentes, cujos termos são  $^1D_2$  e  $^3D_{3,2,1}$  (ver Tabela 9), sendo o termo tripleto  $^3D_3$  o de menor energia, conforme as Regras de Hund.

A partir dos níveis de energia determinados experimentalmente,<sup>2</sup> observa-se que cada um desses elementos possui uma configuração eletrônica diferente, apesar de todos pertencerem ao Grupo 10 da tabela periódica. No caso do Ni, os dados experimentais indicam que o termo de menor energia é a componente com  $J = 4$  do tripleto  $^3F_{4,3,2}$ , indicando uma configuração  $d^8$ , ou seja,  $4s^2 3d^8$ . Para o Pd, o termo de menor energia é um singlete,  $^1S_0$ , indicando uma configuração eletrônica com todos os subníveis completos, ou seja,  $5s^0 4d^{10}$ . Para o Pt, o termo de menor energia é a componente com  $J = 3$  do tripleto  $^3D_{3,2,1}$ , indicando uma configuração  $s^1 d^9$ , ou seja,  $5s^1 4d^9$ . Como se vê, é a partir dos termos espectroscópicos que são determinadas as configurações eletrônicas dos elementos, cabendo enfatizar novamente a importância de se conhecer a linguagem e o significado dos termos espectroscópicos.

#### 2.1.5. Regras de seleção para as transições eletrônicas segundo o acoplamento LS

As linhas espectrais que envolvem absorção ou emissão de luz por um elemento correspondem às transições entre dois níveis de energia especificados pelos seus respectivos termos espectroscópicos. Os mecanismos envolvidos nessas transições envolvem, principalmente, as transições permitidas por dipolo elétrico, quadrupolo elétrico e dipolo magnético. Neste trabalho daremos atenção apenas às regras de seleção que indicam as transições permitidas por dipolo elétrico, apresentadas abaixo, uma vez que estas são as de maior intensidade, sejam de absorção ou de emissão. Um exemplo da obediência a essas regras de seleção pode ser observado na Figura 4, onde são apresentadas as transições para a segunda linha da Série de Balmer ( $n_2 = 3 \rightarrow n_1 = 2$ ) do trítio, onde  $n_1$  e  $n_2$  indicam as órbitas do único elétron do hidrogênio no Modelo Atômico de Bohr ou o número quântico principal no modelo da mecânica quântica.

Regra 1 – Regra da paridade:  $T \leftrightarrow T^p$

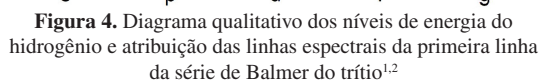
Regra 2 – Regra da multiplicidade de spin:  $\Delta S = 0$

Regra 3 – Regra do número quântico momento angular orbital do átomo:  $\Delta L = 0, \pm 1$

Regra 4 – Regra do número quântico momento angular eletrônico total:  $\Delta J = 0, \pm 1$

Uma vez que são observadas apenas as transições que ocorrem entre termos espectroscópicos de paridade diferente (indicados no topo da figura), temos a obediência à regra da paridade (Regra 1), não se observando quaisquer transições





**Figura 5.** Níveis de energia e atribuição das linhas espectrais mais intensas (linhas persistentes) do carbono (digrama de Gotrian)<sup>18</sup>

No diagrama mostrado na Figura 5, as linhas horizontais indicando os níveis de energia dos termos tripletos (lado direito) são, na verdade, três níveis de energia muito próximos, que na escala do diagrama não é possível distinguir. Os símbolos dos termos espectroscópicos alinhados verticalmente estão indicados acima do mais alto deles. A Tabela 10 apresenta os comprimentos de onda e as atribuições das transições numeradas na Figura 5, bem como a variação dos valores de  $L$  e  $J$ , permitindo observar a estrita obediência a todas as regras de seleção. As transições de 1 a

Como se observa na Tabela 11, os símbolos dos termos espectroscópicos<sup>5,21</sup> no acoplamento  $jj$  não apresentam a indicação da multiplicidade de spin, uma vez que o spin do elétron não pode ser tratado de maneira isolada. Dessa forma, a regra de seleção de multiplicidade de spin (Regra 2) não se aplica às transições eletrônicas nos átomos mais pesados, fazendo com que estes apresentem um número significativamente maior de linhas espectrais que os elementos mais leves no mesmo grupo da tabela periódica.<sup>19,20</sup> O símbolo para os termos segundo o acoplamento  $jj$ , conforme mostrado no Esquema 4, indica entre parênteses os valores dos números quânticos momento angular eletrônico total,  $j$ , de cada elétron e o valor do número quântico momento angular eletrônico total,  $J$ , como um índice inferior à direita. O indicador de paridade ímpar também é usado, quando pertinente, da mesma forma que no acoplamento  $LS$ .

**Tabela 10.** Atribuições das transições numeradas da Figura 5 para as linhas persistentes do carbono<sup>18</sup>

Num.	$\lambda/\text{nm}$	Configuração Eletrônica e Termo Inicial	Configuração Eletrônica e Termo Final	$\Delta J$	$\Delta L$
1	128,0333	$2s^2 2p^1 4s^1 (^3P_0^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_2)$	0	0
2	165,8121	$2s^2 2p^1 3s^1 (^3P_1^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_2)$	+1	0
	165,7907	$2s^2 2p^1 3s^1 (^3P_0^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_1)$	+1	0
	165,7379	$2s^2 2p^1 3s^1 (^3P_1^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_1)$	0	0
	165,7008	$2s^2 2p^1 3s^1 (^3P_2^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_2)$	0	0
	165,6928	$2s^2 2p^1 3s^1 (^3P_1^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_0)$	-1	0
	165,6267	$2s^2 2p^1 3s^1 (^3P_2^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_1)$	-1	0
	127,75497	$2s^2 2p^1 3d^1 (^3D_3^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_2)$	-1	-1
3	127,75131	$2s^2 2p^1 3d^1 (^3D_1^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_1)$	0	-1
	127,72824	$2s^2 2p^1 3d^1 (^3D_2^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_1)$	-1	-1
	127,72453	$2s^2 2p^1 3d^1 (^3D_1^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_0)$	-1	-1
	156,1438	$2s^2 2p^3 (^3D_3^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_2)$	-1	-1
4	156,0709	$2s^2 2p^3 (^3D_1^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_1)$	0	-1
	156,0682	$2s^2 2p^3 (^3D_2^o)$	$2s^2 2p^2 (^3P_1)$	-1	-1
	117,5476	$2s^2 2p^1 3d^1 (^3F_3^o)$	$2s^2 2p^1 3p^1 (^3D_2)$	-1	-1
5	117,5332	$2s^2 2p^1 3d^1 (^3F_4^o)$	$2s^2 2p^1 3p^1 (^3D_3)$	-1	-1
	193,0906	$2s^2 2p^1 3s^1 (^1P_1^o)$	$2s^2 2p^2 (^1D_2)$	+1	+1
6	940,573	$2s^2 2p^1 3p^1 (^1D_2)$	$2s^2 2p^1 3s^1$	-1	-1
7	247,8561	$2s^2 2p^1 3s^1 (^1P_1^o)$	$2s^2 2p^2 (^1S_0)$	-1	-1
8	833,515	$2s^2 2p^1 3p^1 (^1S_0)$	$2s^2 2p^1 3s^1 (^1P_0)$	-1	+1
9	175,1827	$2s^2 2p^1 3d^1 (^1P_1^o)$	$2s^2 2p^2 (^1S_0)$	-1	-1

**Tabela 11.** Termos espectroscópicos de menor energia do chumbo<sup>2,21</sup>

Configuração Eletrônica	Termo Espectroscópico	Energia/cm <sup>-1</sup>
$6s^2 6p^2$	$(1/2, 1/2)_0$	0,000
$6s^2 6p^2$	$(3/2, 1/2)_1$	7 819,2626
$6s^2 6p^2$	$(3/2, 1/2)_2$	10 650,3271
$6s^2 6p^2$	$(3/2, 3/2)_2$	21 457,7982
$6s^2 6p^2$	$(3/2, 1/2)_0$	29 466,8303
$6s 6p^1 7s^1$	$(1/2, 1/2)_0^o$	34 959,9084
$6s 6p^1 7s^1$	$(1/2, 1/2)_1^o$	35 287,2244
...	...	...

$$(j_1, j_2, j_3, \dots)_J^o$$

**Esquema 4.** Notação para os termos espectroscópicos segundo o acoplamento  $jj$ 

Para o chumbo,  $6s^2 6p^2$ , temos elétrons desemparelhados apenas nos orbitais p. Dessa forma, para ambos os elétrons temos  $\ell = 1$  e  $s = 1/2$ , o que nos leva a dois possíveis valores de  $j$  para cada elétron, como na Equação 1, mas agora em referência a cada elétron e, por isso, usando-se letras minúsculas, conforme mostrado na Equação 4.

$$j = \ell + s, \ell + s - 1, \ell + s - 2, \dots, |\ell - s| \quad \text{Eq. 4}$$

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

Assim, temos três casos possíveis, indicados abaixo

pelos respectivos símbolos dos termos espectroscópicos. O caso  $(1/2, 3/2)$  é considerado idêntico ao  $(3/2, 1/2)$ . Para esses três termos, precisamos determinar os valores do número quântico momento angular eletrônico total,  $J$ , de cada um deles.

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

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

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

Para elétrons no mesmo orbital, que é o caso, e seguindo o acoplamento  $jj$ , o Princípio de Exclusão de Pauli especifica que se os valores de  $j$  dos dois elétrons forem iguais, esses elétrons não podem ocupar o mesmo orbital  $m_j$ , ou seja, os valores de  $m_j$  precisam ser diferentes.<sup>19,23</sup>

### 2.2.1. Caso $(3/2, 1/2)$

Como os elétrons têm valores de  $j$  diferentes, os valores de  $m_j$  podem ser iguais. A Tabela 12 mostra todos os microestados válidos possíveis, juntamente com o valor de  $M_J$  que corresponde à soma dos valores de  $m_j$  dos elétrons. Cada elétron é aqui representado por “#”, para ressaltar que se trata do acoplamento  $jj$ . Uma vez que  $-j \leq m_j \leq j$ , o elétron 1, que possui  $j = 3/2$ , pode ocupar os orbitais  $m_j = -3/2, -1/2, 1/2$  e  $3/2$ , enquanto o elétron 2, que possui  $j = 1/2$ , só pode ocupar os orbitais  $m_j = -1/2$  e  $1/2$ . A contabilidade dos valores de  $M_J$  é mostrada na Tabela 13.

Observa-se pela coluna central da Tabela 13 que existem ocorrências nas linhas correspondentes aos valores  $M_J = 2$  até  $M_J = -2$ , indicando, portanto, um  $J = 2$ , conforme o

**Tabela 12.** Microestados para a configuração  $p^2$ , no caso  $(3/2, 1/2)$ , segundo o acoplamento  $jj$ 

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

**Tabela 13.** Contabilidade dos diferentes valores de  $M_J$  para os microestados no caso  $(3/2, 1/2)$  da configuração  $p^2$ , segundo o acoplamento  $jj$ .

	Número de Microestados	Número de Microestados após Retirar as Contribuições do 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	

modelo vetorial mostrado na Figura 2, substituindo-se a letra  $L$  por  $J$ . Dessa forma, pode-se dizer que existe o termo  $(3/2, 1/2)_2$ . Se retiramos uma contribuição de cada linha correspondendo a este termo, obtemos a coluna da direita na Tabela 13. Como agora temos ocorrências nas linhas  $M_J = 1$  até  $M_J = -1$ , significa que  $J = 1$ , levando ao termo  $(3/2, 1/2)_1$ . Se retirarmos uma contribuição de cada linha da coluna da direita, não restam quaisquer contribuições, indicando que terminamos o processo, obtendo-se o termo indicado abaixo, que possui dois valores de  $J$ :

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

### 2.2.2. Caso $(3/2, 3/2)$

Nesse caso, como os valores de  $j$  para ambos os elétrons são iguais, deve-se ter atenção para não violar o Princípio de Exclusão de Pauli, evitando-se colocar dois elétrons no mesmo orbital  $m_j$ . A Tabela 14 apresenta os microestados

válidos, onde os orbitais  $m_j$  que estão disponíveis para os elétrons 1 e 2 são exatamente os mesmos, apenas apresentados separadamente para evitar usar símbolos ou cores diferentes para cada um dos elétrons. A Tabela 15 apresenta a contabilidade dos valores de  $M_J$ .

Da mesma forma como na Tabela 13, as ocorrências nas linhas  $M_J = 2$  até  $M_J = -2$  na coluna central da Tabela 15 indicam um valor  $J = 2$ . Retirando-se uma ocorrência de cada posição, obtemos a coluna da direita da Tabela 15 com apenas uma ocorrência na linha  $M_J = 0$ , indicando um valor de  $J = 0$ , resultando no termo indicado abaixo com dois valores de  $J$ .

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

### 2.2.3. Caso $(1/2, 1/2)$

Como no caso anterior,  $j_1 = j_2$ , proibindo que ambos os elétrons tenham o mesmo valor de  $m_j$ . A Tabela 16 apresenta os microestados possíveis, onde observa-se apenas o valor de  $M_J = 0$ , indicando  $J = 0$  e levando ao termo indicado abaixo:

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

A coleção de todos os termos  $jj$  para a configuração  $p^2$  é indicada abaixo. A comparação com a Tabela 11 mostra que foram encontrados todos os termos  $jj$  para a configuração  $p^2$  do chumbo. Além disso, foram obtidos os mesmos valores de  $J$  e na mesma quantidade que os observados para a configuração  $p^2$  do carbono usando o acoplamento  $LS$  (ver

**Tabela 14.** Microestados para a configuração  $p^2$ , no caso  $(3/2, 3/2)$ , segundo o acoplamento  $jj$ 

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

**Tabela 15.** Contabilidade dos diferentes valores de  $M_J$  para os microestados no caso  $(3/2, 3/2)$  da configuração  $p^2$ , segundo o acoplamento  $jj$ 

	Número de Microestados	Número de Microestados após Retirar as Contribuições do Termo $(3/2, 3/2)_2$
$M_J = 2$	1	1
$M_J = 1$	1	
$M_J = 0$	2	
$M_J = -1$	1	
$M_J = -2$	1	

**Tabela 16.** Microestados para a configuração  $p^2$ , no caso  $(1/2, 1/2)$ , segundo o acoplamento  $jj$ 

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

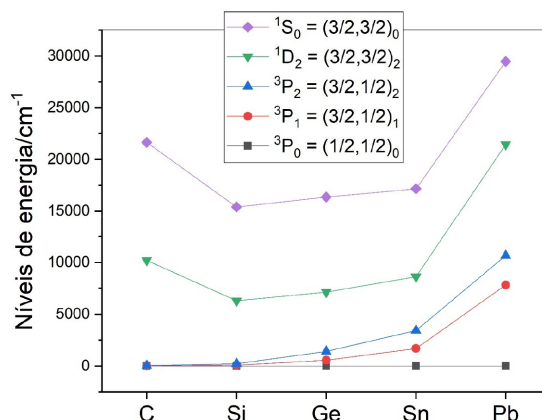
Tabelas 2 e 8), destacando-se, assim, a importância dos valores de  $J$  para o estabelecimento dos níveis de energia do átomo.

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

A Figura 6 apresenta os níveis de energia para a configuração eletrônica dos elementos do Grupo 14 e a associação desses com os termos espectroscópicos segundo o acoplamento  $LS$  e  $jj$ . Como pode-se observar, os níveis de menor energia do carbono, o tripleto  $^3P_{2,1,0}$ , vão se afastando à medida que descemos no Grupo 14 da Tabela Periódica, transformando-se em um termo semelhante a um singlete,  $(1/2, 1/2)_0$ , e outro,  $(3/2, 1/2)_{2,1}$ , semelhante a um duplete. Da mesma forma, os singletos  $^1D_2$  e  $^1S_0$  tendem a se agrupar no termo  $(3/2, 3/2)_{2,0}$ , semelhante a um duplete.

A Figura 6 evidencia, assim, a conveniência do uso da notação  $jj$  para os elementos mais pesados, devido ao reagrupamento dos termos em grupos de multiplicidade diferente daquela indicada pelo acoplamento  $LS$ . Vale, entretanto, destacar que não se deve considerar que o chumbo segue estritamente o acoplamento  $jj$ , como, de fato, ressaltado por alguns autores. Isto não invalida o objetivo do presente trabalho, que é o de apresentar a linguagem, ou seja, a simbologia dos diferentes acoplamentos.<sup>11,22</sup>

Reagrupamentos semelhantes também ocorrem para os elementos de outros grupos da Tabela Periódica.<sup>4</sup> No caso do Grupo 15, o termo de menor energia do N,  $^4S_{3/2}^o$ , conecta-se com o termo de menor energia do Bi,  $(3/2, 1/2, 1/2)_{3/2}^o$ , semelhante a um singlete. Mas os dupletos  $^2D_{3/2, 1/2}^o$  e  $^2P_{3/2, 1/2}^o$  do N reagrupam-se nos termos  $(3/2, 3/2, 1/2)_{1/2, 3/2, 5/2}^o$  e  $(3/2, 3/2, 3/2)_{3/2}^o$ , semelhantes a um tripleto e um singlete, respectivamente. No caso do Grupo 16, os termos com  $J$  iguais a 2 e 0 do tripleto do oxigênio,  $^3P_{2,1,0}$ , dão origem ao termo  $(3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_{2,0}$ , semelhante a um duplete, no Po. O termo com  $J = 1$  do tripleto do oxigênio,  $^3P_{2,1,0}$ , aproximam-se do termo  $^1D_2$  formando o termo  $(3/2, 3/2, 3/2, 1/2)_{2,1}$ , semelhante a um duplete, no

**Figura 6.** Níveis de menor energia dos elementos do Grupo 14 e sua correlação com os termos espectroscópicos segundo o acoplamento  $LS$  e  $jj$  (adaptado da ref. 4)<sup>2</sup>

Po. Por último, o termo  $^1S_0$  do oxigênio torna-se o termo  $(3/2, 3/2, 3/2, 3/2)_0$  no Po. Ou seja, no Grupo 15, um singlete e dois dupletos do N transformam-se em dois singletos e um tripleto no Bi e no Grupo 16, um tripleto e dois singletos do oxigênio transformam-se em dois dupletos e um singlete no Po, novamente evidenciando a conveniência do uso da notação  $jj$  para os elementos mais pesados.

Empregando-se os mesmos procedimentos utilizados para obter os termos  $jj$  para a configuração  $p^2$ , pode-se obter os termos  $jj$  para outras configurações eletrônicas envolvendo elétrons equivalentes (elétrons em um mesmo subnível). A Tabela 17 apresenta os termos  $jj$  para algumas configurações eletrônicas. Como pode-se observar, os termos  $jj$  para as configurações  $p^2$  e  $p^4$  não são os mesmos, diferentemente do que ocorre no acoplamento  $LS$  (comparar com a Tabela 8). Além disso, a notação torna-se enfadonha quando temos muitos elétrons em um mesmo subnível, como nos casos  $p^5$  e  $p^6$ . Dessa forma, uma notação mais compacta é utilizada na Tabela 18, onde são apresentados os termos  $jj$  para um número maior de configurações eletrônicas.

#### 2.2.4. Regras de Hund para o acoplamento $jj$

As Regras de Hund para configurações eletrônicas contendo apenas elétrons equivalentes (elétrons em um mesmo subnível), segundo o acoplamento  $jj$  estabelecem que:<sup>24</sup>

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 é  $((1/2)^2)_0$  e no caso  $p^4$  é o termo  $((3/2)^2, (1/2)^2)_2$ . Vale notar que, diferentemente do caso do acoplamento  $LS$ , as Regras de Hund são as mesmas, independentemente de o subnível estar mais ou menos do que semipreenchido.

Para configurações eletrônicas contendo mais de um

**Tabela 17.** Termos espectroscópicos  $jj$  para configurações eletrônicas com elétrons nos subníveis  $s$  e  $p$  em notação completa

Configuração Eletrônica	Termos $jj$
$s^1$	$(1/2)_{1/2}$
$s^2$	$(1/2, 1/2)_0$
$p^1$	$(3/2)_{3/2}^o \quad (1/2)_{1/2}^o$
$p^2$	$(3/2, 3/2)_{2,0} \quad (3/2, 1/2)_{2,1} \quad (1/2, 1/2)_0$
$p^3$	$(3/2, 3/2, 3/2)_{3/2}^o \quad (3/2, 3/2, 1/2)_{5/2, 3/2, 1/2}^o \quad (3/2, 1/2, 1/2)_{3/2}^o$
$p^4$	$(3/2, 3/2, 3/2, 3/2)_0 \quad (3/2, 3/2, 3/2, 1/2)_{2,1} \quad (3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_{2,0}$
$p^5$	$(3/2, 3/2, 3/2, 3/2, 1/2)_{1/2}^o \quad (3/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_{3/2}^o$
$p^6$	$(3/2, 3/2, 3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_0$

**Tabela 18.** Termos espectroscópicos  $jj$  em notação compacta

Configuração Eletrônica	Termos $jj$
$s^1$	$(1/2)_{1/2}$
$s^2$	$((1/2)^2)_0$
$p^1$	$(3/2)_{3/2}^o \quad (1/2)_{1/2}^o$
$p^2$	$((3/2)^2)_{2,0} \quad (3/2, 1/2)_{2,1} \quad ((1/2)^2)_0$
$p^3$	$((3/2)^3)_{3/2}^o \quad ((3/2)^2, 1/2)_{5/2, 3/2, 1/2}^o \quad (3/2, (1/2)^2)_{3/2}^o$
$p^4$	$((3/2)^4)_0 \quad ((3/2)^3, 1/2)_{2,1} \quad ((3/2)^2, (1/2)^2)_{2,0}$
$p^5$	$((3/2)^4, 1/2)_{1/2}^o \quad ((3/2)^3, (1/2)^2)_{3/2}^o$
$p^6$	$((3/2)^4, (1/2)^2)_0$
$d^1$	$(5/2)_{5/2} \quad (3/2)_{3/2}$
$d^2$	$((5/2)^2)_{4,2,0} \quad (5/2, 3/2)_{4,3,2,1} \quad ((3/2)^2)_{2,0}$
$d^3$	$((5/2)^3)_{9/2, 5/2, 3/2} \quad ((5/2)^2, 3/2)_{11/2, 9/2, 7/2(2), 5/2(2), 3/2(2), 1/2} \quad ((5/2, (3/2)^2)_{9/2, 7/2, 5/2(2), 3/2, 1/2} \quad ((3/2)^3)_{3/2}$
$d^4$	$((5/2)^4)_{4,2,1} \quad ((5/2)^3, 3/2)_{6, 5, 4(2), 3(3), 2(2), 1(2), 0} \quad ((5/2)^2, (3/2)^2)_{6, 5, 4(3), 3(2), 2(4), 1, 0(2)} \quad (5/2, (3/2)^3)_{4, 3, 2, 1} \quad ((3/2)^4)_0$
$d^5$	$((5/2)^5)_{5/2} \quad ((5/2)^4, 3/2)_{11/2, 9/2, 7/2(2), 5/2(2), 3/2(2), 1/2} \quad ((5/2)^3, (3/2)^2)_{13/2, 11/2, 9/2(3), 7/2(3), 5/2(4), 3/2(3), 1/2(2)} \quad ((5/2)^2, (3/2)^3)_{11/2, 9/2, 7/2(2), 5/2(2), 3/2(2), 1/2} \quad (5/2, (3/2)^4)_{5/2}$
$d^6$	$((5/2)^2, (3/2)^4)_{4,2,1} \quad ((5/2)^3, (3/2)^3)_{6, 5, 4(2), 3(3), 2(2), 1(2), 0} \quad ((5/2)^4, (3/2)^2)_{6, 5, 4(3), 3(2), 2(4), 1, 0(2)} \quad ((5/2)^5, 3/2)_{4, 3, 2, 1} \quad ((5/2)^6)_0$
$d^7$	$((5/2)^3, (3/2)^4)_{9/2, 5/2, 3/2} \quad ((5/2)^4, (3/2)^3)_{11/2, 9/2, 7/2(2), 5/2(2), 3/2(2), 1/2} \quad ((5/2)^5, (3/2)^2)_{9/2, 7/2, 5/2(2), 3/2, 1/2} \quad ((5/2)^6, 3/2)_{3/2}$
$d^8$	$((5/2)^4, (3/2)^4)_{4,2,0} \quad ((5/2)^5, (3/2)^3)_{4,3,2,1} \quad ((5/2)^6, (3/2)^2)_{2,0}$
$d^9$	$((5/2)^7, (3/2)^2)_{5/2} \quad ((5/2)^8, 3/2)_{3/2}$
$d^{10}$	$((5/2)^6, (3/2)^4)_0$

subnível incompleto, apresentadas adiante, foi possível estabelecer as regras de Hund apenas para os casos em que um dos subníveis contém apenas um elétron, e não serão abordadas aqui.<sup>24</sup>

### 2.2.5. Regras de seleção para as transições eletrônicas segundo o acoplamento $jj$

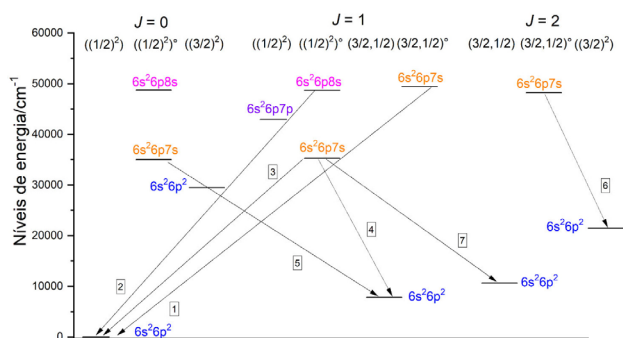
Considerando as transições permitidas por dipolo elétrico, as regras de seleção se resumem agora a apenas duas, uma vez que não há mais a indicação do número quântico momento angular orbital do átomo,  $L$ , e do número quântico momento angular de spin do átomo,  $S$ :

Regra 1 – Regra da paridade:  $T \leftrightarrow T^o$

Regra 4 – Regra do número quântico momento angular eletrônico total:  $\Delta J = 0, \pm 1$

A Figura 7 apresenta o diagrama de Gotrian para as linhas persistentes do chumbo, usando a linguagem dos termos  $jj$ .<sup>18</sup> Vários termos apresentados nesta figura envolvem configurações eletrônicas com elétrons não equivalentes (elétrons em subníveis diferentes), que serão abordadas na Sessão 2.2.6. Além disso, algumas linhas foram omitidas por envolverem termos espectroscópicos  $JK$  que serão apresentados na Sessão 2.3 do presente trabalho.





**Figura 7.** Níveis de energia e atribuição das linhas espectrais mais intensas (linhas persistentes) do chumbo (diagrama de Gotrian)<sup>18</sup>

Da mesma forma como apresentado na Figura 5, as linhas horizontais na Figura 7 indicam os níveis de energia dos diferentes termos para a configuração  $p^2$ , mas agora na linguagem do acoplamento  $jj$  (ver Tabela 18 e item 2.2.6 adiante), mais adequada para o chumbo. Os símbolos dos termos espectroscópicos estão alinhados verticalmente sobre os respectivos níveis de energia. Os termos foram agrupados segundo o valor de  $J$  para melhor ilustrar a obediência às regras de seleção (Regras 1 e 4). A Tabela 19 apresenta os comprimentos de onda e as atribuições das transições numeradas na Figura 7, bem como a variação dos valores de  $J$ . Como pode-se observar, todas as transições envolvem termos de paridade diferente.

#### 2.2.6. Termos $jj$ para configurações eletrônicas com elétrons não equivalentes: caso ( $s^1p^1$ )

Quando os elétrons estão em subníveis diferentes, da

mesma forma como ocorreu para o acoplamento  $LS$ , temos o caso de elétrons não equivalentes, que são tratados de maneira independente, um do outro. Vejamos o caso da configuração  $s^1p^1$ .

Para o elétron no orbital  $s$  temos  $\ell = 0$  e  $s = 1/2$ , o que leva a apenas um valor de  $j$ , conforme a Equação 4

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

$$j = 1/2$$

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

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

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

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

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

##### 2.2.6.1. 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 20 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 21.

Pela coluna central da Tabela 21 observam-se ocorrências para os valores  $M_j = 2$  até  $M_j = -2$ , indicando, portanto, um valor de  $J = 2$ , o que leva ao termo  $(p:3/2; s:1/2)_2$ . Retirando-se uma contribuição de cada linha correspondente a este termo, obtém-se a coluna da direita na Tabela 21. Observam-se então ocorrências para os valores de  $M_j = 1$  até  $M_j = -1$ , indicando o valor  $J = 1$ , o que leva ao termo  $(p:3/2; s:1/2)_1$ .

**Tabela 19.** Atribuições das transições numeradas da Figura 7 para as linhas persistentes do chumbo.<sup>18</sup>

Num.	$\lambda/\text{nm}$	Configuração Eletrônica e Termo Inicial	Configuração Eletrônica e Termo Final	$\Delta J$
1	202,2016	$6s^2 6p^1 7s^1 (3/2, 1/2)_1^o$	$6s^2 6p^2 ((1/2)^2)_0$	-1
2	205,3284	$6s^2 6p^1 8s^1 ((1/2)^2)_1^o$	$6s^2 6p^2 ((1/2)^2)_0$	-1
3	283,3053	$6s^2 6p^1 7s^1 ((1/2)^2)_1^o$	$6s^2 6p^2 ((1/2)^2)_0$	-1
4	363,9568	$6s^2 6p^1 7s^1 ((1/2)^2)_1^o$	$6s^2 6p^2 (3/2, 1/2)_1$	0
5	368,3462	$6s^2 6p^1 7s^1 ((1/2)^2)_1^o$	$6s^2 6p^2 (3/2, 1/2)_1$	+1
6	373,9935	$6s^2 6p^1 7s^1 (3/2, 1/2)_2^o$	$6s^2 6p^2 ((3/2)^2)_2$	0
7	405,7807	$6s^2 6p^1 7s^1 ((1/2)^2)_1^o$	$6s^2 6p^2 (3/2, 1/2)_2$	+1

**Tabela 20.** Microestados para a configuração  $s^1p^1$  no caso ( $p:3/2; s:1/2$ ), segundo o acoplamento  $jj$

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

**Tabela 21.** 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 as Contribuições do 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	

Esses resultados encontram-se resumidos abaixo.

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

### 2.2.6.2 Termo $(p:1/2; s:1/2)$

Novamente, como os elétrons encontram-se em orbitais diferentes (s e p), não há necessidade de se preocupar com o Princípio de Exclusão de Pauli. A Tabela 22 mostra os microestados válidos, juntamente com os valores de  $M_j$  que correspondem à soma dos valores de  $m_j$  dos elétrons. A contabilidade dos microestados dos valores de  $M_j$  é mostrada na Tabela 23.

**Tabela 22.** 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 ( $j = 1/2$ )		$M_j = \Sigma m_j$
$m_j = -1/2$	$m_j = 1/2$	$m_j = -1/2$	$m_j = 1/2$	
#		#		-1
#			#	0
	#	#		0
	#		#	1

Na coluna central da Tabela 23 observam-se ocorrências de  $M_j = 1$  até  $M_j = -1$ , indicando, portanto,  $J = 1$  e o termo  $(p:1/2; s:1/2)_1$ . Retirando-se uma contribuição de cada linha correspondente a este termo, obtém-se a coluna da direita da Tabela 23. Como agora só existe a ocorrência para

**Tabela 23.** 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 as Contribuições do Termo $(p:1/2; s:1/2)_1$
$M_j = 1$	1	
$M_j = 0$	2	1
$M_j = -1$	1	

$M_j = 0$ , significa que  $J = 0$ , o que leva ao termo  $(p:1/2; s:1/2)_0$ . Esses resultados encontram-se indicados abaixo.

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

Desta forma, todos os termos para a configuração  $s^1p^1$ , segundo o acoplamento  $jj$ , encontram-se resumidos a seguir:

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

Os termos para outras configurações estão indicados na Tabela 24, suprimindo-se a indicação do orbital de origem de cada valor de  $j$ , e onde  $ns^1n's^1$ , por exemplo, indica 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 nos casos  $s^1p^1$  e  $s^1p^3$ , por exemplo, 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  $j$ .

## 2.3. Acoplamento $JK$

Trata-se de um tipo de acoplamento até mais comum do que o  $jj$ .<sup>14</sup> Ocorre quando temos um estado excitado

**Tabela 24.** Termos espectrais para algumas configurações eletrônicas envolvendo elétrons em orbitais diferentes (elétrons não equivalentes), segundo o acoplamento  $jj$ 

Configuração Eletrônica	Termo $jj$
$ns^1n's^1$	$(1/2, 1/2)_{1,0}$
$s^1p^1$	$(3/2, 1/2)_{2,1}^0 \quad (1/2, 1/2)_{1,0}^0$
$s^1p^3$	$(3/2, 3/2, 3/2, 1/2)_{2,1} \quad (3/2, 3/2, 1/2, 1/2)_{3,2(2),1(2),0} \quad (3/2, 1/2, 1/2, 1/2)_{2,1}$
$np^1n'p^1$	$(3/2, 3/2)_{3,2,1,0} \quad (3/2, 1/2)_{2,1} \quad (1/2, 1/2)_{1,0}$
$s^1d^1$	$(5/2, 1/2)_{3,2} \quad (3/2, 1/2)_{2,1}$
$s^1d^2$	$(5/2, 5/2, 1/2)_{9/2,7/2,5/2,3/2,1/2} \quad (5/2, 3/2, 1/2)_{9/2,7/2(2),5/2(2),3/2(2),1/2} \quad (3/2, 3/2, 1/2)_{5/2,3/2,1/2}$
$s^1p^1d^1$	$(5/2, 3/2, 1/2)_{9/2,7/2(2),5/2(2),3/2(2),1/2}^0 \quad (5/2, 1/2, 1/2)_{5/2}^0 \quad (3/2, 3/2, 1/2)_{7/2,5/2(2),3/2(2),1/2(2)}^0$ $(3/2, 1/2, 1/2)_{3/2}^0$
$p^1d^1$	$(5/2, 3/2)_{3,2,1}^0 \quad (5/2, 1/2)_{3,2}^0 \quad (3/2, 3/2)_{3,2,1,0}^0 \quad (3/2, 1/2)_{2,1}^0$
$nd^1n'd^1$	$(5/2, 5/2)_{5,4,3,2,1,0} \quad (5/2, 3/2)_{4,3,2,1} \quad (3/2, 3/2)_{3,2,1,0}$

com um elétron em um orbital f ou g mais externo. Nesse caso, considera-se que os elétrons desemparelhados mais internos obedecem ao acoplamento  $LS$ , levando a diferentes valores de  $J$  do caroço,  $J_{\text{caroço}}$ . Para dar conta da interação com o elétron mais externo, é introduzido um novo número quântico,  $K$ , calculado pela Equação 5, onde  $\ell$  é o número quântico azimutal do elétron mais externo (ver Tabela 3).

$$K = J_{\text{caroço}} + \ell, J_{\text{caroço}} + \ell - 1, J_{\text{caroço}} + \ell - 2, \dots, |J_{\text{caroço}} - \ell| \quad \text{Eq. 5}$$

O número quântico momento angular eletrônico total,  $J$ , é calculado pela Equação 6 onde  $s$  é o número quântico momento angular de spin do elétron,  $s = 1/2$ , no orbital f ou g externo ao caroço.

$$J = K + s, K + s - 1, K + s - 2, \dots, |K - s| \quad \text{Eq. 6}$$

Os termos  $JK$  são designados como indicado abaixo, cuja multiplicidade de spin,  $2S + 1$ , é sempre igual a 2, uma vez que depende apenas do elétron no orbital f ou g externo ao caroço. A indicação de paridade também é usada, quando a soma dos valores de  $\ell$  dos elétrons desemparelhados do caroço e do elétron mais externo for um número ímpar.

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

**Esquema 5.** Notação para os termos espectroscópicos segundo o acoplamento  $JK$

### 2.3.1. Caso do carbono $2s^2 2p^1 4f^1$

A Tabela 25 apresenta os termos espectroscópicos para o carbono na configuração  $2s^2 2p^1 4f^1$  que estão indicados na linguagem  $JK$ , uma vez que o átomo tem um elétron bem mais afastado do núcleo que os outros elétrons.<sup>2</sup> Todos os termos são dupletos,  $^2[K]_J$ , uma vez que a multiplicidade de spin é dada apenas pelo elétron mais externo.

Uma vez que o átomo tem apenas um elétron desemparelhado no orbital  $2p$ , considerando-se o acoplamento  $LS$ , os elétrons mais internos (caroço) produzem o termo  $^2P^o_{3/2,1/2}$ . Dessa forma, há dois valores de  $J_{\text{caroço}}$ ,  $3/2$  e  $1/2$ . Considerando-se inicialmente  $J_{\text{caroço}} = 1/2$ , pela Equação 5 chega-se a dois valores de  $K$  (lembrando que  $\ell = 3$  para um orbital f).

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

Assim, obtém-se os símbolos

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

Os valores de  $J$  são então determinados pela Equação 6, onde  $s = 1/2$  para o elétron mais externo no orbital f. Escolhendo-se inicialmente o valor de  $K = 7/2$ , obtém-se

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

levando aos termos

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

Considerando-se agora o valor de  $K = 5/2$ , pela Equação 6 obtém-se

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

levando aos termos

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

**Tabela 25.** Termos  $JK$  para a configuração  $2s^2 2p^1 4f^1$  do carbono<sup>2</sup>

Configuração Eletrônica	Termo $JK$	Energia/cm <sup>-1</sup>
$2s^2 2p(^2P^o_{1/2}) 4f$	$^2[5/2]_3$	83 919,66322
$2s^2 2p(^2P^o_{1/2}) 4f$	$^2[5/2]_2$	83 919,77375
$2s^2 2p(^2P^o_{1/2}) 4f$	$^2[7/2]_3$	83 926,22434
$2s^2 2p(^2P^o_{1/2}) 4f$	$^2[7/2]_4$	83 926,42382
$2s^2 2p(^2P^o_{3/2}) 4f$	$^2[7/2]_3$	83 986,22212
$2s^2 2p(^2P^o_{3/2}) 4f$	$^2[7/2]_4$	83 986,4926
$2s^2 2p(^2P^o_{3/2}) 4f$	$^2[5/2]_3$	84 013,27526
$2s^2 2p(^2P^o_{3/2}) 4f$	$^2[5/2]_2$	84 013,4311
$2s^2 2p(^2P^o_{3/2}) 4f$	$^2[9/2]_5$	84 015,87795
$2s^2 2p(^2P^o_{3/2}) 4f$	$^2[9/2]_4$	84 016,2748
$2s^2 2p(^2P^o_{3/2}) 4f$	$^2[3/2]_1$	84 036,3320
$2s^2 2p(^2P^o_{3/2}) 4f$	$^2[3/2]_2$	84 036,4454

Colecionando-se os termos para  $J_{\text{caroço}} = 1/2$ , obtém-se então

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

Para o outro valor de  $J_{\text{caroço}}$  do termo  $^2P^o_{3/2,1/2}$ ,  $J_{\text{caroço}} = 3/2$ , a Eq. (5) 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 Eq. (6). Para o termo  $^2[9/2]_J$ , obtém-se

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

$$\text{levando aos termos } ^2[9/2]_{5,4}$$

Para o termo  $^2[7/2]_J$ , a Equação 6 fornece os seguintes valores de  $J$

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

$$\text{levando aos termos } ^2[7/2]_{4,3}$$

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

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

Assim, é importante indicar na configuração eletrônica o valor de  $J_{\text{caroço}}$  que leva a cada conjunto de termos, conforme já empregado na Tabela 25. Dessa forma, indica-se a configuração eletrônica  $2s^2 2p^1 (^2P^o_{1/2}) 4f^1$  como sendo aquela que leva aos termos espectroscópicos

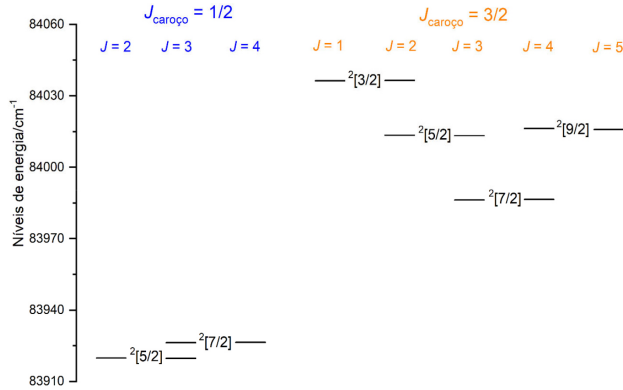
$$^2[7/2]_{4,3} \quad ^2[5/2]_{3,2}$$

E, para a configuração eletrônica  $2s^2 2p^1 (^2P^o_{3/2}) 4f^1$ , obtém-se os termos espectroscópicos

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

Dessa forma, as configurações eletrônicas  $2s^2 2p^1 (^2P^o_{1/2}) 4f^1$  e  $2s^2 2p^1 (^2P^o_{3/2}) 4f^1$  totalizam 12 níveis de energia diferentes (com base na quantidade de valores de  $J$  obtidos) para o estado excitado  $2s^2 2p^1 4f^1$  do átomo de carbono, conforme indicado na Tabela 25. Os níveis de energia desses termos também podem ser vistos na Figura 8, onde os dois níveis de energia de cada termo duplete estão colocados um de cada lado do símbolo do termo  $JK$ . Os valores de  $J$  de cada termo estão indicados verticalmente acima de cada nível de energia, além do valor de  $J_{\text{caroço}}$  que deu origem a

eles. Dessa forma, são visualizados os 8 níveis de energia mais altos para os termos com  $J_{\text{caroço}} = 3/2$  e os 4 níveis de energia mais baixos para os termos com  $J_{\text{caroço}} = 1/2$ .



**Figura 8.** Níveis de energia dos termos  $JK$  para a configuração  $2s^2 2p^1 4f^1$  do carbono<sup>2</sup>

Embora se tenha dito acima que os termos  $JK$  envolvam elétrons  $f$  e  $g$  mais externos, há casos em que os termos  $JK$  são usados para rotular níveis de energia com elétrons em orbitais  $s$  e  $p$ , apenas uma camada mais externa do que os elétrons do caroço, conforme mostrado na Tabela 26 para os níveis de menor energia do Pd.<sup>2</sup>

Pode-se agora, uma vez apresentada a linguagem dos termos espectroscópicos para o acoplamento  $JK$ , acrescentar as transições eletrônicas do chumbo que não foram incluídas na Tabela 19. Estas transições eletrônicas encontram-se na Tabela 27. Vale ressaltar que as regras de seleção de paridade (Regra 1) e  $\Delta J = 0, \pm 1$  (Regra 4) continuam sendo obedecidas.

### 3. Conclusões

Desde as primeiras propostas de notação dos termos espectroscópicos, segundo o acoplamento  $LS$ , feitas por Russell e Saunders e já empregadas por Hund, em 1925, na discussão dos espectros dos átomos neutros e ionizados da primeira série de transição do Sc ao Cu, até a elaboração de outras formas de acoplamento, como o  $jj$  e o  $JK$ , mais adequadas aos elementos mais pesados e estados excitados, percorreu-se um longo caminho na busca do entendimento da estrutura do átomo, dos seus níveis de energia discretos

**Tabela 26.** Níveis de menor energia do Pd com a indicação dos respectivos termos segundo o acoplamento  $LS$  e  $JK$ <sup>2</sup>

Configuração Eletrônica	Termo $JK$	Energia/cm <sup>-1</sup>
$4d^{10}$	$^1S_0$	0,000
$4d^9 (^2D_{5/2}) 5s$	$^2[5/2]_3$	6 564,148
$4d^9 (^2D_{5/2}) 5s$	$^2[5/2]_2$	7 755,025
$4d^9 (^2D_{3/2}) 5s$	$^2[3/2]_1$	10 093,992
$4d^9 (^2D_{3/2}) 5s$	$^2[3/2]_2$	11 721,809
$4d^8 5s^2$	$^3F_4$	25 101,235
$4d^8 5s^2$	$^3F_3$	28 213,767
$4d^8 5s^2$	$^3F_2$	29 711,109
$4d^9 (^2D_{5/2}) 5p$	$^2[3/2]_2^o$	34 068,977
$4d^8 5s^2$	$^3P_2$	35 041,751
$4d^9 (^2D_{5/2}) 5p$	$^2[7/2]_3^o$	35 451,443
$4d^9 (^2D_{5/2}) 5p$	$^2[7/2]_4^o$	35 927,948
$4d^9 (^2D_{5/2}) 5p$	$^2[3/2]_1^o$	36 180,677
$4d^9 (^2D_{5/2}) 5p$	$^2[5/2]_2^o$	36 975,973
$4d^9 (^2D_{5/2}) 5p$	$^2[5/2]_3^o$	37 393,762

e dos seus espectros de linhas, sejam de emissão ou absorção.<sup>25-29</sup> Muitos avanços foram obtidos e continuam a ser feitos pelo uso da mecânica quântica em níveis cada vez mais sofisticados e aprofundados e, mais recentemente, empregando-se a eletrodinâmica quântica.<sup>1</sup> Neste trabalho buscamos facilitar o entendimento da linguagem empregada na designação dos níveis de energia dos átomos segundo alguns dos acoplamentos mais empregados,  $LS$ ,  $jj$  e  $JK$ , os dois últimos bem menos explorados nos textos didáticos. De qualquer forma, trata-se de um tema árido e abstrato, que muito frequentemente assusta pelo fato de utilizar uma simbologia que se refere apenas aos níveis de energia do átomo, e não na forma como estão distribuídos os elétrons nos orbitais atômicos. A distribuição eletrônica de um elemento químico é apenas o ponto de partida para se chegar aos rótulos dos níveis de energia dos átomos, únicos dados objetivos, obtidos a partir das diferenças de energia responsáveis pelas linhas observadas nos espectros de emissão ou absorção dos elementos.

Esperamos que este artigo, em comemoração ao Ano Internacional da Ciência e Tecnologia Quântica (International Year of Quantum Science and Technology-IYQST), contribua para uma melhor compreensão da linguagem empregada para rotular os níveis de energia dos

**Tabela 27.** Transições eletrônicas (linhas persistentes) do chumbo que foram omitidas da Tabela 19 por usarem notação do acoplamento  $JK$ .<sup>18</sup>

$\lambda/\text{nm}$	Configuração Eletrônica e Termo Inicial	Configuração Eletrônica e Termo Final	$\Delta J$
217,0005	$6s^2 6p^1 6d^1 \ ^2[3/2]_1^o$	$6s^2 6p^2 ((1/2)^2)_0$	-1
239,3792	$6s^2 6p^1 7d^1 \ ^2[5/2]_3^o$	$6s^2 6p^2 (3/2, 1/2)_2$	-1
261,4175	$6s^2 6p^1 6d^1 \ ^2[3/2]_2^o$	$6s^2 6p^2 (3/2, 1/2)_1$	-1
280,1995	$6s^2 6p^1 6d^1 \ ^2[5/2]_3^o$	$6s^2 6p^2 (3/2, 1/2)_2$	-1
406,2136	$6s^2 6p^1 6d^1 \ ^2[3/2]_1^o$	$6s^2 6p^2 ((3/2)^2)_2$	+1

átomos segundo o acoplamento  $LS$ , bem como facilite a compreensão e torne mais comum uso da linguagem dos termos espectroscópicos segundo os acoplamentos  $jj$  e  $JK$ , menos difundidos na comunidade química.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações – MCTI e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Proc. 305.737/2022-8). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Referências Bibliográficas

- Kramida, A.; A critical compilation of experimental data on spectral lines and energy levels of hydrogen, deuterium, and tritium. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **2010**, 96, 589. [Crossref]
- Kramida, A.; Ralchenko, Yu.; Reader, J.; NIST ASD Team (2024), *NIST Atomic Spectra Database* (version 5.12), [Online]. Disponível em: <<https://physics.nist.gov/asd>>. Acesso em: 11 maio 2025.
- Cohen, E. R.; Cvitaš, T.; Frey, J. G.; Holmström, B.; Kuchitsu, K.; Marquardt, R.; Mill, I.; Pavese, F.; Quack, M.; Stohner, J.; Strauss, H. L.; Takami, M.; Thor, A. J.; Grandezas, Unidades e Símbolos em Físico-Química, 3a. ed., Sociedade Brasileira de Química: São Paulo, 2018.
- Dias, L. A. L.; Cardozo, T. M.; Faria, R. B.; The Role of  $jj$  Coupling on the Energy Levels of Heavy Atoms. *Química Nova* **2025**, 48, e-20250006. [Crossref]
- Orofino, H.; Faria, R. B.; Obtaining the Electron Angular Momentum Coupling Spectroscopic Terms,  $jj$ . *Journal of Chemical Education* **2010**, 87, 1451. [Crossref]
- Levine, I. N.; *Quantum Chemistry*, 7a. ed., Pearson Education: New Jersey, 2014.
- Atkins, P.; de Paula, J.; Keeler, J.; *Atkins' Physical Chemistry*, 11a. ed., Oxford University Press: Oxford, 2022.
- Douglas, B. E.; McDaniel, D. H.; Alexander, J. J.; *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 3a. ed.; John Wiley & Sons: New York, 1994.
- Herzberg, G.; *Atomic Spectra and Atomic Structure*, 2a. ed., Dover: New York, 1944.
- Orchin, M.; Jaffé, H. H.; *Symmetry, Orbitals, and Spectra (S.O.S.)*, Wiley-Interscience: New York, 1971.
- Harris, D. C.; Bertolucci, M. D.; *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover: New York, 1989.
- McCaw, C. S.; *Orbitals: With Applications in Atomic Spectra*, Imperial College Press: London, 2015.
- Bernath, P. F.; *Spectra of Atoms and Molecules*, 3a. ed., Oxford University Press: Oxford, 2016.
- Cowan, R. D.; *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press: Berkeley, 1981.
- Gerloch, M.; *Orbitals, Terms and States*, John Wiley & Sons: Chichester, 1986.
- White, H. E.; *Introduction to Atomic Spectra*, McGraw-Hill: New York, 1934.
- Hyde, K. E.; Methods for Obtaining Russell-Saunders Term Symbols from Electronic Configurations. *Journal of Chemical Education* **1975**, 52, 87. [Crossref]
- Sansonetti, J. E.; Martin, W. C.; Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2005**, 34, 1559. [Crossref]
- Gauker, E. S. J.; Campbell, M. L.; A simple, systematic method for determining J levels for  $jj$  coupling. *Journal of Chemical Education* **1994**, 71, 457. [Crossref]
- Novak, I.; When Do Arrows Not Have Tips? *Journal of Chemical Education* **1999**, 76, 1380. [Crossref]
- Wood, D. R.; Andrew, K. L.; Arc Spectrum of Lead. *Journal of the Optical Society of America* **1968**, 58, 818. [Crossref]
- Haigh, C. W.; The Theory of Atomic Spectroscopy:  $jj$  Coupling, Intermediate Coupling, and Configuration Interaction. *Journal of Chemical Education* **1995**, 72, 206. [Crossref]
- Tuttle, E. R.; Allowed values of  $J$  in  $jj$  coupling of equivalent electrons. *American Journal of Physics* **1980**, 48, 539. [Crossref]
- Campbell, M. L.; Rules for Determining the Ground State of a  $j$ - $j$  Coupled Atom. *Journal of Chemical Education* **1998**, 75, 1339.
- Russell, H. N.; Saunders, F. A.; New regularities in the spectra of the alkaline earths. *Astrophysical Journal* **1925**, 61, 38. [Crossref]
- Russell, H. N.; On the calculation of the spectroscopic terms derived from equivalent electrons. *Physical Review* **1927**, 29, 782. [Crossref]
- Russell, H. N.; Shenstone, A. G.; Turner, L. A. Report on notation for atomic spectra. *Physical Review* **1929**, 33, 900. [Crossref]
- Hund, F.; Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. *Zeitschrift Fuer Physik* **1925**, 33, 345. [Link]
- Flowers, B. H.; Studies in  $jj$ -coupling. I. Classification of nuclear and atomic states. *Proceedings of the Royal Society of London A* **1952**, 212, 248. [Crossref]