

Microstati e Termini

Ogni **microstato** di una configurazione elettronica rappresenta un modo in cui gli elettroni possono occupare gli orbitali ed è caratterizzato dai valori del **momento angolare orbitale totale** e del **momento angolare di spin totale**.

Raggruppando insieme microstati di uguale energia si ottengono i cosiddetti **termini**, che sono dei **livelli di energia distinguibili spettroscopicamente**

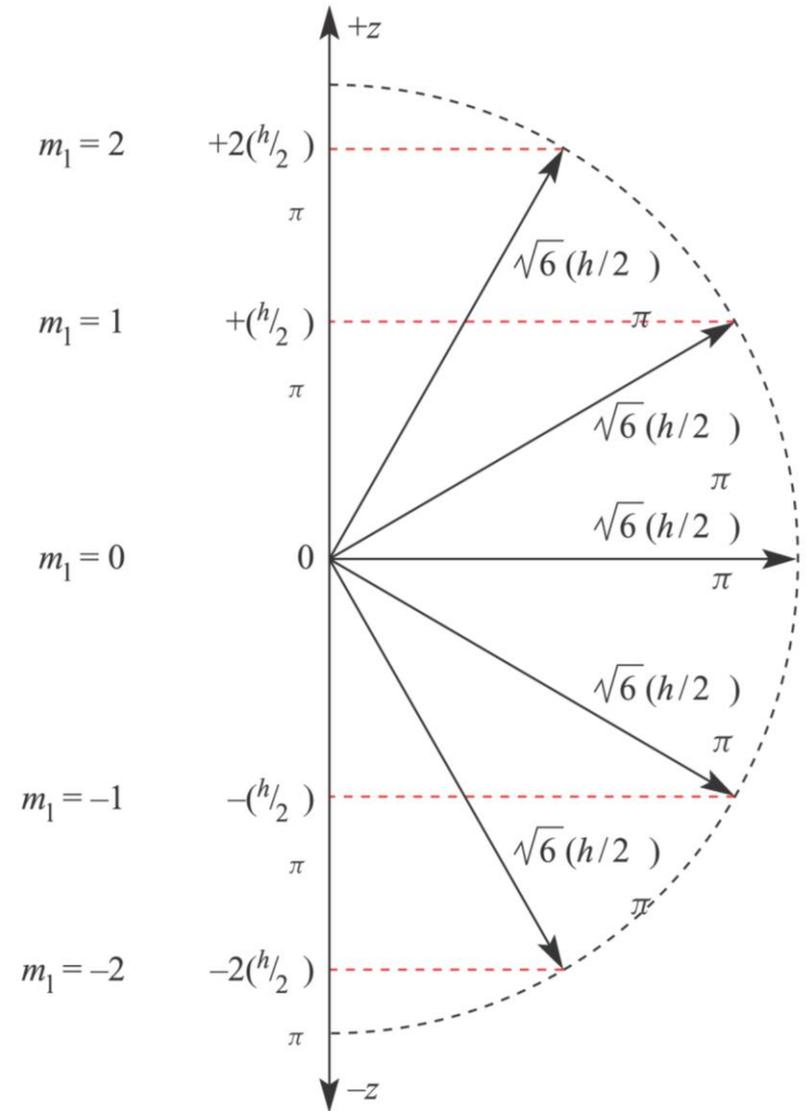
L'energia dei microstati dipende da:

- momento di spin totale, definito dal numero quantico S
- momento angolare orbitale totale, definito dal numero quantico L
- momento angolare totale, definito dal numero quantico J

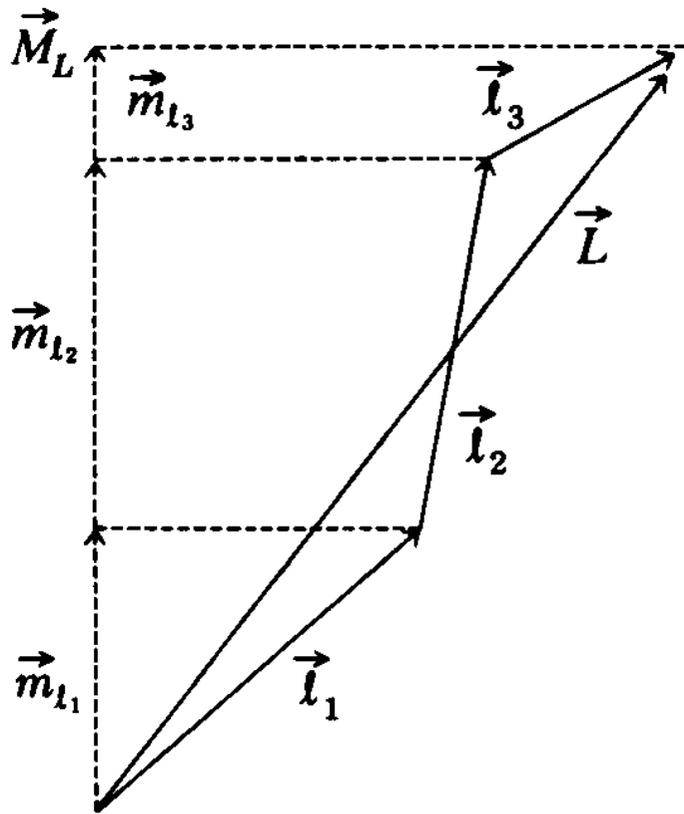
accoppiamento (spin-orbita) di Russell-Saunders: $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$

Il momento angolare orbitale di ciascun elettrone vale $\frac{h}{2\pi}\sqrt{l(l+1)}$ ed ha $2l+1$ orientazioni spaziali rispetto all'asse z (cioè il numero dei valori di m_l)

Momento angolare associato a un elettrone in un orbitale d ($l = 2$) e sue componenti sull'asse z



Momento angolare orbitale totale



$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \vec{l}_3$$

$$\vec{M}_L = \vec{m}_{l_1} + \vec{m}_{l_2} + \vec{m}_{l_3}$$

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3}$$

$$M_L = \sum m_l$$

M_L può avere $2L+1$ valori, da $+L$ a $-L$ (molteplicità orbitalica)

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

d^2 , $l_1 = l_2 = 2$, $L = 4, 3, 2, 1$ e 0

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

S, P, D, F, G, ...

il momento angolare orbitale risultante (totale) per un sistema multi-elettronico sarà uguale a $\hbar/2\pi\sqrt{L(L+1)}$

Momento di spin totale

$$M_S = \sum m_s$$

M_S può avere $2S+1$ valori, da $+S$ a $-S$ (molteplicità di spin)

$$S = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \dots, |s_1 - s_2|$$

il momento di spin risultante (totale) per un sistema multi-elettronico sarà uguale a $\frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)}$

Momento angolare totale

Se l'accoppiamento di Russell – Saunders è significativo si deve considerare l'interazione fra il momento angolare orbitale totale L ed il momento angolare di spin totale S per dare il momento angolare totale definito dal numero quantico J :

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

Simboli dei termini

$$(2S+1)L_J$$

in assenza di accoppiamento di Russell-Saunders la degenerazione di un termine, cioè il numero di microstati, è il prodotto della degenerazione (o molteplicità) spaziale (orbitale) $(2L + 1)$ volte la degenerazione (o molteplicità) di spin $(2S + 1)$

in presenza di accoppiamento di Russell-Saunders termini con J differenti hanno energia differente, e la degenerazione di ciascuno è $2J + 1$.

$${}^3F, S = 1 \text{ e } L = 3, J = 4, 3, 2 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_3 \text{ e } {}^3F_2$$

Regole di Hund per le energie dei termini

1. Il termine con la più elevata molteplicità di spin ha l'energia minore.
2. Se due o più termini hanno la stessa molteplicità di spin (e.g. 3F e 3P), il termine con il più alto valore di L ha energia minore (e.g. 3F ha energia inferiore a 3P). In realtà questa seconda regola funziona bene solo per trovare il **ground term**.
3. Per termini con la stessa molteplicità di spin e lo stesso valore di L (e.g. 3P_0 e 3P_1) **se il sotto-livello è meno che mezzo pieno** (e.g. p^2) il livello più basso in energia è quello con il più piccolo valore di J , mentre **se il sotto-livello è più che mezzo pieno** (e.g. p^4) il livello più stabile è quello con il più alto valore di J . Se il sotto-livello è mezzo pieno con la massima molteplicità di spin (e.g. p^3 con $S = 3/2$), L deve essere 0, e $J = S$, cioè ha un solo valore.

come si determina il numero dei microstati possibili per una certa configurazione elettronica

$$\begin{array}{l} \text{numero di microstati per } x \\ \text{elettroni in un guscio con} \\ \text{numero quantico angolare } l \end{array} = \frac{[2(2l + 1)]!}{x! \times [2(2l + 1) - x]!}$$

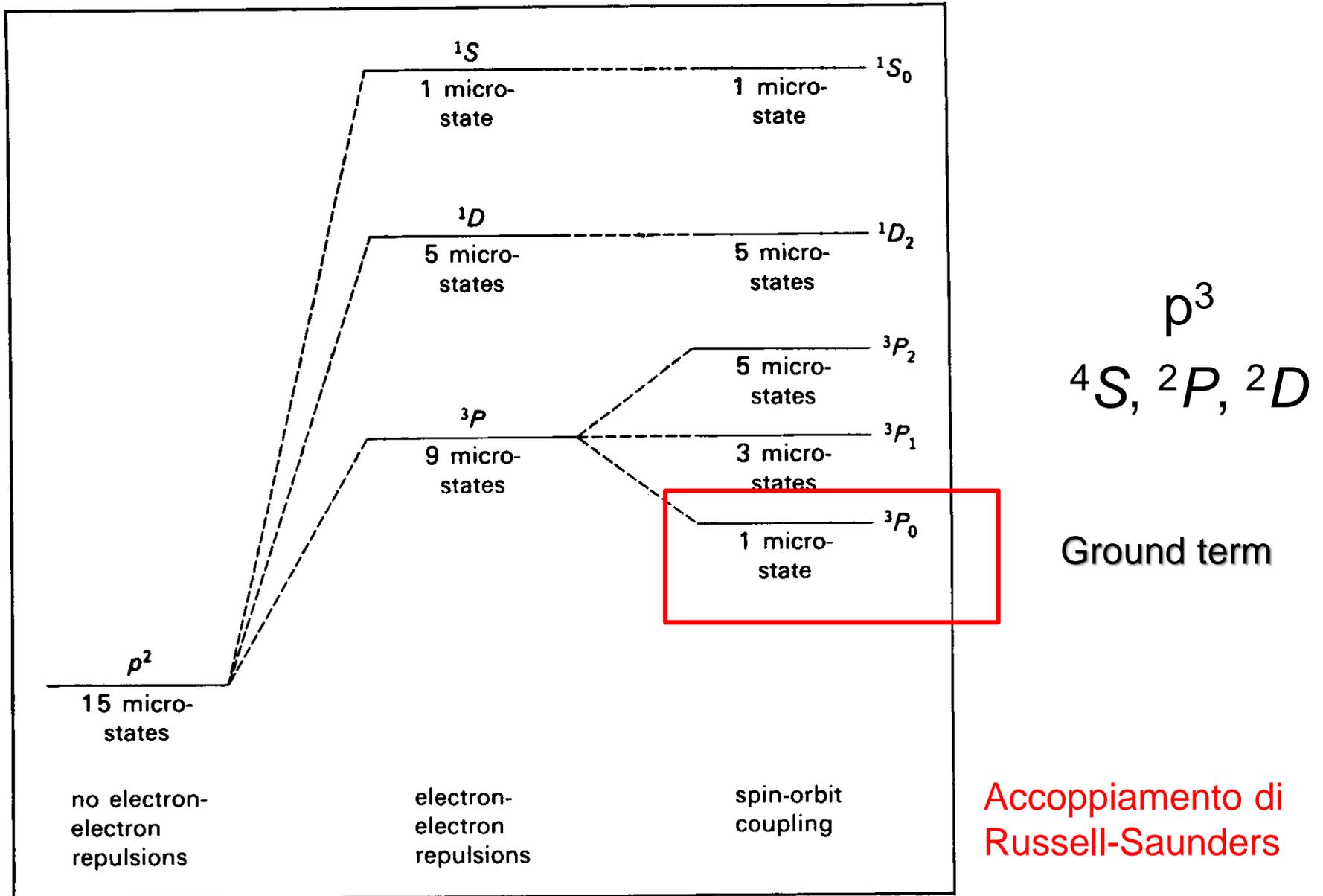
Per tutte le configurazioni a guscio chiuso $M_L = \sum m_l = 0$ e $M_S = \sum m_s = 0$. Ne consegue che $L = 0$ e $S = 0$ e quindi corrispondono al termine 1S

Tabella dei microstati per configurazione elettronica p^2

$m_l = +1$	$m_l = 0$	$m_l = -1$	M_L	M_S		
$\uparrow\downarrow$			2	0	}	$L = 2, S = 0$
\uparrow	\downarrow		1	0		
	$\uparrow\downarrow$		0	0		
	\uparrow	\downarrow	-1	0		
		$\uparrow\downarrow$	-2	0		
\uparrow	\uparrow		1	1	}	$L = 1, S = 1$
\uparrow		\uparrow	0	1		
	\uparrow	\uparrow	-1	1		
\downarrow	\uparrow		1	0		
\downarrow		\uparrow	0	0		
	\downarrow	\uparrow	-1	0	}	$L = 0, S = 0$
\downarrow	\downarrow		1	-1		
\downarrow		\downarrow	0	-1		
	\downarrow	\uparrow	-1	-1		
\uparrow		\downarrow	0	0		

1D
 3P
 1S

Termini per la configurazione p^2



	$m_l = +2$	$m_l = +1$	$m_l = 0$	$m_l = -1$	$m_l = -2$	M_L	M_S
1	↑	↑					
2	↑		↑				
3	↑			↑			
4	↑				↑		
5		↑	↑				
6		↑		↑			
7		↑			↑		
8			↑	↑			
9			↑		↑		
10				↑	↑		
11	↑↓						
12	↑	↓					
13	↑		↓				
14	↑			↓			
15	↑				↓		
16		↑↓					
17		↑	↓				

Configurazione d^2

$${}^3F < {}^3P < {}^1G < {}^1D < {}^1S$$

Con accoppiamento spin-orbita:

$${}^3F_2 < {}^3F_3 < {}^3F_4 < {}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^1G_4 < {}^1D_2 < {}^1S_0$$

d^2

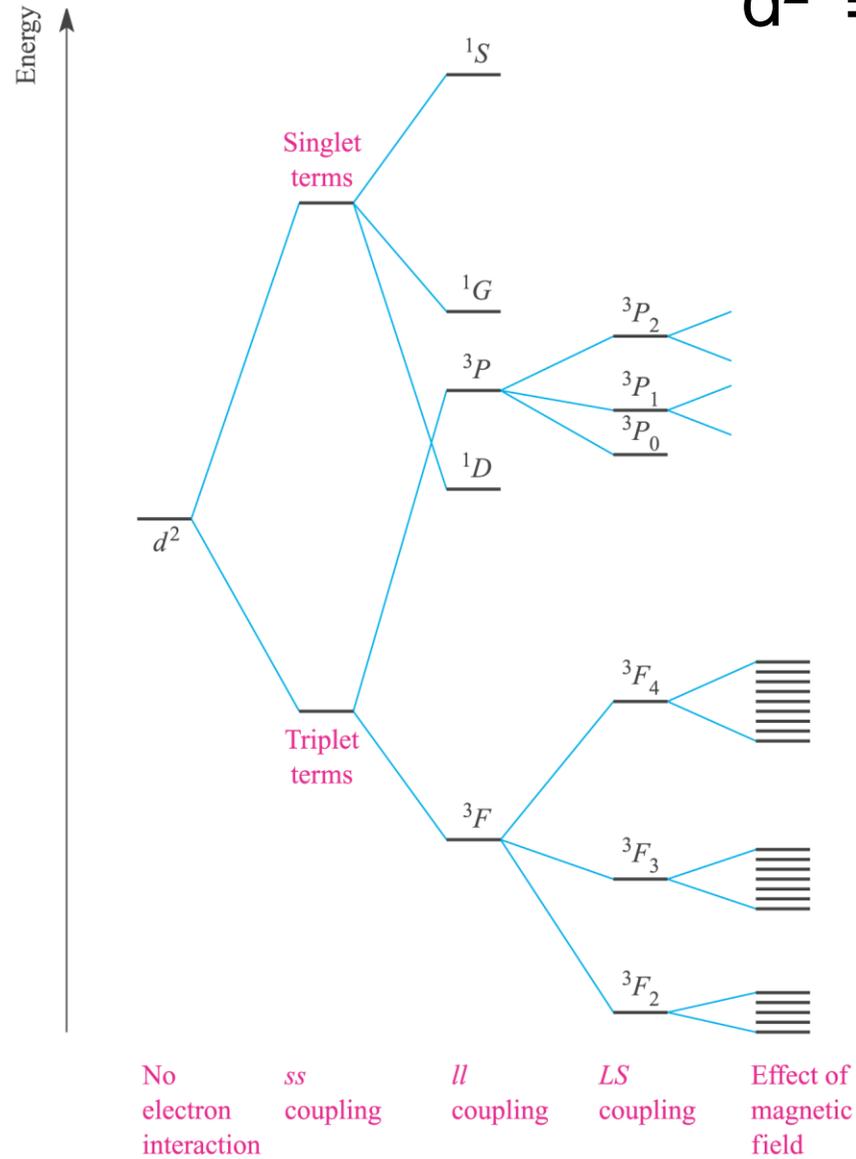
Term	Number of states
1G	$9 \times 1 = 9$
3F	$7 \times 3 = 21$
1D	$5 \times 1 = 5$
3P	$3 \times 3 = 9$
1S	$1 \times 1 = 1$
Total:	45

Definizione del *ground term* secondo le regole di Hund



$d^2 = 45$ microstati

Ti^{2+}



Parametri di Racah

per il calcolo parametrizzato della repulsione inter-elettronica in ogni termine di una **configurazione elettronica d^n** (cioè delle energie dei termini). Per d^2 :

$$E(^1S) = A + 14B + 7C$$

$$E(^1G) = A + 4B + 2C$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C$$

$$E(^3P) = A + 7B$$

$$E(^3F) = A - 8B$$

$$C > 5B$$

$$^3F < ^3P < ^1D < ^1G < ^1S$$

$$C < 5B$$

$$^3F < ^1D < ^3P < ^1G < ^1S$$

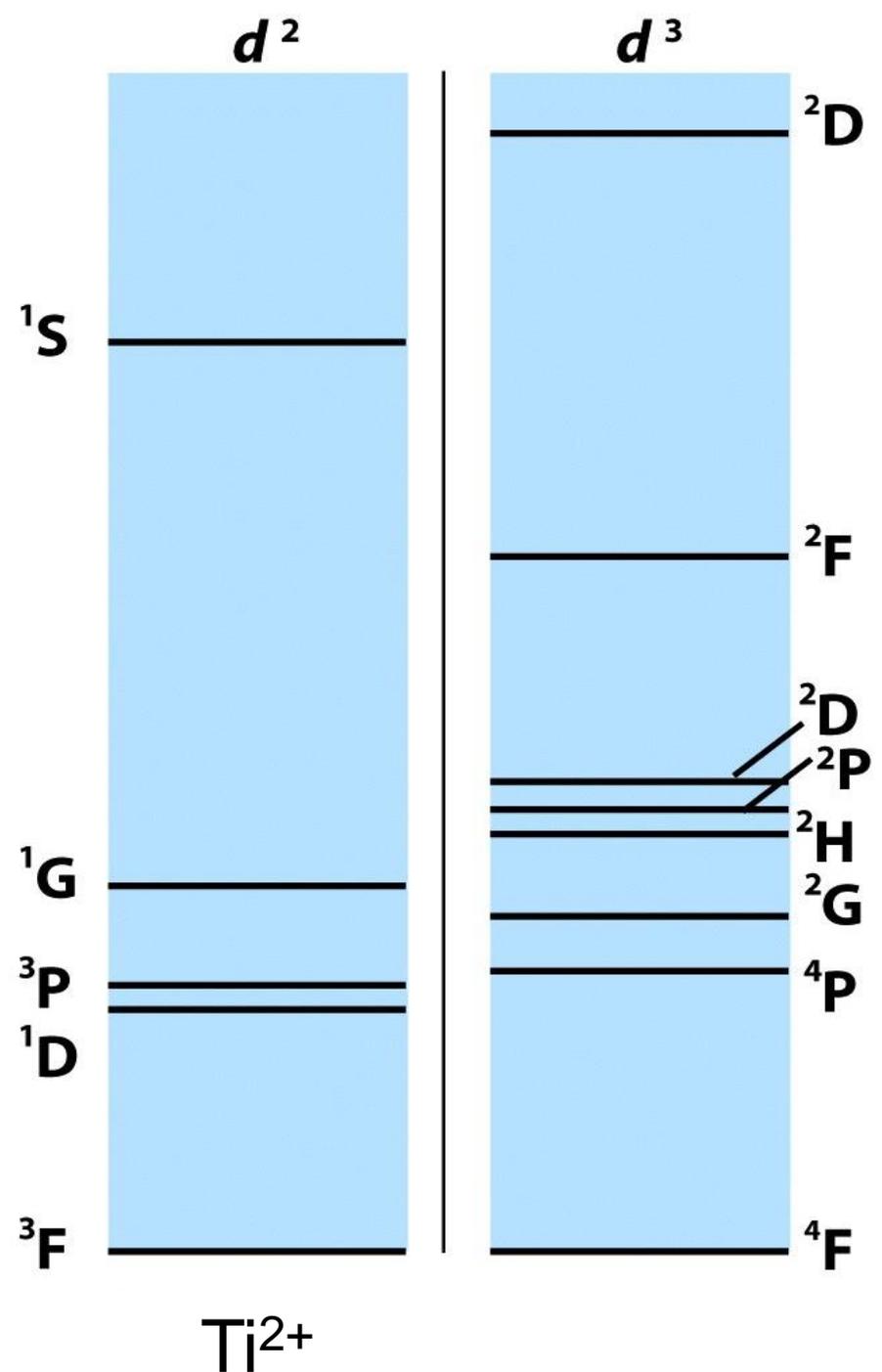


Table 19.6 Racah parameters for some *d*-block ions*

	1+	2+	3+	4+
Ti		720 (3.7)		
V		765 (3.9)	860 (4.8)	
Cr		830 (4.1)	1030 (3.7)	1040 (4.1)
Mn		960 (3.5)	1130 (3.2)	
Fe		1060 (4.1)		
Co		1120 (3.9)		
Ni		1080 (4.5)		
Cu	1220 (4.0)	1240 (3.8)		

* The table gives the *B* parameter in cm^{-1} with the value of *C/B* in parentheses.