



# Corso di Laurea in Chimica Industriale

## Chimica Fisica II

Lezione 10

Esercizi  
(quinta parte)

A.A. 2022-2023

Marco Ruzzi



Dipartimento di Scienze Chimiche  
Università degli Studi di Padova  
Via Marzolo 1 35129 Padova  
E-mail: [marco.ruzzi@unipd.it](mailto:marco.ruzzi@unipd.it)

## Esercizi [118]

### Algebra dei momenti angolari (cenni di teoria)

Le autofunzioni degli atomi idrogenoidi dipendono da tre numeri quantici:

numero quantico principale:  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

numero quantico di momento angolare orbitale:  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$  ;

numero quantico magnetico orbitale:  $m_l = l, l-1, \dots, -l+1, -l$  ;

$e^-$  caratterizzati dallo stesso  $n$  appartengono allo stesso guscio (shell);

$e^-$  caratterizzati dallo stesso  $l$  appartengono allo stesso sottoguscio (subshell);

$e^-$  caratterizzati dallo stesso  $m_l$  appartengono allo stesso orbitale (orbital);

L'energia di un atomo con elettrone nel guscio  $n$  è data dalla relazione:

$$E_n = \frac{-hc \mathcal{R}_H}{n^2} \quad hc \mathcal{R}_H = \frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$

Il modulo del momento angolare orbitalico dell'elettrone è dato da:

$$l = [l(l+1)]^{1/2} \hbar \quad l = 1, 2, \dots, n-1 ;$$

e la sua proiezione lungo un asse arbitrario  $z$  è:

$$l_z = m_l \hbar \quad |m_l| \leq l$$

## Esercizi [119]

Negli atomi idrogenoidi ciascun livello energetico orbitalico ha degenerazione  $n^2$ .

### Esempio

Un elettrone caratterizzato da  $n = 3$  può trovarsi in  $n^2 = 9$  differenti stati orbitalici:

$$\begin{array}{l} n = 3, l = 0, m_l = 0; \\ n = 3, l = 1, m_l = +1, 0, -1; \\ n = 3, l = 2, m_l = +2, +1, 0, -1, -2; \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} 1 \text{ stato} \\ 3 \text{ stati} \\ 5 \text{ stati} \end{array} \right\} 9 = 3^2 \text{ stati}$$

tutti con la stessa energia data da:

$$E_n = \frac{-hc \mathcal{R}_H}{n^2} = \frac{-hc \mathcal{R}_H}{3^2} \quad hc \mathcal{R}_H = \frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$

Negli atomi idrogenoidi dunque il livello energetico orbitalico caratterizzato da  $n = 3$  è  $n^2 = 9$  volte degenere (senza tenere conto della degenerazione derivante dagli stati di spin).



## Esercizi [120]

La definizione dello stato dell'elettrone negli atomi richiede un ulteriore numero quantico  $m_s$ :

(numero quantico angolare di spin:  $s = +1/2$ , invariante per gli  $e^-$ );

numero quantico magnetico di spin:  $m_s = +1/2, -1/2$ ;

Il modulo del momento angolare magnetico di spin dell'elettrone è dato da:

$$s = [s(s+1)]^{1/2} \hbar = [1/2(1/2+1)]^{1/2} \hbar = [3/4]^{1/2} \hbar$$

e la sua proiezione lungo un asse arbitrario  $z$  è:

$$s_z = m_s \hbar = \pm(1/2)\hbar \quad |m_s| \leq s = 1/2$$

In assenza di campo magnetico esterno l'energia continua ad essere data da:

$$E_n = \frac{-hc \mathfrak{R}_H}{n^2} \quad hc \mathfrak{R}_H = \frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$

indipendentemente dallo spin.

Negli atomi idrogenoidi dunque, tenendo conto anche delle coordinate di spin (e dei corrispondenti stati) ciascun livello energetico è  $2n^2$  degenere.

## Esercizi [121]

Il calcolo dei momenti angolari nei sistemi a molti elettroni richiede l'accoppiamento tra diversi momenti angolari orbitalici  $l_i$  e magnetici  $s_i$  ...

Per l'accoppiamento di due momenti angolari orbitalici  $l_1$  e  $l_2$  vale:

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

Per l'accoppiamento di due momenti angolari magnetici di spin  $s_1$  e  $s_2$  vale:

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

Per l'accoppiamento di  $L$  e  $S$  al fine di trovare  $J$  vale:

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

L'algebra dei momenti angolari continua a valere per sistemi atomici a più elettroni...

$$\begin{array}{lll} L = [L(L+1)]^{1/2} \hbar & L_z = M_L \hbar & |M_L| \leq L \\ S = [S(S+1)]^{1/2} \hbar & S_z = M_S \hbar & |M_S| \leq S \\ J = [J(J+1)]^{1/2} \hbar & J_z = M_J \hbar & |M_J| \leq J \end{array}$$

## Esercizi [122]

Algebra dei momenti angolari...

atomi idrogenoidi:

$$\begin{array}{lll} l = [l(l+1)]^{1/2} \hbar & l_z = m_l \hbar & |m_l| \leq l \\ s = [s(s+1)]^{1/2} \hbar = [3/4]^{1/2} \hbar & s_z = m_s \hbar = \pm(1/2)\hbar & |m_s| \leq s = 1/2 \end{array}$$

Accoppiamenti tra momenti angolari  $l_i$ ,  $s_i$  e tra  $L$  e  $S$  nell'ambito della teoria di Russel-Saunders (con accoppiamento spin  $S$  – orbita  $L$  debole...):

$$\begin{array}{l} L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, 1 + |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2|; \\ S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, 1 + |s_1 - s_2|, |s_1 - s_2|; \\ J = L + S, L + S - 1, \dots, 1 + |L - S|, |L - S|; \end{array}$$

atomi a più elettroni:

$$\begin{array}{lll} L = [L(L+1)]^{1/2} \hbar & L_z = M_L \hbar & |M_L| \leq L \\ S = [S(S+1)]^{1/2} \hbar & S_z = M_S \hbar & |M_S| \leq S \\ J = [J(J+1)]^{1/2} \hbar & J_z = M_J \hbar & |M_J| \leq J \end{array}$$



## Esercizi [123]

### Termini spettrali (cenni di teoria)

La notazione spettroscopica (Russell-Saunders) per un certo stato elettronico (atomico/ionico) è data da:

$${}^{2S+1}L_J \left\{ \begin{array}{l} 2S+1 \text{ in apice rappresenta la molteplicità di spin;} \\ L \text{ fornisce lo stato orbitalico angolare (armonica} \\ \text{sferica) secondo la notazione usuale (S, P, D, F);} \\ J \text{ in pedice assume (2J+1) valori interi nel range:} \\ |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S. \end{array} \right.$$

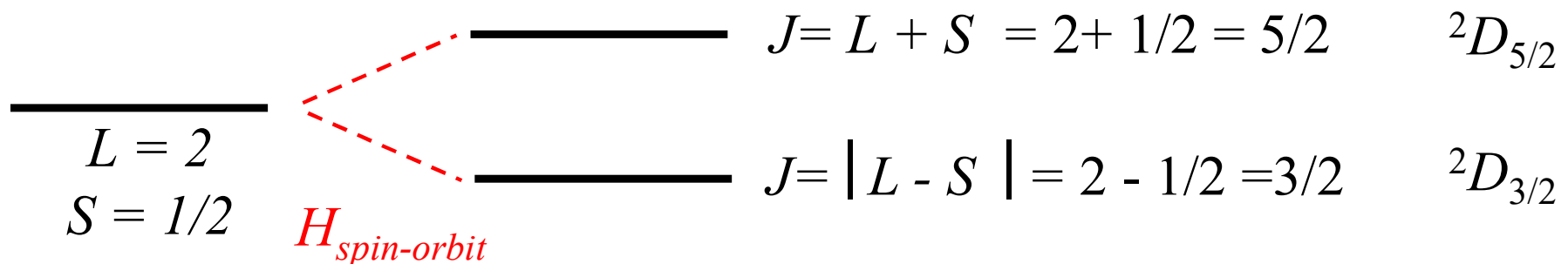
### Esempio 1

Ti<sup>3+</sup> Ione d<sup>1</sup> Configurazione dello stato fondamentale: <sup>2</sup>D

$$L = 2$$

$$2S+1 = 2 \rightarrow S = 1/2$$

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



## Esercizi [124]

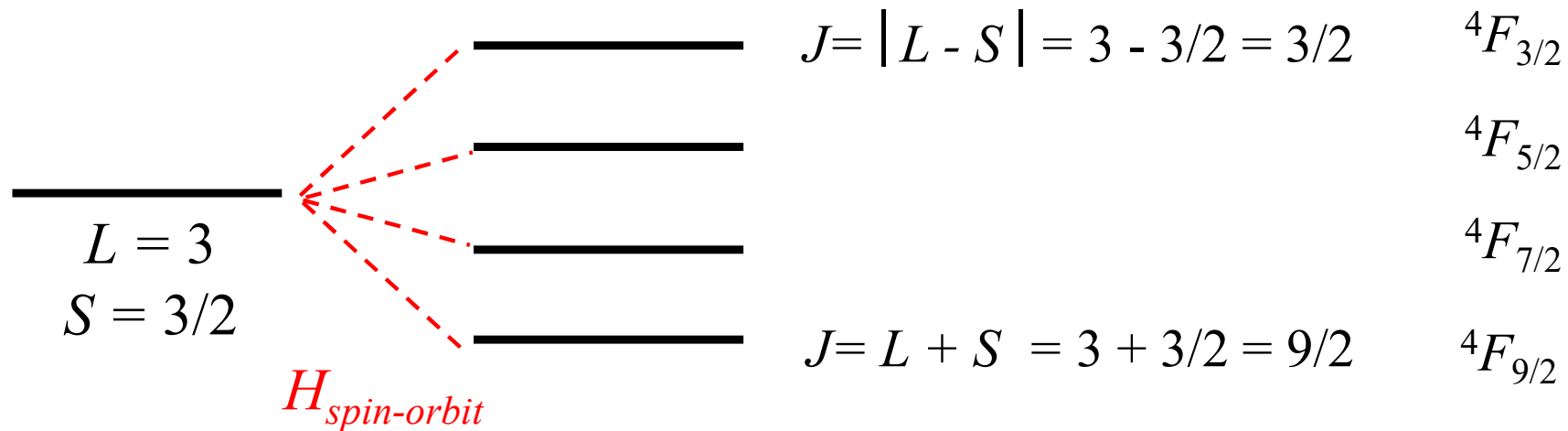
### Esempio 2

$\text{Co}^{2+}$  Ione  $d^7$  Configurazione dello stato fondamentale:  ${}^4F$

$$L = 3$$

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

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S = 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$$



Come determinare il valore  $J$  dello stato fondamentale:

in generale se lo stato orbitalico  $d$  è meno che semiriempito allora lo stato ad energia più bassa (fondamentale) è quello con il minimo valore di  $J$  (caso del  $\text{Ti}^{3+}$ ); vale il viceversa (ossia che lo stato fondamentale è quello caratterizzato dal valore di  $J$  più elevato) quando lo stato orbitalico  $d$  è più che semiriempito (caso del  $\text{Co}^{2+}$ ). ■



## Esercizi [125]

secondo Russell-Saunders

**TABLE 8.1** Ground-State Properties of Free  $d^n$  Ions

Number $n$ of $d$ Electrons	$S$ (of the Ground State)	$L$	$J$	Orbital Degeneracy	Term Symbol <sup>a</sup>	Examples ( $3d^n$ )
1	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{3}{2}$	5	$^2D_{3/2}$	Sc <sup>2+</sup> , <b>Ti<sup>3+</sup></b> , V <sup>4+</sup> <sup>b</sup> , Cr <sup>5+</sup>
2	1	3	2	7	$^3F_2$	Ti <sup>2+</sup> , V <sup>3+</sup> , Cr <sup>4+</sup>
3	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{3}{2}$	7	$^4F_{3/2}$	Ti <sup>+</sup> , V <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>4+</sup>
4	2	2	0	5	$^5D_0$	V <sup>+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Fe <sup>4+</sup>
5	$\frac{5}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	1	$^6S_{5/2}$	Cr <sup>+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>4+</sup>
6	2	2	4	5	$^5D_4$	Mn <sup>+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>3+</sup>
7	$\frac{3}{2}$	3	$\frac{9}{2}$	7	$^4F_{9/2}$	Fe <sup>+</sup> , <b>Co<sup>2+</sup></b> , Ni <sup>3+</sup>
8	1	3	4	7	$^3F_4$	Fe <sup>0</sup> , Co <sup>+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>3+</sup>
9	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	5	$^2D_{5/2}$	Ni <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>

<sup>a</sup> See Section B.8.

<sup>b</sup> Includes the ubiquitous vanadyl ion, VO<sup>2+</sup>. See: P. Chand, V. K. Jain, G. C. Upreti, *Magn. Reson. Rev.*, **14**, 49 (1988).

*Electron Paramagnetic Resonance*

John A. Weil; James R. Bolton, John E. Wertz  
John Wiley & Sons, INC

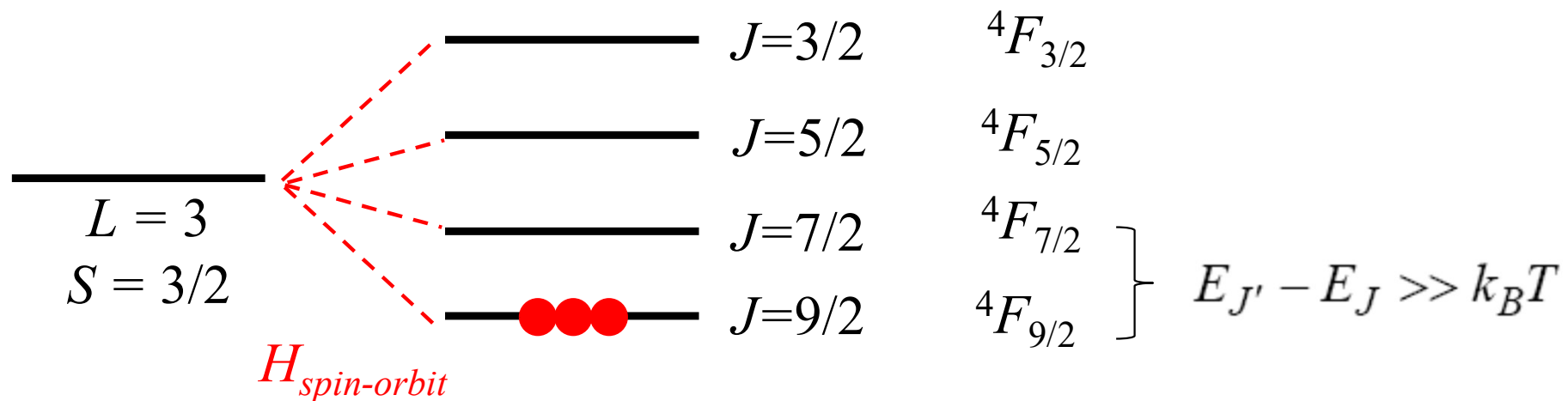
## Esercizi [126]

Sia  $J'$  il numero quantico del momento angolare totale associato al primo stato *eccitato* a più alta energia.

Se la differenza fra l'energia del primo stato eccitato  $J'$  e quella dello stato fondamentale  $J$  soddisfano la condizione:

$$E_{J'} - E_J \gg k_B T$$

si può in prima approssimazione considerare il popolamento solo dello stato fondamentale e trascurare l'influenza che gli stati eccitati ad energia più elevata hanno sullo stato fondamentale.



Esercizi [126]

Sia  $J'$  il numero  
 dello stato eccitato

Se la differenza  
 di energia tra lo stato  
 fondamentale e lo stato  
 eccitato è molto maggiore  
 della temperatura

$$E_{J'} - E_J \gg k_B T$$

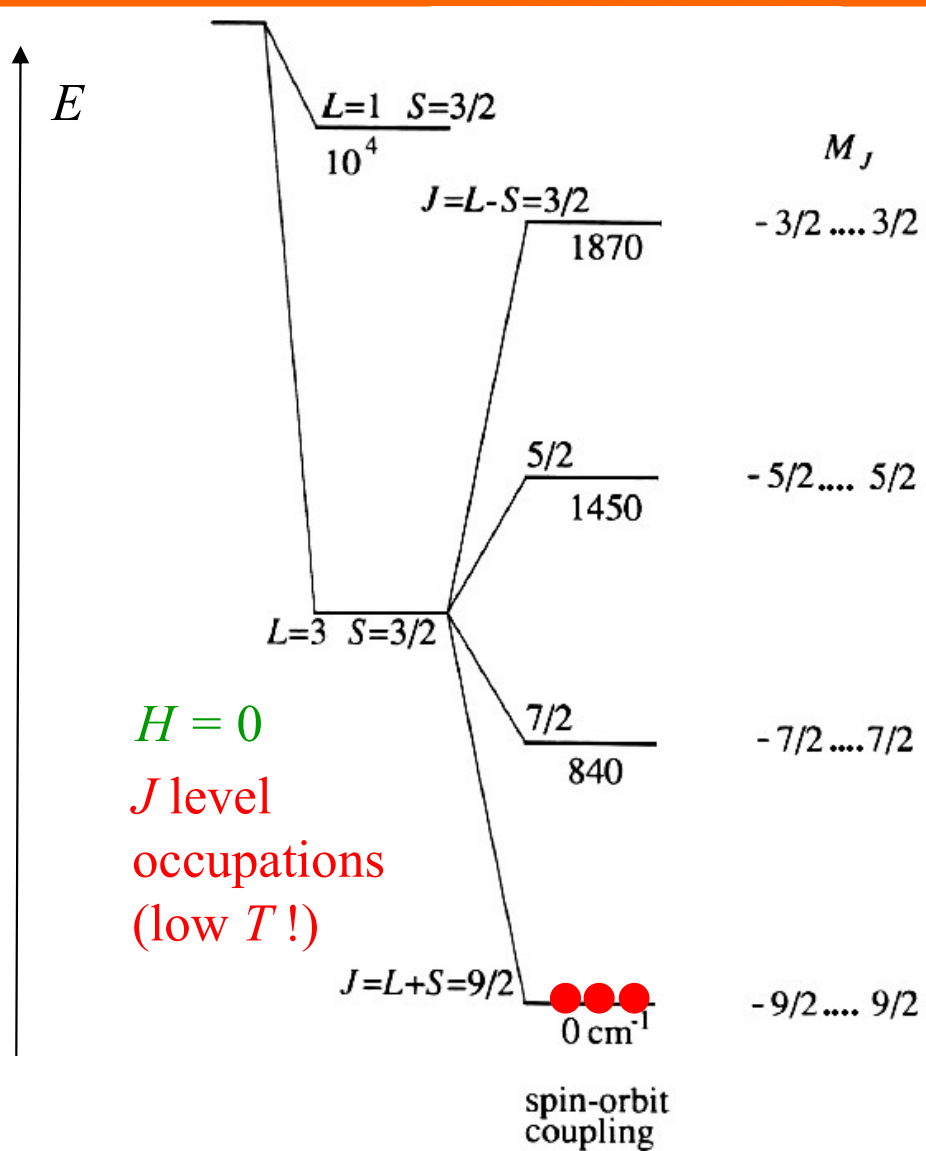
si può in prima approssimazione  
 considerare solo lo stato  
 fondamentale, che ha una  
 occupazione del 100%

già al primo

la dello stato

lo dello stato

d'energia più



$H = 0$   
 $J$  level  
 occupations  
 (low  $T$ !)

$$E_{J'} - E_J \gg k_B T$$

$$J \gg k_B T$$

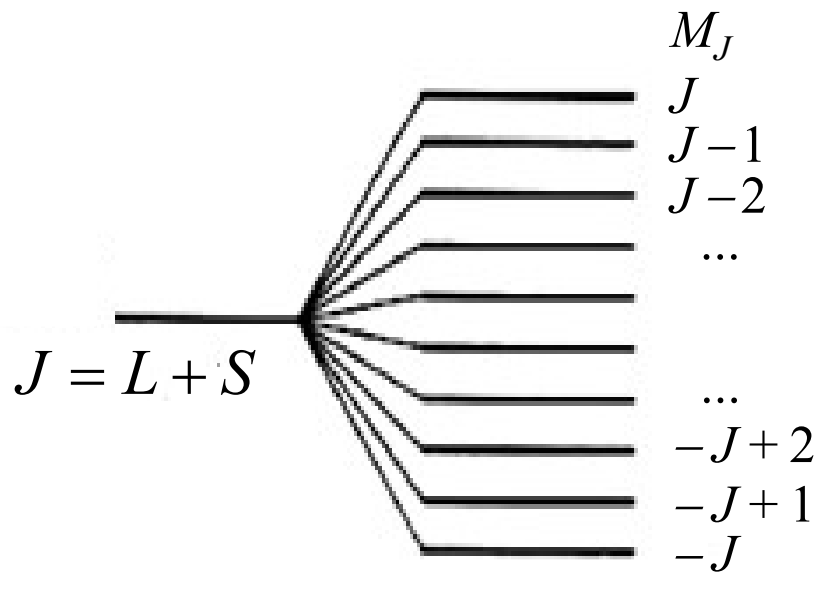
Figure 2.1 Energy levels of the cobalt free ion  $\text{Co}^{2+}$  (not drawn to scale). Energies are in  $\text{cm}^{-1}$ , where  $8066 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ eV}$ .

Sotto queste ipotesi lo stato fondamentale ( $2J+1$  volte degenero) è l'unico stato termicamente popolato...

## Esercizi [127]

In presenza di un campo magnetico esterno  $H$ , l'effetto Zeeman rimuove la degenerazione in energia dello stato fondamentale  $J$  e separa lo stato fondamentale in  $2J+1$  stati caratterizzati da diversi  $M_J$ .

Il livello fondamentale  $J$  si separa dunque per effetto Zeeman in  $2J+1$  sottolivelli pari al numero di valori possibili assunti dal numero quantico  $M_J$  ( $M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ ). Il numero quantico  $M_J$  è associato alla proiezione  $J_z$  del momento angolare totale  $\vec{J}$  lungo la direzione  $z$  individuata dal campo magnetico esterno.



## Esercizi [128]

Il momento di dipolo magnetico per un atomo a *shell* aperta o molecola è:

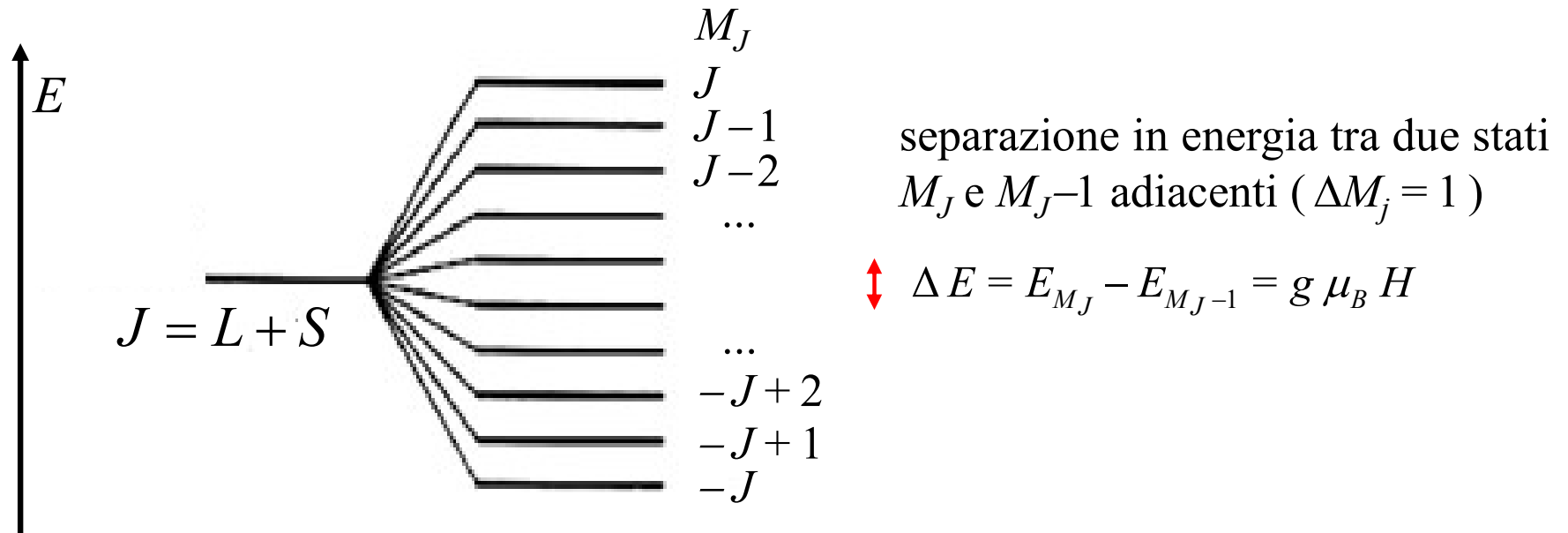
$$\vec{\mu} = g \hbar^{-1} \mu_B \vec{J} \quad \text{con} \quad \mu_B = e\hbar/2m \quad \text{magnetone di Bohr}$$

Il campo esterno  $H$  elimina la degenerazione energetica dei livelli energetici associati a  $J$ . La separazione in energia introdotta dal campo  $H$  (assunto parallelo all'asse  $z$ ) è proporzionale (lineare) all'intensità del campo stesso:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_z H = g \hbar^{-1} \mu_B J_z H$$

$$E_{M_J} = g \hbar^{-1} \mu_B (M_J \hbar) H$$

$$\Delta E = E_{M_J} - E_{M_{J-1}} = g \mu_B [M_J - (M_J - 1)] H = g \mu_B H$$



Esercizi [128]

Il momento

$$\vec{\mu} = g \hbar^{-1} \mu_B \vec{J}$$

Il campo est  
associati a  $J$   
parallelo all'

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

$$E_{M_J} = g \mu_B M_J H$$

$$\Delta E = E_{M_J} - E_{M_J'}$$

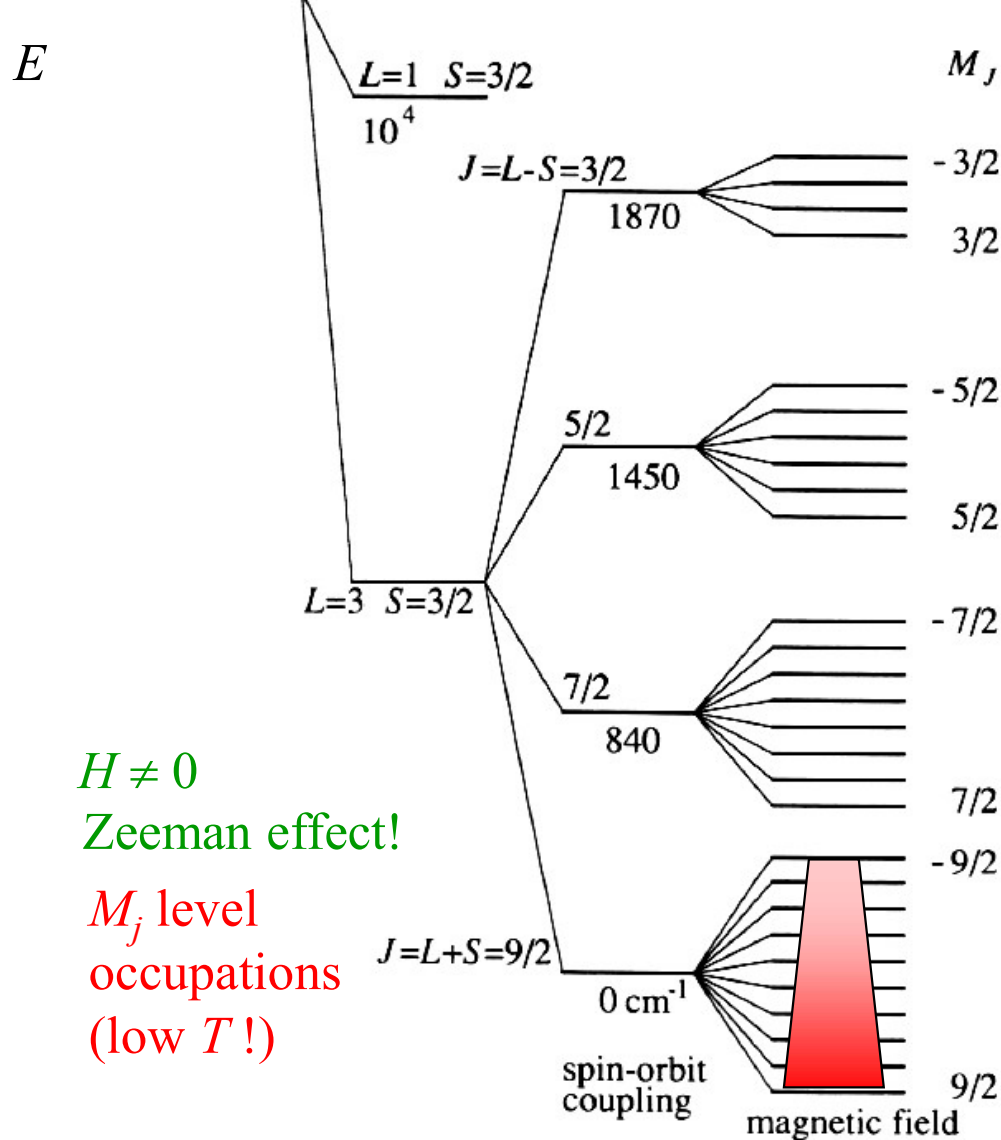


Figure 2.1 Energy levels of the cobalt free ion  $\text{Co}^{2+}$  (not drawn to scale). Energies are in  $\text{cm}^{-1}$ , where  $8066 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ eV}$ .

olecola è:

li energetici  
 $H$  (assunto  
mpo stesso:

gia tra due stati  
i ( $\Delta M_j = 1$ )

$$= g \mu_B H$$

$-J$

## Esercizi [129]

Nella trattazione eseguita fin qui si sono considerati atomi/ioni *liberi*, ossia a sistemi non soggetti a campi cristallini.

*In assenza di campi cristallini* è stato fin qui dimostrato che l'energia dell'atomo/ione cambia per effetto dell'applicazione del campo esterno  $H$ , da  $U_0$  (energia in assenza di campo) a  $E$  (dipendente da  $M_J$ ).

$$E = U_0 + E_{M_J} = U_0 + g \hbar^{-1} \mu_B (M_J \hbar) H$$

L'energia è determinata sempre a meno di costanti additive e dunque si può assumere sempre  $U_0 = 0$ .

## Esercizi [130]

Nella trattazione eseguita fin qui si sono considerati atomi/ioni *liberi*, ossia a sistemi non soggetti a campi cristallini.

*In assenza di campi cristallini* è stato fin qui dimostrato che l'energia dell'atomo/ione cambia per effetto dell'applicazione del campo esterno  $H$ , da  $U_0$  (energia in assenza di campo) a  $E$  (dipendente da  $M_J$ ).

$$E = U_0 + E_{M_J} = U_0 + g \hbar^{-1} \mu_B (M_J \hbar) H$$

L'energia è determinata sempre a meno di costanti additive e dunque si può assumere sempre  $U_0 = 0$ .

*Nel caso di ioni che risentono di campi cristallini* l'effetto del campo cristallino è di rimuovere la degenerazione *orbitalica* (generalmente per le armoniche sferiche  $2L+1$ ).

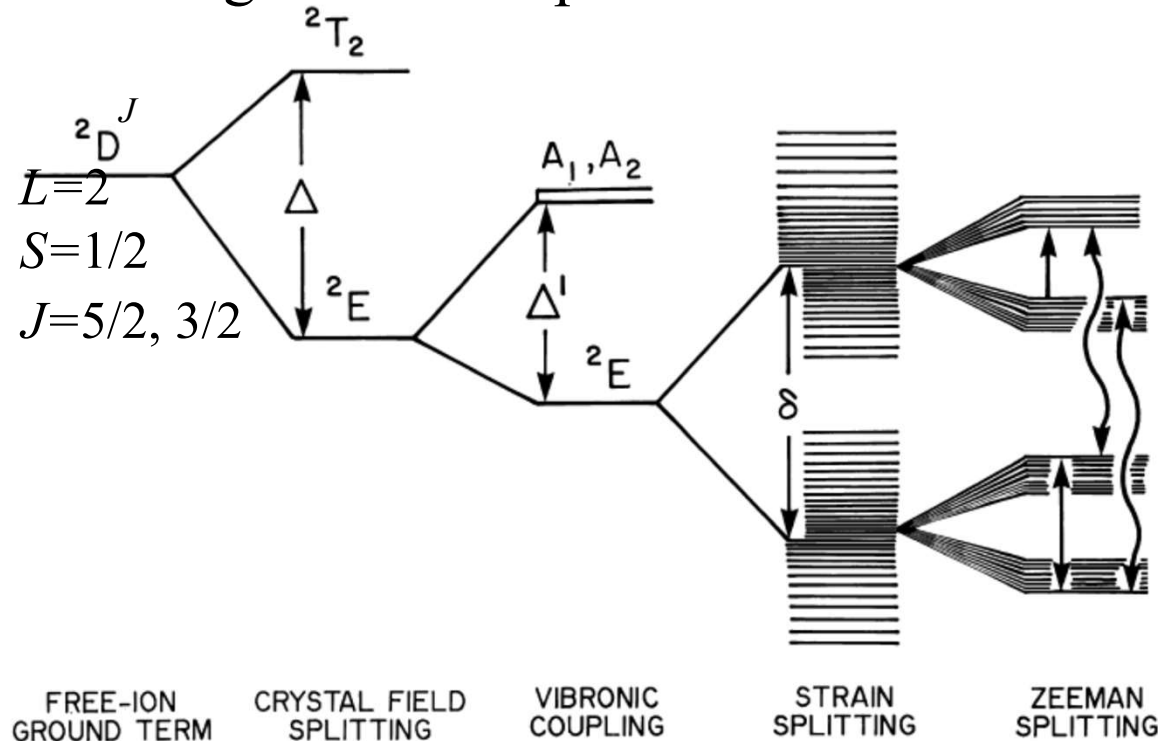
In tal caso le separazioni energetiche introdotte devono tenere conto:

- (a) delle simmetrie dei campi cristallini (ottaedrico, tetraedrico, bipiramidale);
- (b) delle distorsioni tetragonali (compressione, elongazione) o distorte;
- (b) degli accoppiamenti vibronici;
- (c) di eventuali effetti di *strain* locali;
- (d) dell'effetto Zeeman (in presenza di un campo magnetico esterno  $H$ ).



## Esercizi [131]

Nel caso di ioni che risentono di campi cristallini dunque lo schema dei livelli energetici si complica notevolmente...



**TABLE 8.3** Crystal-Field Parameter Sign Choices for *D*-State Ions

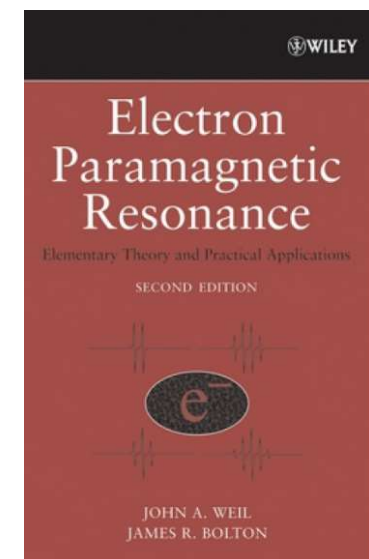
$d^1, d^6$		$d^4, d^9$
$\Delta > 0, \delta > 0$	oct, elong	$\Delta > 0, \delta > 0$
$\Delta > 0, \delta < 0$	oct, comp	$\Delta > 0, \delta < 0$
$\Delta < 0, \delta > 0$	tth, comp	$\Delta < 0, \delta > 0$
$\Delta < 0, \delta < 0$	otth, elong	$\Delta < 0, \delta < 0$

octahedral field ( $\Delta > 0$ )

tetrahedral field ( $\Delta < 0$ )

plus tetragonal distortion

**FIGURE 8.4** Schematic energy-level diagram implied by the interpretation of the EPR parameters. The  ${}^2D$  free-ion term is split by the cubic crystal field into  ${}^2E$  and  ${}^2T_2$  states with the  ${}^2E$  state lowest. A weak-to-moderate vibronic interaction results in a series of admixed electronic/vibrational states; the resulting ground vibronic state is also a  ${}^2E$  state. The first excited vibronic state is sufficiently far removed that the ground state can be treated as isolated. This state is split by random internal strains into two Kramer's doublets, the degeneracy of which is removed by an applied magnetic field. EPR transitions (represented by straight arrows) can be induced by the microwave field. The wavy arrows represent vibronic relaxation processes, which can produce an averaging of a portion of the anisotropic EPR pattern. This type of relaxation should not be confused with spin-lattice relaxation. [After J. R. Herrington, L. A. Boatner, T. J. Aton, T. L. Estle, *Phys. Rev.*, **B10**, 833 (1974).]



## Esercizi [132]

### Esercizio 52

Si calcoli il momento angolare orbitalico di un elettrone nei seguenti orbitali:  
 $1s$ ,  $3s$ ,  $3d$ ,  $2p$ ,  $3p$ .

Il modulo del momento angolare orbitalico dell'elettrone è dato da:

$$l = [l(l+1)]^{1/2} \hbar$$

da cui, per i diversi stati, vale:

stato  $1s$  :  $l = 0$  da cui  $l = 0$  ;

stato  $3s$  :  $l = 0$  da cui  $l = 0$  ;

stato  $3d$  :  $l = 2$  da cui  $l = [l(l+1)]^{1/2} \hbar = [2(2+1)]^{1/2} \hbar = [6]^{1/2} \hbar$

stato  $2p$  :  $l = 1$  da cui  $l = [l(l+1)]^{1/2} \hbar = [1(1+1)]^{1/2} \hbar = [2]^{1/2} \hbar$

stato  $3p$  :  $l = 1$  da cui  $l = [l(l+1)]^{1/2} \hbar = [1(1+1)]^{1/2} \hbar = [2]^{1/2} \hbar$



## Esercizi [133]

### Esercizio 53

Si calcolino i possibili valori di momento angolare  $L$  per un sistema costituito da un elettrone nel sottoguscio  $d$  accoppiato ad un elettrone nel sottoguscio  $f$ .

Per l'elettrone nel sottoguscio  $d$  vale:  $l_1 = 2$  ;

per l'elettrone nel sottoguscio  $f$  vale:  $l_2 = 3$  ;

Utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

si ottengono i possibili valori del numero quantico  $L$ :

$$L = 5, 4, 3, 2, 1 .$$

Il modulo del momento angolare orbitalico  $L$  derivante dall'accoppiamento dei momenti angolari  $l_1$  e  $l_2$  dei due elettroni assume dunque i valori:

$$L = [L(L+1)]^{1/2} \hbar \quad \text{con} \quad L = 5, 4, 3, 2, 1 .$$

i possibili valori della proiezione di  $L$  nella direzione dell'asse  $z$  valgono:

$$L_z = M_L \hbar \quad \text{con} \quad |M_L| \leq L \quad \text{con} \quad L = 5, 4, 3, 2, 1 .$$



## Esercizi [134]

### Esercizio 54

Si determini la molteplicità di spin dei possibili stati risultanti dall'accoppiamento di due spin elettronici  $s_1$  e  $s_2$ .

Per gli elettroni vale:

$$s_1 = s_2 = 1/2 ;$$

Utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

$$S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2| ;$$

si ottiene:

$$S = 0, 1 ;$$

Lo stato di singoletto, caratterizzato da  $S=0$ , ha molteplicità di spin  $2S+1 = 1$ .

Lo stato di tripletto, caratterizzato da  $S=1$ , ha molteplicità di spin  $2S+1 = 3$ .



## Esercizi [135]

### Esercizio 55

Si determinino i numeri quantici relativi al momento angolare totale  $J$  di un sistema caratterizzato da  $L = 2$  e  $S = 1$ . Si indichi nei diversi casi qual è lo stato a minor energia (stato fondamentale).

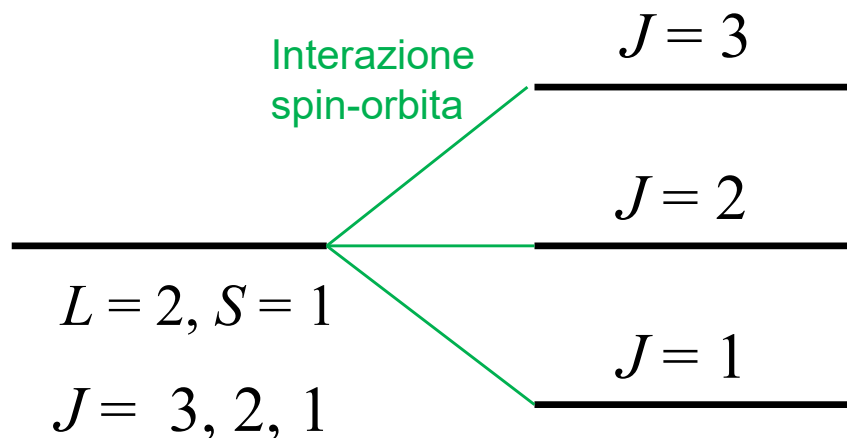
Utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

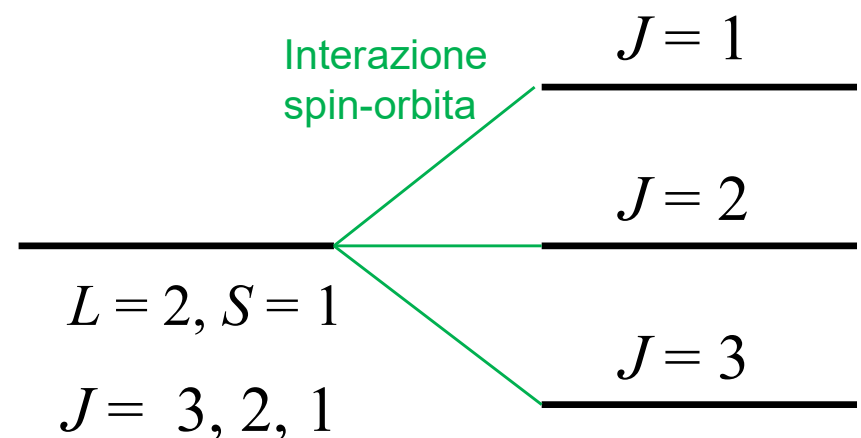
si ottengono i possibili valori dei numeri quantici  $J$ :

$$J = 3, 2, 1.$$

Per atomi o ioni con stato fondamentale caratterizzato da un orbitale meno che semiriempito



Per atomi o ioni con stato fondamentale caratterizzato da un orbitale più che semiriempito



## Esercizi [136]

### Esercizio 56

Si determini la degenerazione orbitalica dei livelli dell'atomo di idrogeno caratterizzati da un'energia (a)  $-hc\mathcal{R}_H$ , (b)  $-hc\mathcal{R}_H/9$ , (c)  $-hc\mathcal{R}_H/25$ .

L'energia dell'atomo di idrogeno è data dalla relazione:

$$E_n = \frac{-hc\mathcal{R}_H}{n^2} \quad hc\mathcal{R}_H = \frac{Z^2 \mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$

Il caso (a) è quello dello stato fondamentale caratterizzato da  $n = 1$ .

La degenerazione orbitalica, pari a  $n^2$ , risulta in questo caso  $g = 1$ .

Il caso (b) è quello dello stato eccitato caratterizzato da  $n = 3$ .

La degenerazione orbitalica, pari a  $n^2$ , risulta in questo caso  $g = 9$ .

Il caso (c) è quello dello stato eccitato caratterizzato da  $n = 5$ .

La degenerazione orbitalica, pari a  $n^2$ , risulta in questo caso  $g = 25$ .

L'esercizio poteva essere anche risolto esplicitando tutti i possibili stati corrispondenti alle energie (a), (b) e (c) date nel testo...

## Esercizi [137]

In particolare gli stati nei casi (a), (b) e (c) sono:

(a) Stati caratterizzati da un'energia  $E_1 = -hc\mathcal{R}_H$ :

$$n = 1, l = 0, m_l = 0;$$

1 stato (orbitale 1s)

con degenerazione  $g = 1$  (stato non degenere).

(b) Stati caratterizzati da un'energia  $E_3 = -hcR_H/9$ :

$$n = 3, l = 0, m_l = 0;$$

1 stato (orbitale 3s)

$$n = 3, l = 1, m_l = +1, 0, -1;$$

3 stati (3 orbitali 3p)

$$n = 3, l = 2, m_l = +2, +1, 0, -1, -2;$$

5 stati (5 orbitali 3d)

con degenerazione  $g = 9$  (stati energeticamente degeneri).

(b) Stati caratterizzati da un'energia  $E_5 = -hcR_H/25$ :

$$n = 5, l = 0, m_l = 0;$$

1 stato (orbitale 5s)

$$n = 5, l = 1, m_l = +1, 0, -1;$$

3 stati (3 orbitali 5p)

$$n = 5, l = 2, m_l = +2, +1, 0, -1, -2;$$

5 stati (5 orbitali 5d)

$$n = 5, l = 3, m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3;$$

7 stati (7 orbitali 5f)

$$n = 5, l = 4, m_l = +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4;$$

9 stati (9 orbitali 5g)

con degenreazione  $g = 25$  (stati energeticamente degeneri ).



## Esercizi [138]

### Esercizio 57

Si consideri il termine spettrale  $^1D_2$ . Si determinino i numeri quantici relativi ai diversi momenti angolari che caratterizzano lo stato fondamentale dell'atomo.

Si tratta ovviamente di un atomo a molti elettroni e dunque i numeri quantici vanno indicati con lettere maiuscole.

Il termine spettrale  $D$  sta ad indicare che lo stato orbitalico è caratterizzato da  $L = 2$ .

L'apice 1 indica la molteplicità di spin dell'atomo.

Vale:  $2S + 1 = 1$  e dunque  $S = 0$ , si tratta dunque di uno stato di singoletto.

Il pedice del termine spettrale sta ad indicare il valore di  $J$ . In particolare i possibili valori di  $J$ , ottenuti combinando i valori di  $L = 2$  e  $S = 0$ , sono:

$$\begin{aligned} J &= L + S, L + S - 1, \dots, 1 + |L - S|, |L - S|; \\ &= 2 + 0, \dots, |2 - 0|; \\ &= 2 \end{aligned}$$





## Esercizi [139]

### Esercizio 58

Si considerino le seguenti transizioni corrispondenti a diverse emissioni radiative di un atomo:

- (a)  $2s \rightarrow 1s$ ,
- (b)  $2p \rightarrow 1s$ ,
- (c)  $3d \rightarrow 2p$ ,
- (d)  $5d \rightarrow 2s$ ,
- (e)  $5p \rightarrow 3s$ .

Si indichi quali sono le transizioni permesse.

Le regole di selezione da applicare per le transizioni elettroniche sono:

$$\Delta n = k \text{ con } k \text{ intero;}$$

$$\Delta l = \pm 1;$$

$$(a) \quad 2s \rightarrow 1s \quad \Rightarrow \quad \Delta l = 0 \quad \text{transizione non permessa!}$$

$$(b) \quad 2p \rightarrow 1s \quad \Rightarrow \quad \Delta l = -1 \quad \text{transizione permessa!}$$

$$(c) \quad 3d \rightarrow 2p \quad \Rightarrow \quad \Delta l = -1 \quad \text{transizione permessa!}$$

$$(d) \quad 5d \rightarrow 2s \quad \Rightarrow \quad \Delta l = -2 \quad \text{transizione non permessa!}$$

$$(e) \quad 5p \rightarrow 3s \quad \Rightarrow \quad \Delta l = -1 \quad \text{transizione permessa!}$$



## Esercizi [140]

### Esercizio 59

Dire quanti elettroni possono occupare le seguenti subshells: (a)  $1s$ , (b)  $3p$ , (c)  $3d$ , (d)  $6g$ .

I possibili stati della subshell  $1s$  sono:

$$n = 1, l = 0, m_l = 0 ;$$

1 stato (1 orbitale  $1s$ )

Tale stato può al massimo contenere 2 elettroni.

I possibili stati della subshell  $3p$  sono:

$$n = 3, l = 1, m_l = +1, 0, -1;$$

3 stati (3 orbitali  $3p$ )

Tali stati possono al massimo contenere 6 elettroni.

I possibili stati della subshell  $3d$  sono:

$$n = 3, l = 2, m_l = +2, +1, 0, -1, -2;$$

5 stati (5 orbitali  $3d$ )

Tali stati possono al massimo contenere 10 elettroni.

I possibili stati della subshell  $6g$  sono:

$$n = 6, l = 4, m_l = +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4;$$

9 stati (9 orbitali  $6g$ )

Tali stati possono al massimo contenere 18 elettroni.

## Esercizi [141]

L'esercizio poteva essere risolto senza esplicitare tutti gli stati...

Per un determinato valore di  $l$  (subshell) esistono  $2l + 1$  valori di  $m_l$  e quindi  $2l+1$  orbitali. Ciascun orbitale può al massimo contenere 2 elettroni. La massima occupazione della subshell risulta dunque  $2(2l + 1)$ .

Quindi:

subshell di tipo  $s$  ( $l=0$ ) contengono al massimo  $2(2l + 1) = 2$  elettroni;

subshell di tipo  $p$  ( $l=1$ ) contengono al massimo  $2(2l + 1) = 6$  elettroni;

subshell di tipo  $d$  ( $l=2$ ) contengono al massimo  $2(2l + 1) = 10$  elettroni;

subshell di tipo  $f$  ( $l=3$ ) contengono al massimo  $2(2l + 1) = 14$  elettroni;

subshell di tipo  $g$  ( $l=4$ ) contengono al massimo  $2(2l + 1) = 18$  elettroni;



## Esercizi [142]

### Esercizio 60

Si supponga che un atomo possieda (a) 2, (b) 3, (c) 4 elettroni in differenti orbitali. Si indichino nei diversi casi i possibili valori di  $S$  e le corrispondenti molteplicità di spin.

(a) Accoppiamento di 2 spin elettronici ( $s_1 = s_2 = 1/2$ )

Utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

con  $s_1 = s_2 = 1/2$  si ottiene:

$$S = 1/2 + 1/2, \dots, |1/2 - 1/2|;$$

$$S = 1, 0;$$

stato con  $S = 0$ , molteplicità di spin:  $2S + 1 = 1$ , stato di singoletto;

stato con  $S = 1$ , molteplicità di spin:  $2S + 1 = 3$ , stato di tripletto.

## Esercizi [143]

(b) Accoppiamento di 3 spin elettronici ( $s_1 = s_2 = s_3 = 1/2$ )

Utilizzando una prima volta la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

$$S' = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, 1 + |s_1 - s_2|, |s_1 - s_2|;$$

per accoppiare prima solo 2 spin elettronici ( $s_1$  e  $s_2$ ) ...

Utilizzando una seconda volta la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

$$S = S' + s_3, S' + s_3 - 1, \dots, 1 + |S' - s_3|, |S' - s_3|;$$

per accoppiare ai primi due spin ( $S'$ ) anche il terzo  $s_3$  ...

si ottiene:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{con } S' = 0 \quad & S = S' + s_3, S' + s_3 - 1, \dots, 1 + |S' - s_3|, |S' - s_3|; \\ & S = 0 + 1/2, \dots, |0 - 1/2|; \\ & S = 1/2; \end{aligned}$$

stato con  $S = 1/2$ , molteplicità di spin  $2S + 1 = 2$ , stato di doppietto.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{con } S' = 1 \quad & S = S' + s_3, S' + s_3 - 1, \dots, 1 + |S' - s_3|, |S' - s_3|; \\ & S = 1 + 1/2, \dots, |1 - 1/2|; \\ & S = 3/2, 1/2; \end{aligned}$$

stato con  $S = 3/2$ , molteplicità di spin  $2S + 1 = 4$ , stato di quartetto;

stato con  $S = 1/2$ , molteplicità di spin  $2S + 1 = 2$ , stato di doppietto.

## Esercizi [144]

Concludendo...

l'accoppiamento di 3 spin elettronici ( $s_1 = s_2 = s_3 = 1/2$ ) porta a:  
uno stato con  $S = 3/2$ , molteplicità di spin  $2S + 1 = 4$ , stato di quartetto;  
due stati con  $S = 1/2$ , molteplicità di spin  $2S + 1 = 2$ , stati di doppietto.

(c) Accoppiamento di 4 spin elettronici ( $s_1 = s_2 = s_3 = s_4 = 1/2$ )

Utilizzando una prima volta la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

$$S' = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2|;$$

per accoppiare prima solo 2 spin elettronici ( $s_1$  e  $s_2$ ) ...

Utilizzando una seconda volta la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

$$S'' = S' + s_3, S' + s_3 - 1, \dots, 1 + |S' - s_3|, |S' - s_3|;$$

per accoppiare ai primi due spin ( $S'$ ) anche il terzo  $s_3$ ...

si ottiene (in analogia a quanto fatto nel caso precedente):

uno stato con  $S'' = 3/2$ , molteplicità di spin  $2S + 1 = 4$ , stato di quartetto;  
due stati con  $S'' = 1/2$ , molteplicità di spin  $2S + 1 = 2$ , stati di doppietto.

## Esercizi [145]

Utilizzando una terza volta la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

$$S = S'' + s_4, S'' + s_4 - 1, \dots, 1 + |S'' - s_4|, |S'' - s_4|;$$

per accoppiare ai primi tre spin ( $S''$ ) anche il quarto  $s_4$ ...

si ottiene l'accoppiamento richiesto dell'esercizio, ossia:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{con } S'' = 3/2 \quad S &= S'' + s_4, S'' + s_4 - 1, \dots, 1 + |S'' - s_4|, |S'' - s_4|; \\ S &= 3/2 + 1/2, \dots, |3/2 - 1/2|; \\ S &= 2, 1; \end{aligned}$$

stato con  $S = 2$ , molteplicità di spin  $2S + 1 = 5$ , stato di quintetto;

stato con  $S = 1$ , molteplicità di spin  $2S + 1 = 3$ , stato di tripletto.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{con } S'' = 1/2, \quad S &= S'' + s_4, S'' + s_4 - 1, \dots, 1 + |S'' - s_4|, |S'' - s_4|; \\ S &= 1/2 + 1/2, \dots, |1/2 - 1/2|; \\ S &= 1, 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{con } S'' = 1/2, \quad S &= S'' + s_4, S'' + s_4 - 1, \dots, 1 + |S'' - s_4|, |S'' - s_4|; \\ S &= 1/2 + 1/2, \dots, |1/2 - 1/2|; \\ S &= 1, 0; \end{aligned}$$

2 stati con  $S = 1$ , molteplicità di spin:  $2S + 1 = 3$ , stati di tripletto;

2 stati con  $S = 0$ , molteplicità di spin:  $2S + 1 = 1$ , stati di singoletto.

## Esercizi [146]

Concludendo...

l'accoppiamento di 4 spin elettronici ( $s_1 = s_2 = s_3 = s_4 = 1/2$ ) porta a:

1 stato con  $S = 2$ , molteplicità di spin  $2S + 1 = 5$ , stato di quintetto;

3 stati con  $S = 1$ , molteplicità di spin:  $2S + 1 = 3$ , stati di tripletto;

2 stati con  $S = 0$ , molteplicità di spin:  $2S + 1 = 1$ , stati di singoletto.





## Esercizi [147]

### Esercizio 61

Si consideri lo stato eccitato del carbonio con configurazione  $[\text{He}]2s^22p^13p^1$  ottenuto promuovendo (ad es. attraverso attivazione termica) un elettrone dall'orbitale  $2p$  all'orbitale  $3p$ . (a) Si indichino tutti i possibili stati in termini di  $L$ ,  $S$  e se ne dia la rappresentazione in termini spettroscopici. (b) Si considerino solo gli stati di tipo  $D$  e si indichino i possibili valori di  $J$ .

(a) Da un punto di vista del momento angolare orbitalico la configurazione data è caratterizzata da un  $e^- 2p^1$  ( $l_1 = 1$ ) e un  $e^- 3p^1$  ( $l_2 = 1$ ). Per ottenere il momento angolare totale  $L$  del sistema è necessario accoppiare  $l_1$  e  $l_2$ .

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

$$L = 2, 1, 0;$$

in termini spettroscopici i tre stati orbitalici sono rappresentati con  $D, P, S$ .

Accoppiando i due spin  $s_1 = 1/2$  e  $s_2 = 1/2$  si ottiene:

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

$$S = 1, 0;$$

ossia, tenendo conto anche degli spin, in termini spettroscopici:

$^3D, ^3P, ^3S$  (stati di tripletto) e  $^1D, ^1P, ^1S$  (stati di singoletto).

## Esercizi [148]

(b) Per ottenere i possibili valori di  $J$  è necessario accoppiare il momento angolare orbitalico  $L$  con il momento angolare magnetico di spin  $S$ .

Utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

con  $L = 2$  (il problema chiede l'accoppiamento dei soli stati  $D$ ) e con  $S = 1, 0$  si ottiene:

➔ con:  $L = 2, S = 1$

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

$$J = 3, 2, 1;$$

in termini spettroscopici:

${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$  (tre stati  $D$  di tripletto).

➔ con:  $L = 2, S = 0$

$$J = 2 + 0, \dots, |2 - 0|;$$

$$J = 2;$$

in termini spettroscopici:

${}^1D_2$  (uno stato  $D$  di singoletto).



## Esercizi [149]

### Esercizio 62

Si considerino i termini spettroscopici: (a)  $^1S$ , (b)  $^2P$ , (c)  $^3D$ , (d)  $^4D$ .

Si indichino i possibili valori di  $J$  e si dia la rappresentazione (sempre in termini spettroscopici) degli stati separati in energia a seguito dell'interazione spin-orbita. Si indichino inoltre (identificandoli con  $M_J$ ) i possibili stati separati in energia da un eventuale campo magnetico esterno.

(a)  $^1S \quad L = 0, S = 0 ;$

Utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

si ottengono i possibili valori di  $J$ :

$$J = 0 + 0, \dots, |0 - 0| = 0 ;$$

$$J = 0 ;$$

Il termine spettroscopico  $^1S$  indica un solo stato caratterizzato da:

$$L = 0, S = 0, J = 0 \quad \text{rappresentato da } ^1S_0 .$$

L'interazione spin-orbita non introduce separazioni in energia essendo lo stato non degenere in termini di  $J$  (un solo possibile valore di  $J$  ottenuto dall'accoppiamento di  $L$  e  $S$ ).

## Esercizi [150]

L'eventuale presenza di un campo magnetico esterno non introduce ulteriori separazioni in energia essendo lo stato non degenere in termini di  $M_J$ :

$$L = 0, S = 0, J = 0, M_J = 0 \quad (\text{i.e. esiste un solo possibile valore di } M_J)$$

(b)  ${}^2P$   $L = 1, S = 1/2$  ;

Utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

si ottengono i possibili valori di  $J$ :

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

$$J = 3/2, 1/2 ;$$

Il termine spettroscopico  ${}^2P$  indica i due stati caratterizzati da:

$$L = 1, S = 1/2, J = 3/2 ;$$

$$L = 1, S = 1/2, J = 1/2 ;$$

rappresentati con  ${}^2P_{3/2}$ ,  ${}^2P_{1/2}$ , rispettivamente.

Tali stati sono separati in energia dall'interazione spin-orbita.

## Esercizi [151]

I possibili stati separati in energia dall'effetto di un campo magnetico esterno (effetto Zeeman) sono 6:

$$L = 1, S = 1/2, J = 3/2, M_J = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2;$$

$$L = 1, S = 1/2, J = 1/2, M_J = +1/2, -1/2;$$

(c)  ${}^3D$   $L = 2, S = 1$  ;

Utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

si ottengono i possibili valori di  $J$ :

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

$$J = 3, 2, 1 ;$$

Il termine spettroscopico  ${}^3D$  indica i tre stati caratterizzati da:

$$L = 2, S = 1, J = 3 ;$$

$$L = 2, S = 1, J = 2 ;$$

$$L = 2, S = 1, J = 1 ;$$

rappresentati con  ${}^3D_3$ ,  ${}^3D_2$ ,  ${}^3D_1$ , rispettivamente.

Tali stati sono separati in energia dall'interazione spin-orbita.

## Esercizi [152]

I possibili stati separati in energia dall'effetto di un campo magnetico esterno (effetto Zeeman) sono 15:

$$L = 2, S = 1, J = 3, M_J = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3 ;$$

$$L = 2, S = 1, J = 2, M_J = +2, +1, 0, -1, -2 ;$$

$$L = 2, S = 1, J = 1, M_J = +1, 0, -1 ;$$

(d)  ${}^4D$   $L = 2, S = 3/2 ;$

Utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

si ottengono i possibili valori di  $J$ :

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

$$J = 7/2, 5/2, 3/2, 1/2 ;$$

Il termine spettroscopico  ${}^4D$  indica i quattro stati caratterizzati da:

$$L = 2, S = 3/2, J = 7/2 ;$$

$$L = 2, S = 3/2, J = 5/2 ;$$

$$L = 2, S = 3/2, J = 3/2 ;$$

$$L = 2, S = 3/2, J = 1/2 ;$$

## Esercizi [153]

Gli stati trovati:

$$L = 2, S = 3/2, J = 7/2 ;$$

$$L = 2, S = 3/2, J = 5/2 ;$$

$$L = 2, S = 3/2, J = 3/2 ;$$

$$L = 2, S = 3/2, J = 1/2 ;$$

sono rappresentati con  ${}^4D_{7/2}$ ,  ${}^4D_{5/2}$ ,  ${}^4D_{3/2}$ ,  ${}^4D_{1/2}$ , rispettivamente.

Tali stati sono separati in energia dall'interazione spin-orbita.

I possibili stati separati in energia dall'effetto di un campo magnetico esterno (effetto Zeeman) sono 20:

$$L = 2, S = 3/2, J = 7/2, M_J = +7/2, +5/2, +3/2, +1/2, -1/2, -3/2, -5/2, -7/2 ;$$

$$L = 2, S = 3/2, J = 5/2, M_J = +5/2, +3/2, +1/2, -1/2, -3/2, -5/2 ;$$

$$L = 2, S = 3/2, J = 3/2, M_J = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2 ;$$

$$L = 2, S = 3/2, J = 1/2, M_J = +1/2, -1/2 ;$$



## Esercizi [154]

### Esercizio 63

Si rappresenti attraverso termini spettroscopici i seguenti atomi nelle configurazioni date: (a) Li [He] $2s^1$ , (b) Na [Ne] $3p^1$ , (c) Sc [Ar] $3d^14s^2$ , (d) Br [Ar] $3d^{10}4s^24p^5$ .

(a) Li [He] $2s^1$

$$L = 0, S = 1/2,$$

utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

si ottiene:

$$J = 0 + 1/2, \dots, |0 - 1/2|;$$

$$J = 1/2;$$

L'unico termine spettroscopico è dunque:  $^2S_{1/2}$ .



## Esercizi [155]

(b) Na [Ne]3p<sup>1</sup>

$$L = 1, S = 1/2$$

utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

si ottiene:

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

$$J = 3/2, 1/2;$$

I termini spettrali sono dunque:  ${}^2P_{3/2}$  e  ${}^2P_{1/2}$ .

(c) Sc [Ar]3d<sup>1</sup>4s<sup>2</sup>

$$L = 2, S = 1/2$$

utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

si ottiene:

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

$$J = 5/2, 3/2;$$

I termini spettrali sono dunque:  ${}^2D_{5/2}$  e  ${}^2D_{3/2}$ .

## Esercizi [156]

(d) Br [Ar]3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>5</sup>

$$L = 1, S = 1/2$$

utilizzando la serie di Clebsch-Gordan nella forma:

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

si ottiene:

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

$$J = 3/2, 1/2;$$

I termini spettrali sono dunque:  ${}^2P_{3/2}$  e  ${}^2P_{1/2}$ .

