

# 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**

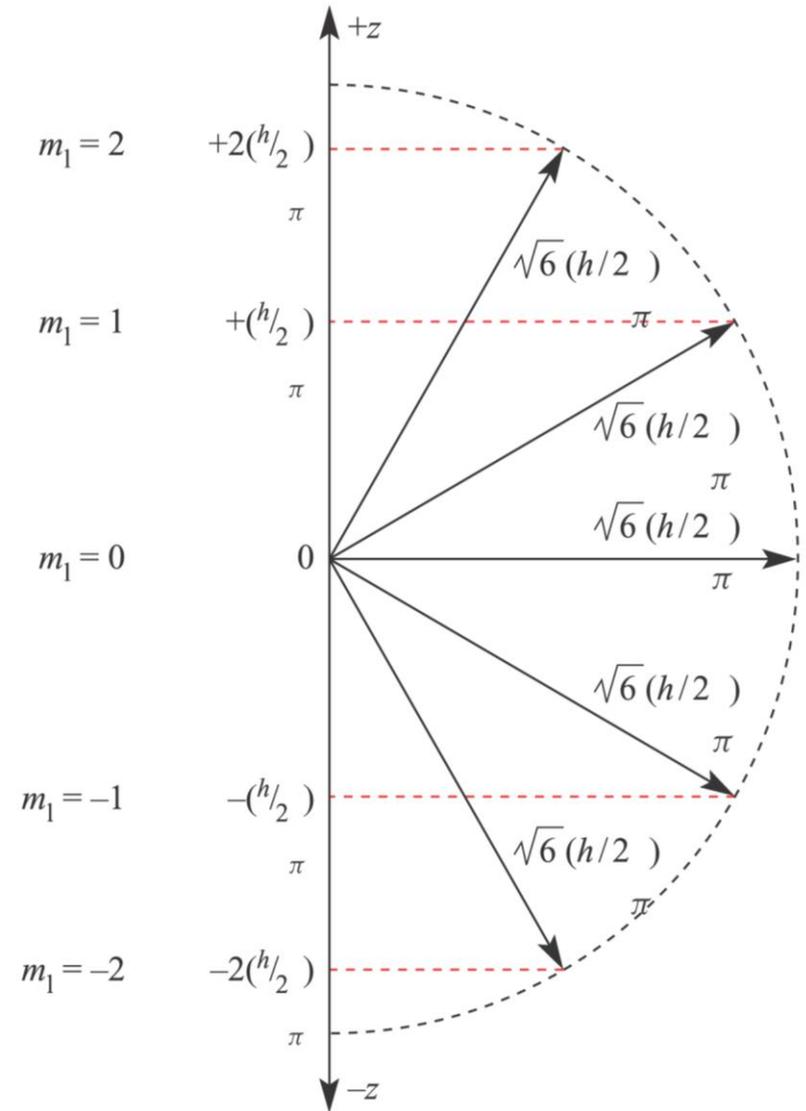
L'energia dei microstati dipende da:

- 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  $J$

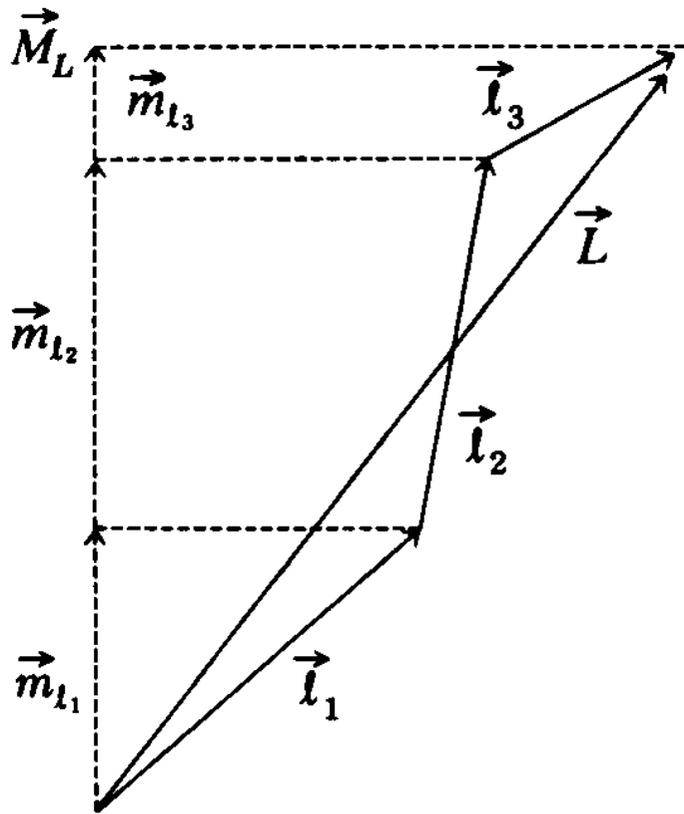
accoppiamento (spin-orbita) di Russell-Saunders:  $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$

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

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

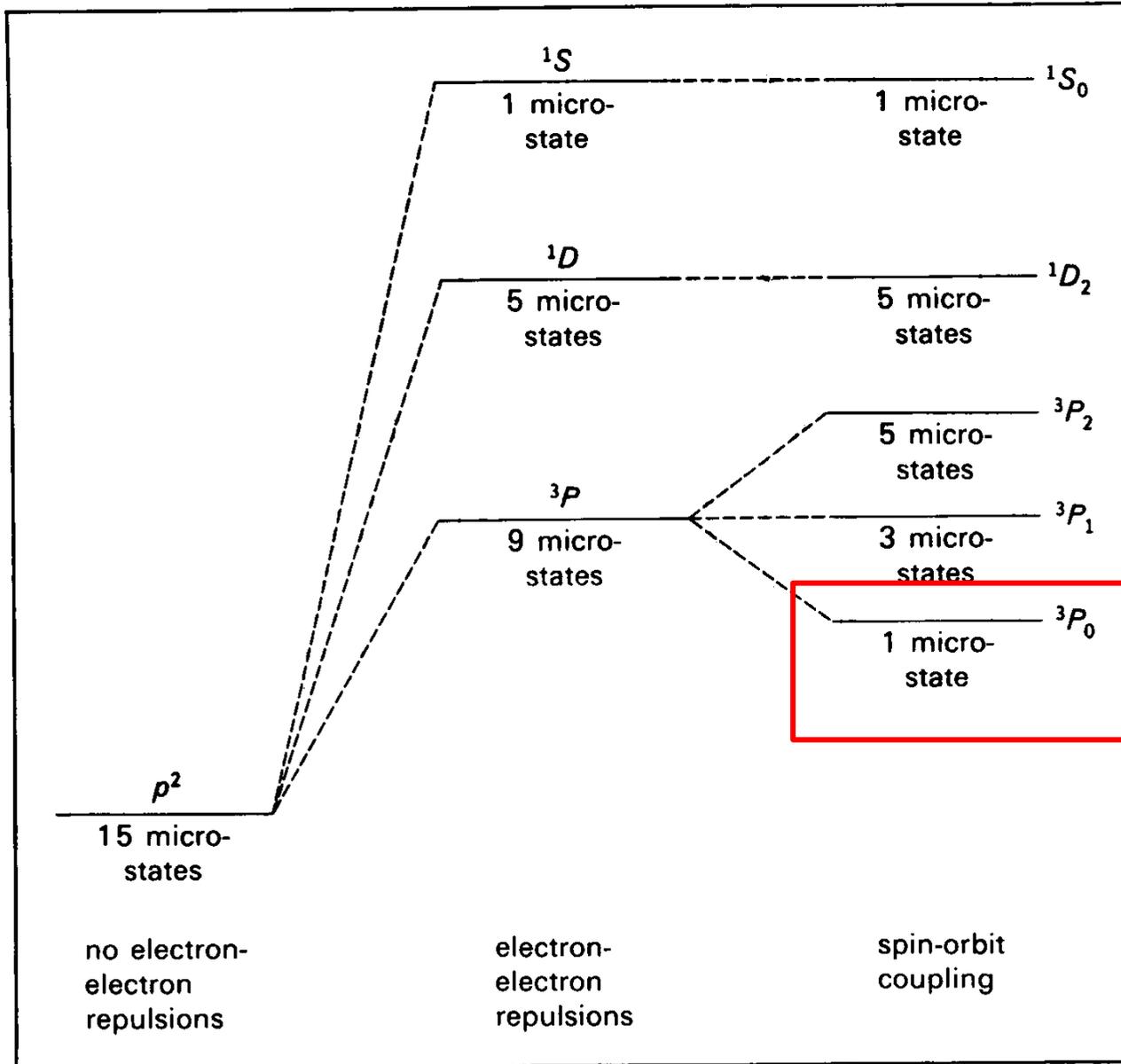
Per tutte le configurazioni a guscio chiuso  $M_L = \sum m_l = 0$  e  $M_S = \sum m_s = 0$ . Ne consegue che  $L = 0$  e  $S = 0$  e quindi corrispondono al termine  $^1S_0$

# 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 $p^2$



$p^3$   
 $4S, 2P, 2D$

Ground term

Accoppiamento di Russell-Saunders

	$m_l = +2$	$m_l = +1$	$m_l = 0$	$m_l = -1$	$m_l = -2$	$M_L$	$M_S$
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:

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

$d^2$

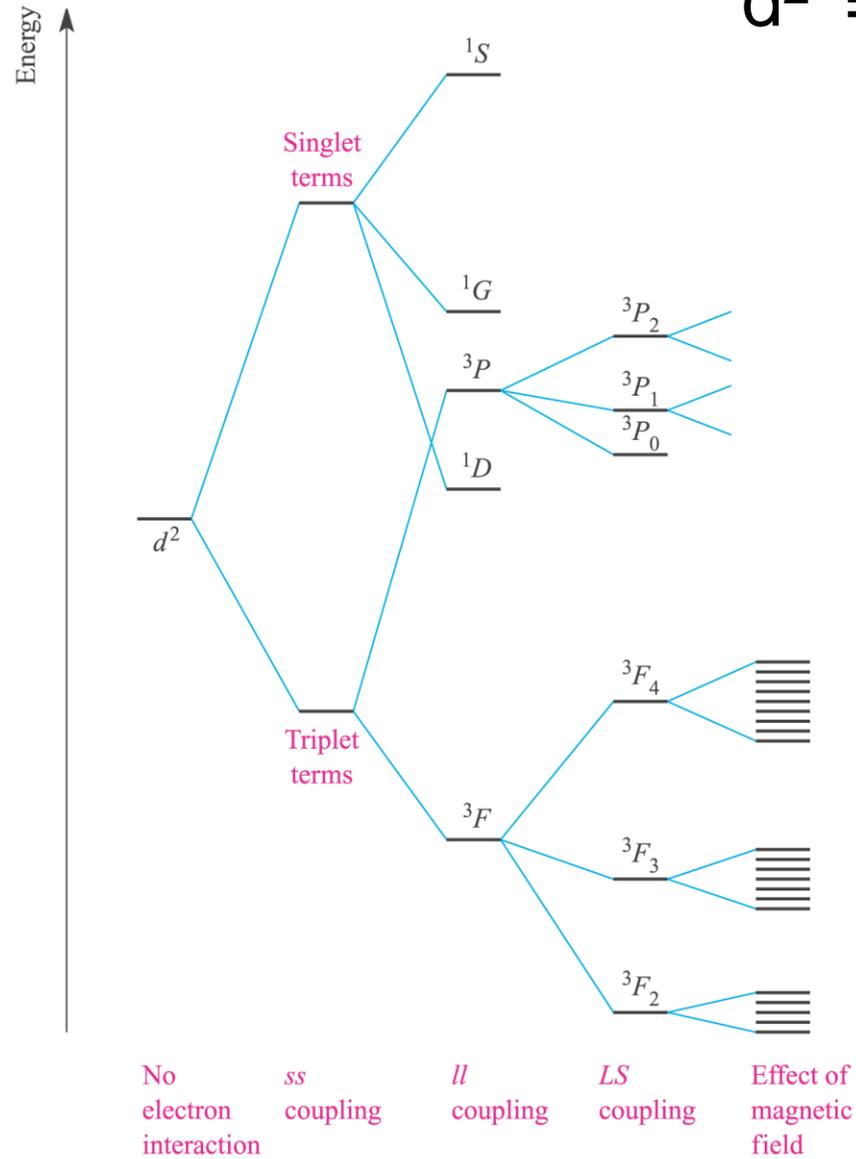
Term	Number of states
${}^1G$	$9 \times 1 = 9$
${}^3F$	$7 \times 3 = 21$
${}^1D$	$5 \times 1 = 5$
${}^3P$	$3 \times 3 = 9$
${}^1S$	$1 \times 1 = 1$
Total:	45

# 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  $d^2$ :

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

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

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

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

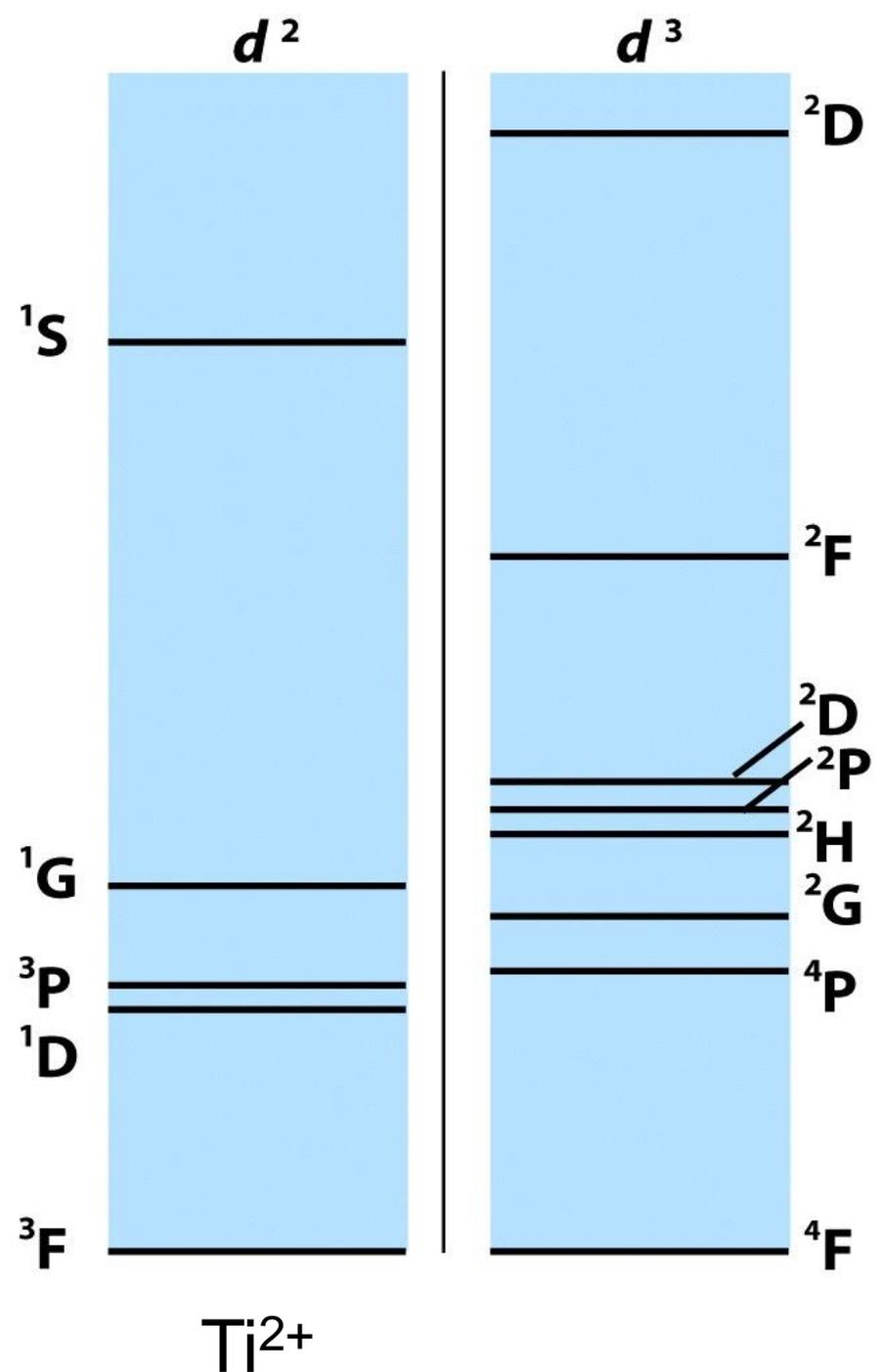
$$E(^3F) = A - 8B$$

$$C > 5B$$

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

$$C < 5B$$

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



**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  $\text{cm}^{-1}$  with the value of *C/B* in parentheses.