

INDICE

01	-	ATOMO DI IDROGENO - TRATTAZIONE SEMICLASSICA	4
01.1	-	ATOMO DI IDROGENO - TRATTAZIONE ALLA SCHRODINGER	12
01.2	-	DIAGRAMMI DI GROTRIAN, ARMONICHE SFERICHE E FUNZIONI RADIALI	18
01.3	-	TRANSIZIONI OTTICHE (ATOMO DI IDROGENO)	27
01.4	-	EFFETTO ZEEEMAN	31
01.5	-	INTRODUZIONE DELLO SPIN ELETTRONICO	38
01.6	-	INTERAZIONE SPIN - ORBITA	49
02	-	ATOMO DI ELIO	55
02.1	-	CAMPO AUTOCONSISTENTE DI HARTREE	62
02.2	-	METODO DI HARTREE-FOCK	67
02.3	-	STATI PARA- E ORTO-	73
02.4	-	NOTAZIONE SPETTROSCOPICA	86
02.5	-	SPIN-ORBITA ED EFFETTO ZEEEMAN ANOMALO	88
03	-	ATOMI MULTIELETTRONICI	94
03.1	-	LA TAVOLA PERIODICA	99
03.2	-	REGOLE DI HUND	113
04	-	MOLECOLE	135
04.1	-	H_2^+	136
04.2	-	H_2	154
04.3	-	ORBITALI 2S	156
04.4	-	ORBITALI 2P	158
04.5	-	He_2	163
04.6	-	Li_2	164

04.7	-	Be ₂	165
04.8	-	B ₂	166
04.9	-	C ₂	168
04.10	-	N ₂	169
04.11	-	O ₂	170
04.12	-	F ₂	171
04.13	-	Ne ₂	172
05	-	(VEDI "APPUNTI - STRUTTURA DEI SOLIDI")	/
05	-	STRUTTURA DEI SOLIDI	/
05.1	-	LEGAME CHIMICO NEI SOLIDI	/
05.2	-	STRUTTURA DEI SOLIDI	/
		05.2.1 - STRUTTURA CRISTALLINA DEL GRAFENE	/
05.3	-	CRISTALLOGRAFIA : GLI INDICI DI MILLER	/
05.4	-	DIFFRAZIONE DA CRISTALLI	/
06	-	VIBRAZIONI RETICOLARI	174
07	-	STATISTICA DI BOSE - EINSTEIN	187
07.1	-	DERIVAZIONE STATISTICA CLASSICA	200
07.2	-	APPLICAZIONE : SISTEMA A 2 LIVELLI	203
07.3	-	CAPACITÀ TERMICA	204
07.4	-	GAS DI FOTONI, LEGGE DI PLANCK	210
07.5	-	LEGGE DI WIENN	225
07.6	-	LEGGE DI STEFAN - BOLTZMANN	230
07.7	-	EMISSIONE STIMOLATA E LASER	235
08	-	(VEDI "APPUNTI - SPETTROSCOPIA RAMAN")	/

09	-	STATISTICA	DI	FERMI-DIRAC	252		
09.1	-	GAS	DI	ELETTRONI	259		
09.2	-	MODELLO	DI	DRUDE	270		
09.2.1	-	NOTA	SULLA	RELAZIONE	DI	DISPERSIONE	279
09.2.2	-	NOTA	SUL	TEMPO	DI	RILASSAMENTO	281
10	-	BANDE	ELETTRONICHE	NEI	SOLIDI	282	
10.1	-	TEOREMA	DI	BLOCK	283		
10.2	-	MODELLO	DI	KRONING-PENNEY	287		
10.3	-	METALLI, ISOLANTI, SEMICONDUCTORI	297				

ULTIMA MODIFICA : 11/06/2024

ATOMI MULTIELETRONICI

LA STRADA DA SEGUIRE SARÀ COMUNQUE QUELLA VISTA CON IL METODO AUTOCONSISTENTE \Rightarrow HARTREE-FOCK IN CUI SIMMETRIZZAVAMO O ANTISIMMETRIZZAVAMO LA PARTE SPAZIALE E SPINORIALE.

QUANDO ABBIAMO $Z > 2$ CI VIENE UTILE IL DETERMINANTE $\&$ SLATER, OSSIA SFRUTTARE L'ANTISIMMETRIA DEL DETERMINANTE DI UNA MATRICE PER AVERE UNA SCRITTURA PIÙ COMPATTA DELLE FUNZIONI D'ONDA ANTISIMMETRIZZATE IN UN ATOMO MULTIELETRONICO.

TATTAZIONE GENERALE: ABBIAMO M PARTICELLE (ELETTRONI), QUINDI

$$\Psi_{\alpha\beta\gamma\dots}(1,2,3,\dots) ; \alpha = \{m_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}\} \dots$$

E DOBBIAMO ANTISIMMETRIZZARLA. SCRIVIAMO

$$\Psi_{\alpha\beta\gamma\dots}(1,2,3,\dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{\alpha}^{(1)} & \Psi_{\alpha}^{(2)} & \dots & \Psi_{\alpha}^{(m)} \\ \Psi_{\beta}^{(1)} & & & \Psi_{\beta}^{(m)} \\ \vdots & & & \vdots \\ \Psi_{\sigma}^{(1)} & \dots & \dots & \Psi_{\sigma}^{(m)} \end{vmatrix}$$

STATI
(N STATI POSSIBILI \Rightarrow N RIGHE)

(M PARTICELLE (ELETTRONI) \Rightarrow M COLONNE)

COLONNA = TUTTI GLI STATI QUANTISTICI POSSIBILI PER OGNI PARTICELLA

HUO N STATI QUANTISTICI POSSIBILI IDENTIFICATI DA N STRINGHE DI NUMERI QUANTICI $(\alpha, \beta, \sigma, \dots)$ E LA SCRITTURA CON IL DETERMINANTE MI ASSICURA L'ANTISIMMETRIA DELLA Ψ (UN SCAMBIO DI COLONNA (QUINDI SCAMBIO DUE PARTICELLE) OPPURE CAMBIO DUE RIGHE (QUINDI SCAMBIO I DUE NUMERI QUANTICI) \Rightarrow FORNISCE UN CAMBIO DI SEGNO).

NOTA $\sqrt{N!}$ È SOLAMENTE UN FATTORE DI NORMALIZZAZIONE

IL DETERMINANTE DI SLATER È MOLTO COMODO PER ATOMI MULTIELETRONICI CON MOLTI e^- E MI GARANTISCE L'ANTISIMMETRIA RICHIESTA DAL PRINCIPIO DI PAULI.

PROVIAMO AD USARE QUESTA SCRITTURA PER L'ATOMO
 He NELLA SITUAZIONE $(1s)^2$

NOTA RICORDA CHE $1s$ NON È L'ORBITALE DI H , MA QUELLO MODIFICATO CON IL CALCOLO DI HARTREE (È COSÌ PER TUTTI GLI ORBITALI CHE NON SIAMO QUELLI DI H).

ABBIAMO $(1s) \uparrow \rightarrow$ LO CHIAMO $\alpha = \{1, 0, 0, +\frac{1}{2}\}$
 $(1s) \downarrow \rightarrow$ LO CHIAMO $\beta = \{1, 0, 0, -\frac{1}{2}\}$

SCRIVIAMO Ψ CON IL DETERMINANTE DI SLATER

$$\Psi_{\alpha\beta}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_{1s}(\vec{r}_1) \chi_{\uparrow}(1) & \Psi_{1s}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}(2) \\ \Psi_{1s}(\vec{r}_1) \chi_{\downarrow}(1) & \Psi_{1s}(\vec{r}_2) \chi_{\downarrow}(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{1s}(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) - \Psi_{1s}(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_2) \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) \right]$$

$$= \Psi_{1s}(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{\uparrow}(1) \chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) \right]$$

LA PARTE SPAZIALE E SPINORIALE SONO FATTORIZZABILI ED È PER FORZA LA PARTE SPAZIALE SIMMETRICA (SCAMBIANDO $\alpha \leftrightarrow \beta$ OPPURE $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$ MI RIDA LA STESSA FUNZIONE D'ONDA SPAZIALE), MA VA BENE PERCHÈ LA PARTE SPINORIALE È IL SINGOLETTO DI SPIN.

CON IL DETERMINANTE DI SLATER QUINDI HO RITROVATO LA STESSA COSA GIÀ VISTA.

VEDIAMO ORA L'ATOMO DI He IN UNO STATO ECCITATO.

$$[\text{He}^*] = (1s)(2s)$$

HO MARGINE SULLA SCELTA DELLO STATO DI SPIN POICHÈ PER OGNI SCELTA CHE FACCIAMO SEMPRE $\alpha \neq \beta$

α : $(1s) \uparrow$; $(1s) \downarrow$; ...
 β : $(2s) \uparrow$; $(2s) \downarrow$; ...

USIAMO IL DETERMINANTE DI SLATER.

PRENDIAMO PER PRIMO $(1\uparrow)$ ↑
 $(2\uparrow)$ ↑

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha\beta}^{(1,2)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_{1\uparrow}(\vec{r}_1) \chi_{\uparrow}(1) & \Psi_{1\uparrow}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}(2) \\ \Psi_{2\uparrow}(\vec{r}_1) \chi_{\uparrow}(1) & \Psi_{2\uparrow}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{1\uparrow}(\vec{r}_1) \Psi_{2\uparrow}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) - \right. \\ &\quad \left. - \Psi_{2\uparrow}(\vec{r}_1) \Psi_{1\uparrow}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{1\uparrow}(\vec{r}_1) \Psi_{2\uparrow}(\vec{r}_2) - \Psi_{2\uparrow}(\vec{r}_1) \Psi_{1\uparrow}(\vec{r}_2) \right] \chi_{\uparrow}(1) \chi_{\uparrow}(2) \end{aligned}$$

ORA HO PARTE DI SPIN SIMMETRICO E PARTE SPAZIALE ANTISIMMETRICA, QUINDI HO UNO STATO DI TIPO ORTO-ELIO.

MA QUESTO NON È L'UNICO STATO POSSIBILE, POSSO ANCORA AVERE

$\alpha: (1\downarrow) \downarrow$
 $\beta: (2\downarrow) \downarrow$

MOLTEPLICITÀ CHE IN $(1\downarrow)^2$ NON POTEVO AVERE, MENTRE ORA HO 3 MODI DI SCRIVERE LO STATO (COME SO NEL CASO DI SINGOLETTO CON SPIN TOTALE $S=1$) SE RIFACESSI, CONTI TROVEREI:

$(1\downarrow) \downarrow$
 $(2\downarrow) \downarrow$: $\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{1\downarrow}(\vec{r}_1) \Psi_{2\downarrow}(\vec{r}_2) - \Psi_{2\downarrow}(\vec{r}_1) \Psi_{1\downarrow}(\vec{r}_2) \right] \chi_{\downarrow}(1) \chi_{\downarrow}(2)$

MA POSSO ANCORA AVERE $(1\downarrow) \uparrow$
 $(2\downarrow) \downarrow$:

$$\Psi_{\alpha\beta}^{(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_{1\downarrow}(\vec{r}_1) \chi_{\uparrow}(1) & \Psi_{1\downarrow}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}(2) \\ \Psi_{2\downarrow}(\vec{r}_1) \chi_{\downarrow}(1) & \Psi_{2\downarrow}(\vec{r}_2) \chi_{\downarrow}(2) \end{vmatrix}$$

PERÒ C'È UN PROBLEMA ORA, PERCHÈ BANDO SPIN UP ALLA PARTICELLA 1 E SPIN ↓ ALLA 2 STO VIOLANDO IL PRINCIPIO DI INDISTINGUIBILITÀ DEGLI E⁻. QUINDI DEVO TENERE CONTO DEL FATTO DI NON POTER SCEGLIERE CHI È ↑ E CHI ↓, DEVO SCRIVERE

$$\Psi_{\alpha\beta}^{(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_{10}(\vec{r}_1) \chi_{\uparrow}(1) & \Psi_{10}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}(2) \\ \Psi_{20}(\vec{r}_1) \chi_{\downarrow}(1) & \Psi_{20}(\vec{r}_2) \chi_{\downarrow}(2) \end{vmatrix} \pm \right. \\ \left. \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_{10}(\vec{r}_1) \chi_{\downarrow}(1) & \Psi_{10}(\vec{r}_2) \chi_{\downarrow}(2) \\ \Psi_{20}(\vec{r}_1) \chi_{\uparrow}(1) & \Psi_{20}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}(2) \end{vmatrix} \right]$$

ossia CONSIDERO NON SOLO (10) ↑ MA ANCHE (20) ↓ E HO MESSO "±" PERCHÈ NON SO BENE COSA USCIRÀ, MA DEVO AVERE ANTISIMMETRIA IN OGNI CASO

$$= \frac{1}{2} \left\{ \left[\Psi_{10}(\vec{r}_1) \Psi_{20}(\vec{r}_2) |\uparrow\downarrow\rangle - \Psi_{20}(\vec{r}_1) \Psi_{10}(\vec{r}_2) |\downarrow\uparrow\rangle \right] \pm \right. \\ \left. \pm \left[\Psi_{10}(\vec{r}_1) \Psi_{20} |\downarrow\uparrow\rangle - \Psi_{20}(\vec{r}_1) \Psi_{10}(\vec{r}_2) |\uparrow\downarrow\rangle \right] \right\}$$

SCEGLIENDO IL + O IL - SCEGLIAMO UNA TRA 2 POSSIBILI FUNZIONI D'ONDA ANTISIMMETRICHE (SCEGLIERE + / - NON MI FA SCEGLIERE SIMMETRIA O ANTISIMMETRIA DI $\Psi_{\alpha\beta}^{(1,2)}$ POICHÈ LA CALCOLO COME SOMMA/DIFFERENZA DI 2 DETERMINANTI DI SLATER, QUINDI SICURAMENTE È ANTISIMMETRICA A PRÉS CINDERE).

SCEGLIAMO + :

$$\Psi_{\alpha\beta}^{(1,2)} = \frac{1}{2} \left\{ \left[\Psi_{10}(\vec{r}_1) \Psi_{20}(\vec{r}_2) |\uparrow\downarrow\rangle - \Psi_{20}(\vec{r}_1) \Psi_{10}(\vec{r}_2) |\downarrow\uparrow\rangle \right] + \right. \\ \left. + \left[\Psi_{10}(\vec{r}_1) \Psi_{20} |\downarrow\uparrow\rangle - \Psi_{20}(\vec{r}_1) \Psi_{10}(\vec{r}_2) |\uparrow\downarrow\rangle \right] \right\} \\ = \frac{1}{2} \left\{ \Psi_{10}(\vec{r}_1) \Psi_{20}(\vec{r}_2) \otimes [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] - \right. \\ \left. - \Psi_{20}(\vec{r}_1) \Psi_{10}(\vec{r}_2) \otimes [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \right\} \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Psi_{10}(\vec{r}_1) \Psi_{20}(\vec{r}_2) - \Psi_{20}(\vec{r}_1) \Psi_{10}(\vec{r}_2) \right] \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle]$$

E QUINDI HO PARTE SPAZIALE ANTISIMMETRICA
 E PARTE SPINORIALE SIMMETRICA.

SE AVESSI SCELTO IL SEGNO "-" AVREI TROVATO SOLO

$$\Psi_{\alpha\beta}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(\vec{r}_1) \Psi_{2s}(\vec{r}_2) + \Psi_{2s}(\vec{r}_1) \Psi_{1s}(\vec{r}_2)] \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$$

E QUINDI HO UNA FUNZIONE D'ONDA SPAZIALMENTE
 SIMMETRICA E A SPIN ANTISIMMETRICO. È LO
 STATO DI PARA-ELIO.

QUINDI RICAPITOLANDO HO TROVATO

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(1) \Psi_{2s}(2) - \Psi_{2s}(1) \Psi_{1s}(2)] \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \end{cases} \quad \begin{matrix} S=1 \\ \underline{\underline{S=1}} \end{matrix} \quad \text{ORTOELIO}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{1s}(1) \Psi_{2s}(2) + \Psi_{2s}(1) \Psi_{1s}(2)] \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \\ \underline{\underline{S=0}} \end{cases} \quad \text{PARAELIO}$$

TUTTO STO CASINO CON I DETERMINANTI DI
 SLATER PER L'He È PURE SCOMODO, MA CON
 ATOMI MULTIELETTRONICI È MOLTO COMODO.
 AN ESEMPIO CON IL CARBONIO $Z=6$ SE MI
 COSTRUISCO LE POSSIBILI $\Psi_{\alpha,\beta,\dots}(1,2,\dots,6)$ E SE
 RISOLVO IL DETERMINANTE (O PIÙ DI UNO) 6×6
 ALLORA TROVO TUTTE LE POSSIBILI FUNZIONI
 D'ONDA ANTISIMMETRIZZATE E PER DI PIÙ
 TENENDO CONTO DELL'INDISTINGUIBILITÀ DEGLI E.

LA TAVOLA PERIODICA

ORA POSSIAMO USARE QUELLO VISTO FIN'ORA PER COSTRUIRE TUTTI GLI ELEMENTI DELLA TAVOLA PERIODICA.

IL METODO È SEMPRE QUELLO DI HARTREE-FOCK, SCRIVIAMO LA NOSTRA HAMILTONIANA CON IL TERMINE DEL POTENZIALE DI HARTREE, FACENDO COME GUESS INIZIALE LE FUNZIONI D'ONDA IDROGENOIDI, COMINCIO A FARE IL NOTO PROCESSO ITERATIVO FINO A CHE NON TROVO LE POSSIBILI FUNZIONI D'ONDA DEGLI e^- , CHE PER FINIRE DEVO ANTISIMMETRIZZARE E IN CUI MI VIENE COMODO USARE IL DETERMINANTE DI SLATER.

GLI ELEMENTI DELLA TAVOLA PERIODICA PRESENTANO DELLE PERIODICITÀ. SI POTREBBE PENSARE CHE AGGIUNGENDO e^- AD UN ATOMO SI OTTENGA UN TREND MONOTONO DELLE SUE PROPRIETÀ. INVECE SI TROVA UN ANDAMENTO PERIODICO (O QUASI) SIA PER L'ENERGIA DI IONIZZAZIONE CHE PER IL VOLUME ATOMICO. (VEDI LE SLIDE)

IL COMPORTAMENTO PERIODICO DELLE DIMENSIONI ATOMICHE NON È COSÌ ASSURDO. ABBIAMO CHE LE FUNZIONI D'ONDA CHE VANNO A ZERO COME UN ESPONENZIALE, QUINDI SICURAMENTE NON È VERO CHE SE AGGIUNGO e^- QUESTI SONO SEMPRE PIÙ DELOCALIZZATI E HO DIMENSIONI INFINITE. MAN MANO CHE AGGIUNGO e^- PER IL PRINCIPIO DI PAULI POPOLO GLI ORBITALI, CHE SARANNO SEMPRE PIÙ SFUMATI, E LE DIMENSIONI CRESCERANNO, MA DEVO CONSIDERARE CHE QUANDO AGGIUNGO e^- AGGIUNGO ANCHE CARICA POSITIVA NEL NUCLEO E QUINDI CRESCERE L'ATTRAZIONE ELETTROSTATICA CHE SI OPPONE ALL'ESPANSIONE e^- . IL RISULTATO È CHE NON HO NE UN ANDAMENTO MONOTONO DELLA DIMENSIONE CHE CRESCERE E NE UN ANDAMENTO CHE MI DICE CHE L'ATOMO PER VIA DELL'ATTRAZIONE NUCLEARE DIVENTA SEMPRE PIÙ PICCOLO. LA PERIODICITÀ SEGUE LA STRUTTURA A SHELL CHE ABBIAMO VISTO (E VEDREMO MEGLIO).

La tavola periodica – Blocco s

Normal melting points are in °C
TP = Triple Point
Pressure is listed if not 1 atm.
Allotrope is listed if more than one allotrope.

GAS NOBILI

METALLI ALCALINI

METALLI ALCALINO TERROSI

Alkali Metal, Alkaline Earth, Transition Metal, Basic Metal, Semimetal, Nonmetal, Halogen, Noble Gas, Lanthanide, Actinide

$n_0 = 2$ COLONNE \rightarrow DEGENERAZIONE ORBITALI $n = 2$

La tavola periodica – Blocco p

Normal melting points are in °C
TP = Triple Point
Pressure is listed if not 1 atm.
Allotrope is listed if more than one allotrope.

AIOGENI

GAS NOBILI

Alkali Metal, Alkaline Earth, Transition Metal, Basic Metal, Semimetal, Nonmetal, Halogen, Noble Gas, Lanthanide, Actinide

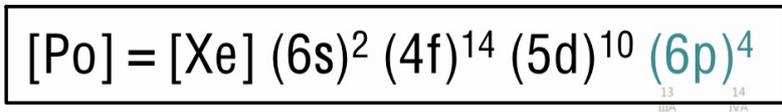
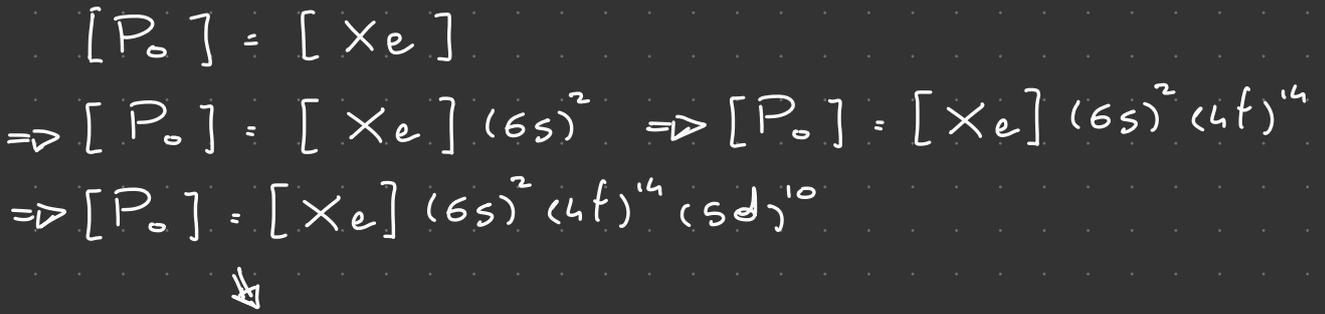
$n_0 = 6$ COLONNE \rightarrow DEGENERAZIONE $p = 6$

Terre Rare

Normal melting points are in °C.
 TP = Triple Point
 Pressure is listed if not 1 atm.
 Allotrope is listed if more than one allotrope.

ESEMPIO

IL POLONIO Po LO COSTRUISCO RIEMPIENDO
 DI VOLTA VOLTA IN VOLTA GLI ORBITALI
 ENERGETICI CHE MI PORTANO FINO AL Po .



Normal melting points are in °C.
 TP = Triple Point
 Pressure is listed if not 1 atm.
 Allotrope is listed if more than one allotrope.

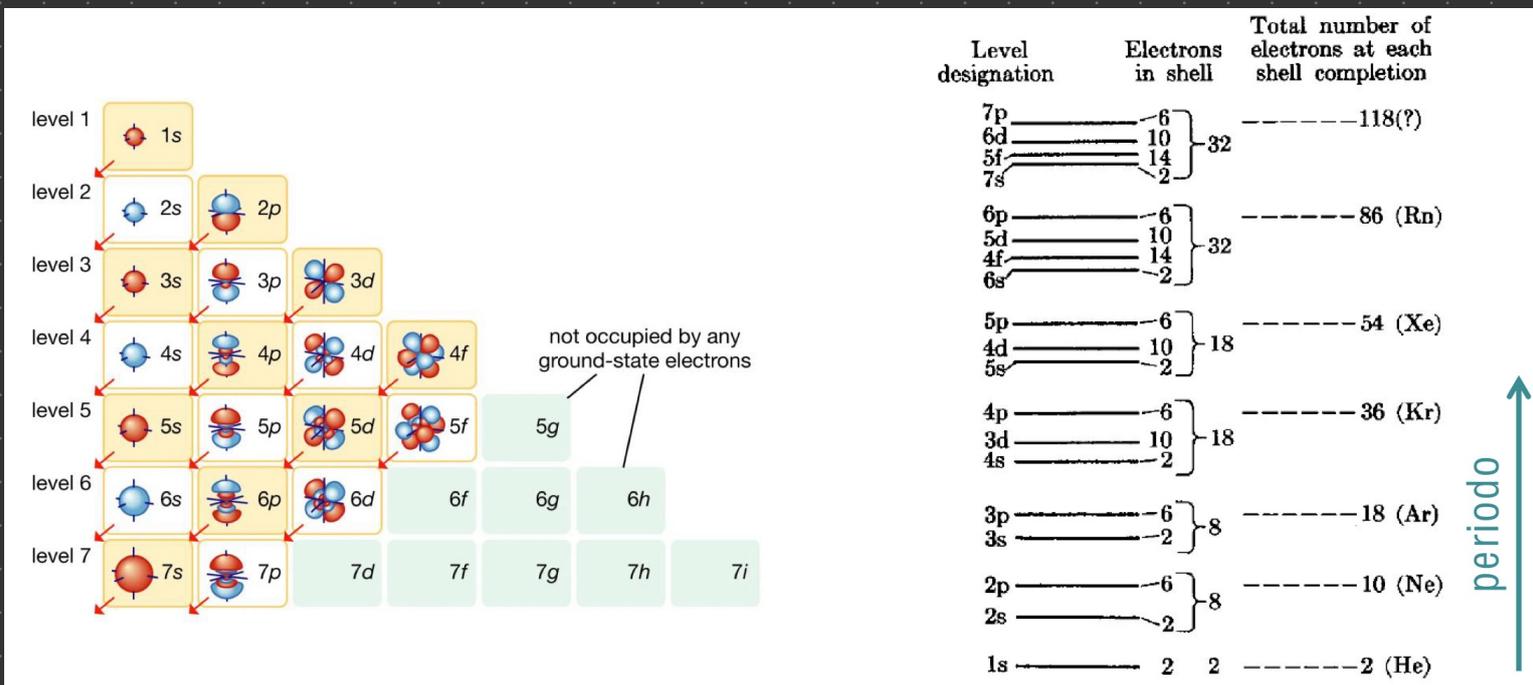
QUELLO NON ANCORA CHIARO PERÒ È IL CRITERIO DA UTILIZZARE PER RIEMPIRE LE VARIE SHELL.

SE FOSSIMO CON H AVREMO SOLAMENTE $E = E_m$, MA CHE POI USANDO IL METODO DI HARTREE - FOCK RIMUOVO LA DEGENERAZIONE ACCIDENTALE E VEDO CHE I LIVELLI ENERGETICI SI DIFFERENZIANO. SI PARLA DI SUB-SHELL

SHELL → QUANDO STESSA m
 SUB-SHELL → QUANDO STESSA m, l
 ORBITALE → STESSO m, l, m_l

NOTA SAPEVO GIÀ CHE A SECONDA DEL NUMERO m AVEVO DIFFERENZIAZIONE DEI LIVELLI ENERGETICI, MA FACENDO I CONTI VEDO CHE C'È ANCHE DIPENDENZA DAL NUMERO l , CHE A VOLTE È DETERMINANTE E RIBALTA L'ORDINE DATO DAL NUMERO m (ESEMPIO ORBITALI $4d, 3d$)

L'ORDINE DI RIEMPIMENTO DEGLI ORBITALI CHE SI TROVA FACENDO I CONTI PER BENE È QUELLO DATO SEGUENDO LE DIAGONALI DEL SEGUENTE GRAFICO



NOTA È UNA REGOLA FENOMENOLOGICA.

IL RIEMPIMENTO DEI VARI ORBITALI LI POSSO RIVEDERE NELLA STRUTTURA DELLA TAVOLA PERIODICA.

BLOCCO S → RIEMPIMENTO ORBITALE S

BLOCCO p → RIEMPIMENTO ORBITALE p

BLOCCO d → RIEMPIMENTO ORBITALE d

BLOCCO f → RIEMPIMENTO ORBITALE f

DEI PERIODI (RIGHE) CORRISPONDENTI.

SALTA FUORI (DA CONTI CHE NON VEDIAMO) CHE LE ENERGIE SONO RAGGRUPPATE IN GRUPPI DI ENERGIE MOLTO PROSSIME (VEDI IMMAGINE SOPRA). CHIAMIAMO **SHELL** I VARI GRUPPI DI ENERGIE PROSSIME E CORRISPONDONO AI PERIODI DELLA TAVOLA.

LE SHELL CHE ABBIAMO : {1s} **K**

{2s, 2p} **L**

{3s, 3p} **M**

{4s, 3d, 4p} **N**

... ..

LI POSSIAMO CONSIDERARE COME GRUPPI QUASI DEGENERI IN ENERGIA. UN RIEMPIMENTO COMPLETO DI UNA SHELL CON e^- È QUELLO CHE IDENTIFICA IL GAS Nobile.

I SHELL : He

II SHELL : Ne

III SHELL : Ar

... ..

ALL'INTERNO DI OGNI SHELL C'È UNA STRUTTURA CHE DIFFERENZIA L'ENERGIA DI LEGAMI DI e^- CHE APPARTENGONO A DIVERSE SOTTOSHELL.

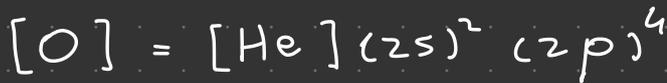
UN ELEMENTO CHE RIEMPIE COMPLETAMENTE UNA SHELL È INERTE CHIMICAMENTE.

DALLE NOZIONI DI SHELL E SOTTOSHELL NASCE IL CONCETTO DI VALENZA. UN ELEMENTO È PENSABILE COME: UN NUCLEO, UN SET DI e^- DI CORE (QUELLI CHE OCCUPANO SHELL COMPLETE) CHE RISENTONO POCO DI LEGAME CHIMICO E POI C'È UN ALTRO SET DI e^- PIÙ DELOCALIZZATI, CHE NON RIECIPIONO COMPLETAMENTE LA SHELL ED È QUESTO # DI ORBITALI OCCUPATI / OCCUPABILI CHE PORTA IL CONCETTO DI VALENZA, CHE HA UNA CERTA PERIODICITÀ.

↓
ELEMENTI IN PERIODI DIVERSI, MA NELLO STESSO GRUPPO HANNO LO STESSO # DI e^- DI VALENZA (O EQUIVALENTEMENTE # STATI VACANTI.)

ES

$Z = 8$, 2° PERIODO



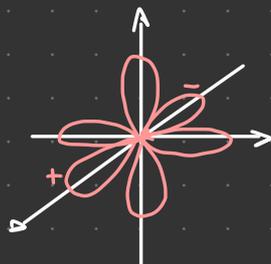
↓
CORE

↓
2 e^- VACANTI IN 2p ⇒ VALENZA 2

LA VALENZA È LA CARATTERISTICA CHE PORTA ALLA REATTIVITÀ CHIMICA DI UN ELEMENTO

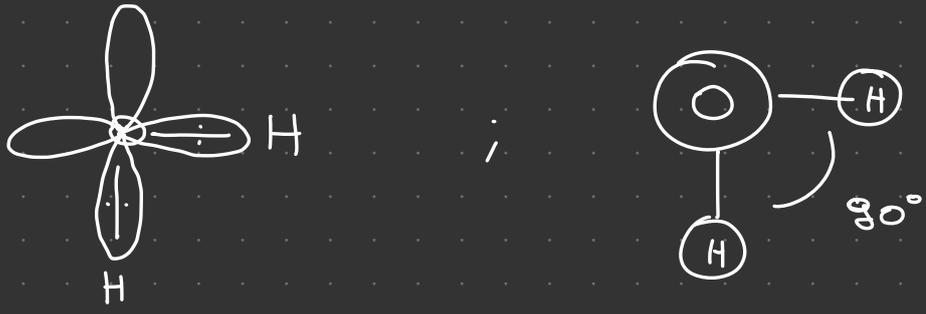
NOTA LA VALENZA HA UNA PERIODICITÀ BEN PRECISA DI GRUPPO IN GRUPPO, MA LA REATTIVITÀ CHIMICA CAMBIA PER OGNI ELEMENTO (ANCHE SE A VOLTE DI POCO).

(SEMPRE PARLANDO DI O)
RICORDO CHE GLI ORBITALI P AVEVANO FORMA

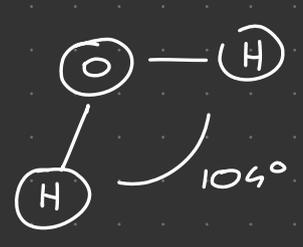


IN MODO SEMPLICITATIVO POSSO IMMAGINARE CHE I NUE È MANCANTI SONO GLI e^-

CHE OCCUPANO 2 DI QUEI LOBI E QUESTI ORBITALI SONO QUELLI CHE INTERAGISCONO CON ORBITALI DI ALTRI ELEMENTI PER FORMARE LEGAMI CHIMICI. POSSO IMMAGINARE QUALITATIVAMENTE CHE H_2O SARÀ CIRCA



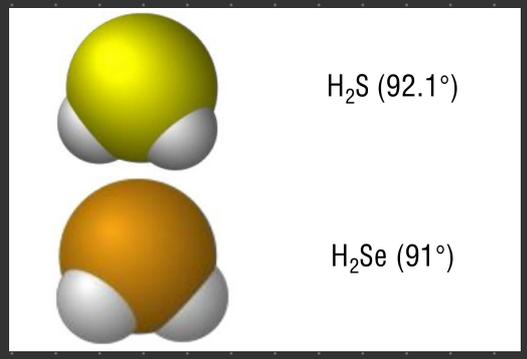
STRUTTURA CHE CON TECNICHE SPETTROSCOPICHE POSSO VEDERE CHE È CIRCA COME SU ASPETTO. IN REALTÀ È



HA UN ANGOLO LEGGERMENTE $> 90^\circ$ PER VIA DELLA REPULSIONE ELETTROSTATICA,

QUINDI CONOSCENDO SHELL, SUB-SHELL, VALENZA E FORMA DEGLI ORBITALI PIÙ O MENO A DEDURRE QUALITATIVAMENTE LE GEOMETRIE MOLECOLARI.

PER H_2S ($Z_S = 16$) E H_2Se ($Z_{Se} = 34$) MI ASPETTO ANCORA UNA GEOMETRIA ANALOGA E INFATTI SÌ VEDE

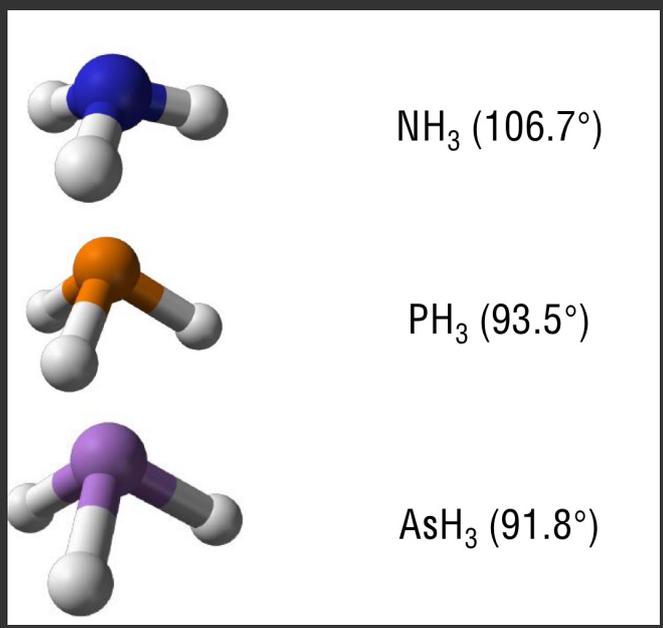
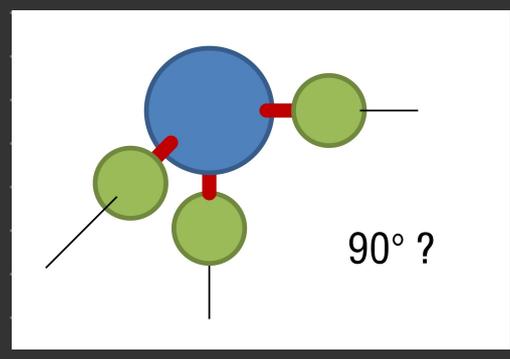


PER ELEMENTI PIÙ GROSSI LA REPULSIONE

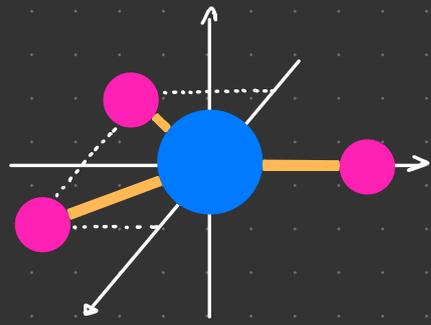
ELETTROSTATICA DIMINUISCE SEMPRE DI PIÙ E L'ANGOLO TENDE A 90°.

POSSO FARE STESSE IPOTESI PER MOLECOLE

NH₃
PH₃
AsH₃



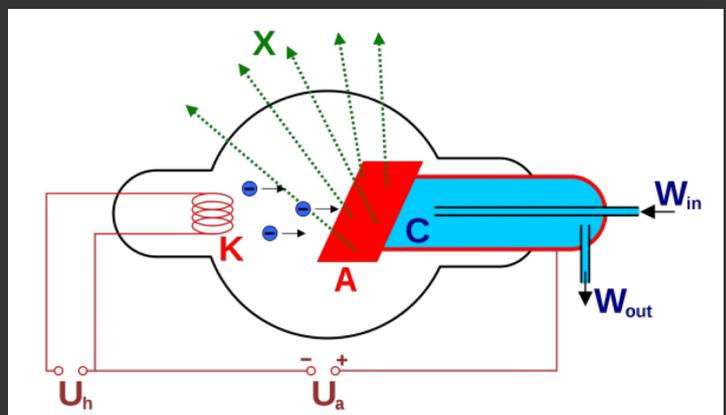
OSS INTUITIVAMENTE DIREI CHE LA STRUTTURA AD ESEMPIO NH₃ SAREBBE



PLANARE

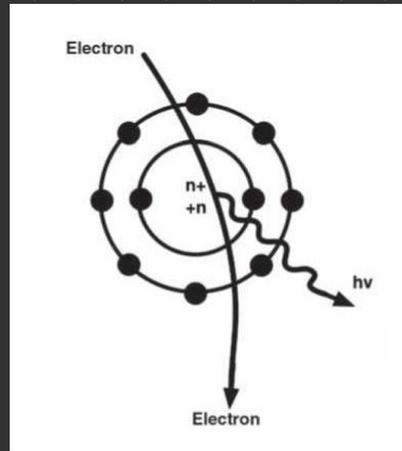
MA NON RISULTA PLANARE PERCHÈ LA STRUTTURA BASE CON CUI PENSO LE MOLECOLE È LA FORMA DEGLI ORBITALI DELLA SHELL DI VALENZA, IN QUESTO CASO P.

PICCOLO CENNO SUL TUBO DI RÖNTGEN (1895)

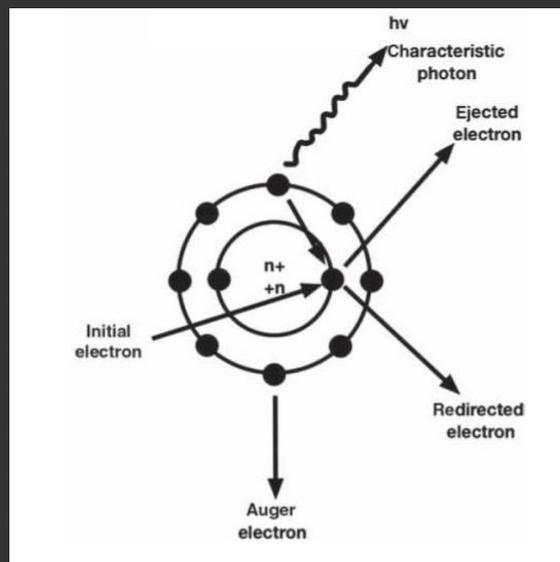


È UNA SORGENTE DI RAGGI X CHE SI BASA SU L'EMMISSIONE DI RAGGI X DI FREQUENZA (BREMSTRAHLUNG) COME CONSEGUENZA DEL FATTO CHE BOMBARDIAMO UN MATERIALE CON e^- AD ALTA ENERGIA.

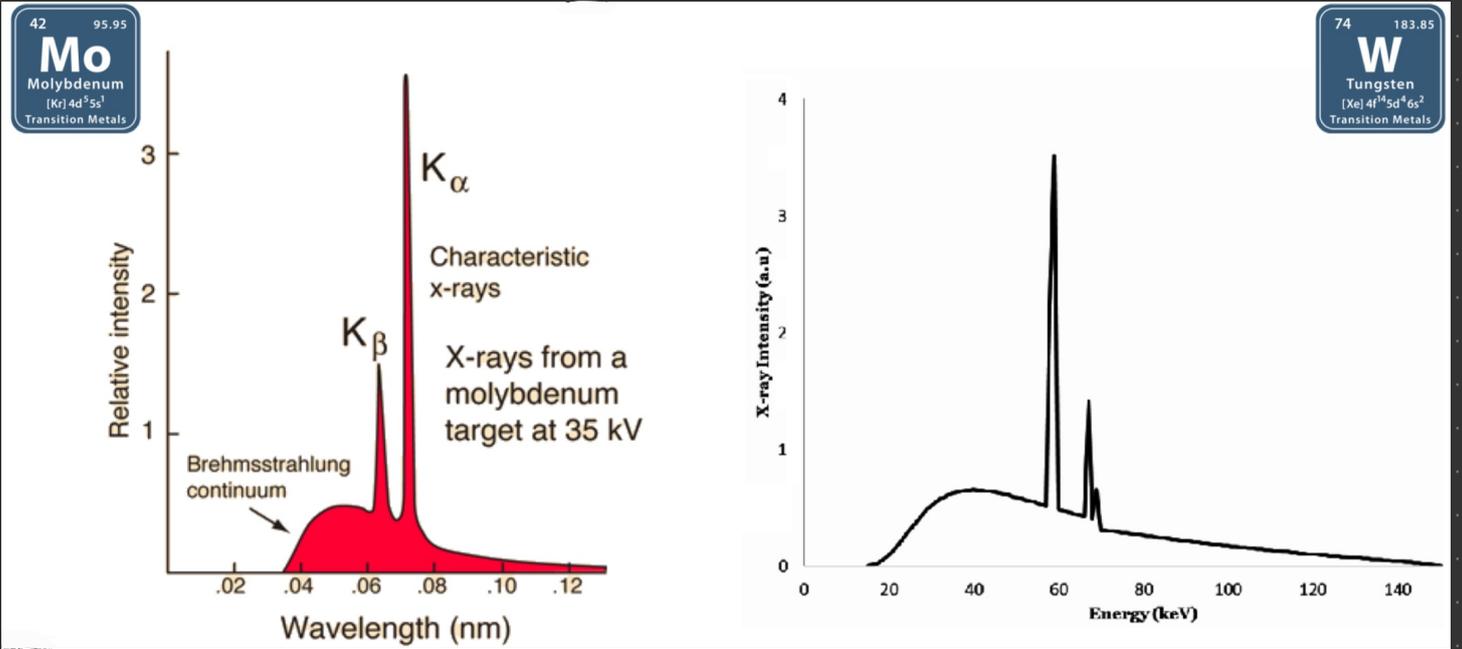
OPPORTUNO CHE IL MATERIALE SIA UN METALLO IN MODO CHE SIA CONDUTTIVO E POSSA DISPENDERE LA CARICA A SEGUITO DEL BOMBARDAMENTO.



BOMBARDARE CON PARTICELLE UN ATOMO HA IL POSSIBILE DI SCALZARE ELETTRONI DA SHELL COMPLETAMENTE OCCUPATE INTERNE DELL'ATOMO. NEL TUBO DI RÖNTGEN TIPICAMENTE SI USANO e^- , CHE INTERAGISCONO CON UN e^- INTERNO, LO SCALZA CONFERENDOGLI UN'ENERGIA PIÙ GRANDE DELL'ENERGIA DI LEGAME. A QUESTO PUNTO SI LIBERA UNO STATO VACANTE CHE VIENE OCCUPATO DA UNA SHELL ESTERNA, CHE RILASSANDOSI, EMETTE RADIAZIONE EM CHE SONO RAGGI X CARATTERISTICI (CARACTERISTICX PERCHÈ APPUNTO SONO CARATTERISTICI DEL METALLO CONSIDERATO).



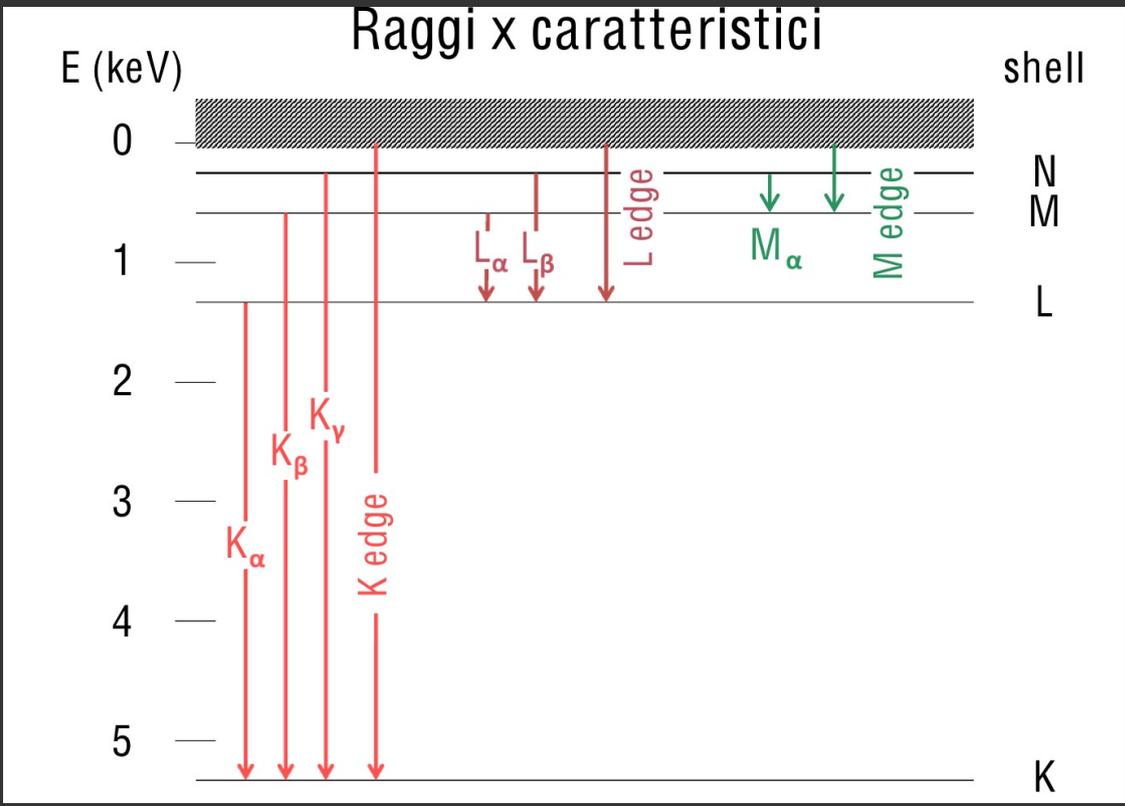
Lo SPETTRO DI LUNGHEZZA D'ONDA DEL γ USCENTE È



C'È UN FONDO DI BREMSSTRAHLUNG E DEI PICCHI CARATTERISTICI.

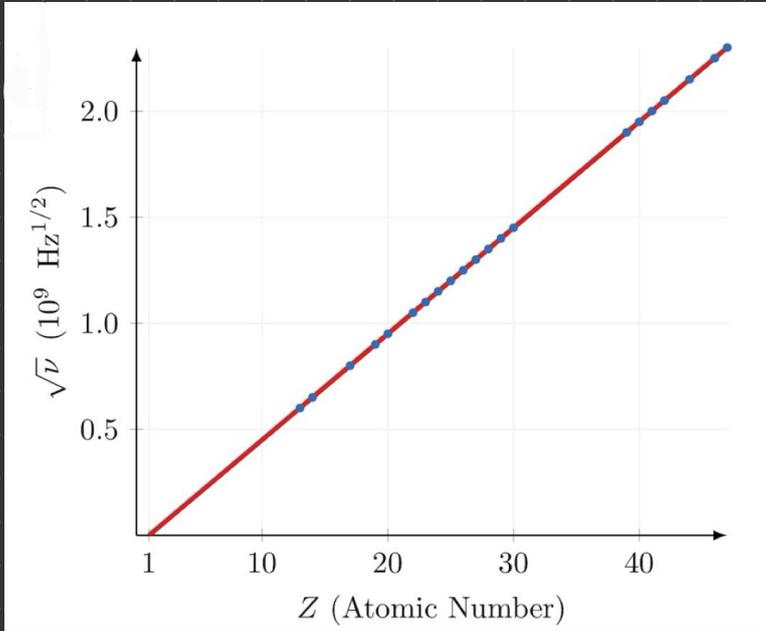
NOTA BREMSSTRAHLUNG HA UN $\lambda_{MIN} \Rightarrow E_{MAX}$ CHE È PROPRIO L'ENERGIA DEL PROIETTILE.

I PICCHI CORRISPONDONO A SPECIFICI SALTII (VEDI UN PO' MEGLIO LA PARTE DI LAB)



LETTERA K, L, M MI DICE LA SHELL DI
 ARDUO. α, β, γ MI DICONO QUANTE SHELL HO
 SALTATO.

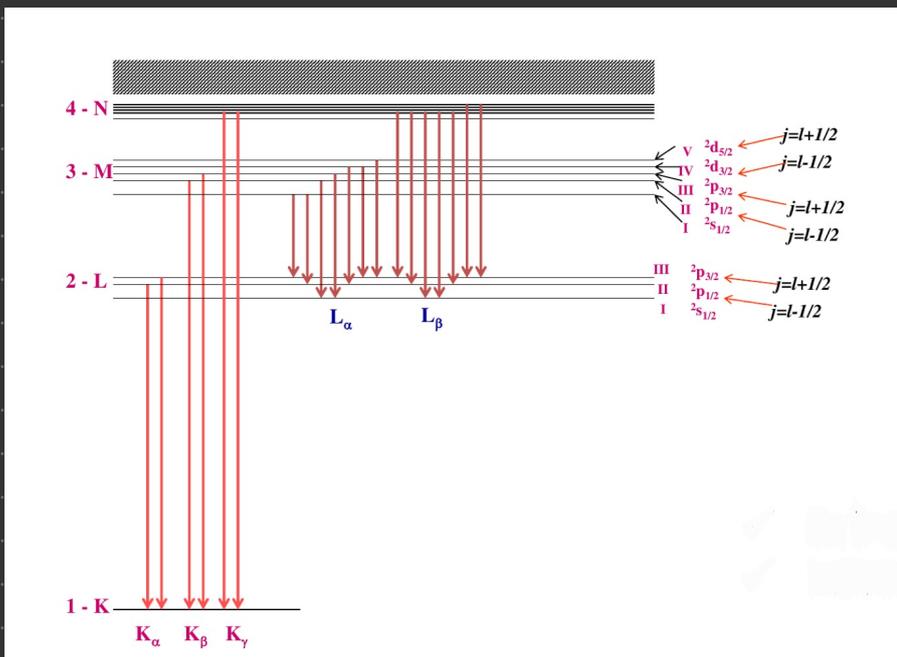
LA LEGGE DI MOSELEY MI DA UNA
 RELAZIONE TRA Z E L'ENERGIA DI EMISSIONE
 DEI VARI METALLI (OSSIA $\sqrt{\nu}$).



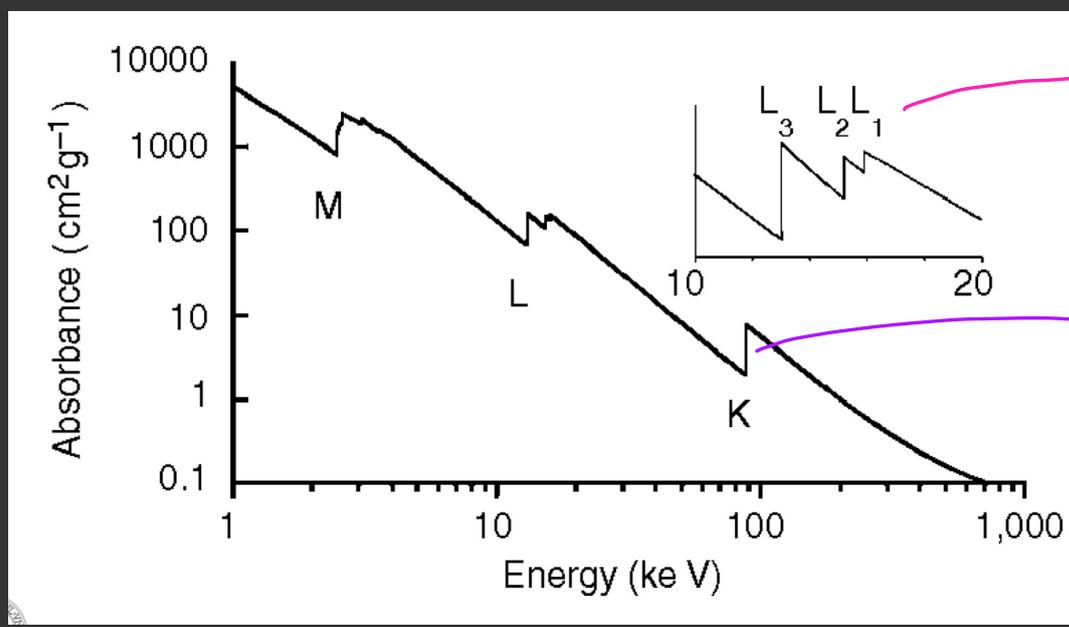
SÌ VEDE ANCORA
 CHE $E \propto Z^2$.

DATABASE PER LA CARATTERIZZAZIONE DI
 TUTTI GLI ELEMENTI \rightarrow NIST

SE SI INTRODUCONO LE SUB-SHELL E L'INTERAZIONE
 SPIN-ORBITA SI VEDE LA STRUTTURA FINE
 DELLE TRANSIZIONI (POI NON LO FACCIAMO)

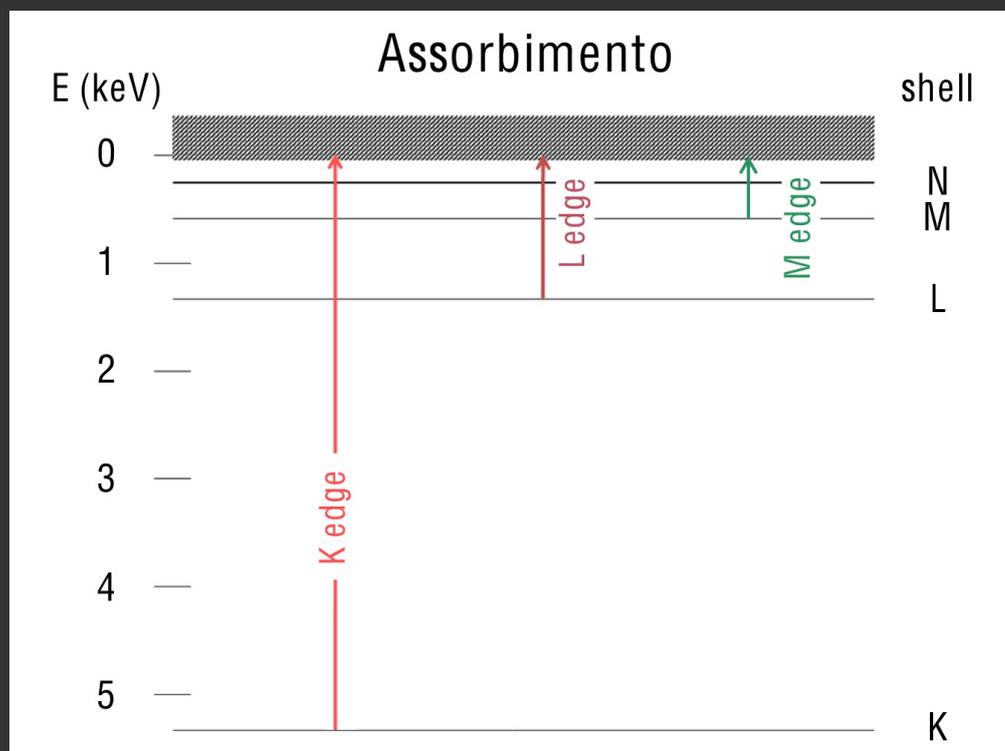


ORA, CONSIDERA CHE SI POSSONO PRODURRE RAGGI X CARATTERISTICI NON SOLO BOMBARDANDO CON e^- , MA POSSO USARE ANCHE RAGGI X E HO UNA CERTA PROBABILITÀ DI ASSORBIMENTO DETERMINATA DAI VARI TIPI DI SCATTERING (ELASTICO, ANELASTICO, RAY LEIGH, COMPTON, ETC.) E UNO DEI PIÙ IMPORTANTI È LA IONIZZAZIONE. IL FOTONE X INTERAGISCE CON LA MATERIA E SCALZA L' e^- NELLA SHELL K , MA QUESTO ACCADE SOLO SE L'ENERGIA DEL γ_x È PARI ALL'ENERGIA DI LEGAME DELLA SHELL K , PER QUESTO C'È UNA SOGLIA DI ENERGIA PER LA QUALE LA PROBABILITÀ DI ASSORBIRE FOTON, PER QUESTO TIPO DI INTERAZIONE HA UN SALTO, CHIAMATO SPICCOLO DI ASSORBIMENTO.

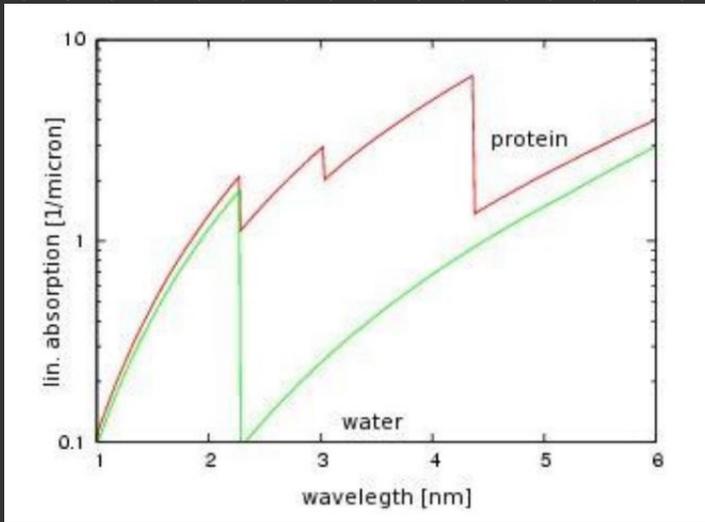


1 3 GRADINI RIFLETTONO LA STRUTTURA IN SUB-SHELL

SALTI // SUPERAMENTO ENERGIA CRITICA CHE CONSENTE DI IONIZZARE e^- NELLA SHELL K



CASO PARTICOLARE : FINESTRA DELL'ACQUA



FINESTRA ENERGETICA IN CUI SE RACCIAMO SPETTROSCOPA A RAGGI X ABBIAMO UN FORTE CONTRASTO TRA L'ASSORBIMENTO DI RAGGI X DALL' H_2O E DALLE PROTEINE.

IL CONTRASTO LO VEDIAMO PER ALCUNI INTERVALLI DI λ E NON PER ALTRI.

REGOLE DI HUND

ORA AFFRONTIAMO IL PROBLEMA DI DETERMINARE LO STATO FONDAMENTALE DEGLI E IN UN ATOMO MULTIELETTRONICO. PER FARLO SEGUIREMO UNA CERTA PROCEDURA.

REGOLA 0: DOBBIAMO SEGUIRE L'ORDINE DI RIEMPIIMENTO DI SHELL E SUB-SHELL

5s	5p	5d	5f	5g
4s	4p	4d	4f	
3s	3p	3d		
2s	2p			
1s				

MA UNA VOLTA CHE METTO GLI E SECONDO L'ORDINE DI RIEMPIIMENTO SUBENTRANO UNA MOLTEPLICITÀ DI STATI POSSIBILI CARATTERIZZATI DA DIVERSI NUMERI QUANTICI L E S DI MOMENTO ANGOLARE ORBITALE E DI SPIN TOTALE, LEGATI CHIARAMENTE AI SINGOLI MOMENTI ANGOLARI.

$$L \leftrightarrow l_1, l_2, l_3 \quad S \leftrightarrow s_1, s_2, s_3$$

E CONOSCO BENE COME SI COMpongONO I MOMENTI ANGOLARI.

QUINDI IDENTIFICATA UNA CONFIGURAZIONE (CORE + E DI VALENZA) HO ANCORA UNA MOLTEPLICITÀ DI STATI TRA CUI SCEGLIERE. CI VENGONO IN SOCCORSO LE **REGOLE DI HUND**.

ATTENZIONE CHE NON SONO LEGGI FISICHE MA NORME FENOLOGICAMENTE OSSERVATE CHE CI DANNO UN'INDICAZIONE DEGLI STATI OCCUPATI PIÙ STABILI, MA PROPRIO PERCHÈ NON SONO LEGGI DELLE VOLTE VENGONO IGNORATE.

DEVO GUARDARE LO SPIN E DEVO FARE UN RAGIONAMENTO ANALOGO A QUELLO FATTO PER STATI PARA- E ORTO- È UNA SORTA DI GENERALIZZAZIONE PER N E LA NOZIONE DI PARA- E ORTO. RICORDA ORTO-He PIÙ STABILE DI PARA-He, E LO STATO ORTO- HA LO STATO DI TRIPLETTO DI SPIN QUINDI UNA MOLTEPLICITÀ MAGGIORE RISPETTO LO STATO PARA.

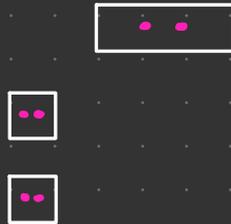
QUINDI QUELLO CHE DEVO FARE È CERCARE
MI MASSIMIZZARE LA MOLTEPLICITÀ DI SPIN.

1° REGOLA : MAGGIOR MOLTEPLICITÀ DI SPIN

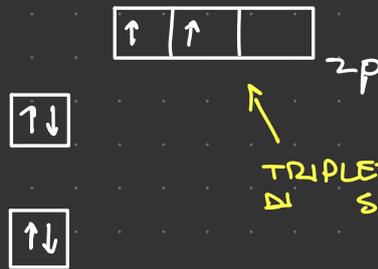
STATI CARATTERIZZATI DA MAGGIOR
VALORE DI S SONO PIÙ LEGATI.
(DEVO MASSIMIZZARE LA DEGENERAZIONE
DI SPIN).

ESEMPIO

REGOLA



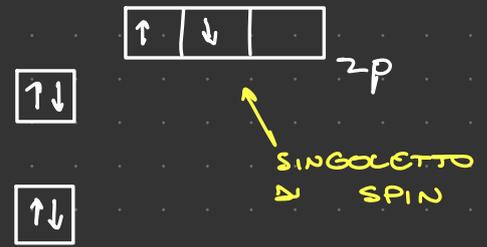
MA POSSO METTERLI IN DUE MODI



TRIPLETTO
DI SPIN

TIPO ORTO

$$g_s = 3$$



SINGOLETTO
DI SPIN

TIPO PARA

$$g_s = 1$$

SITUAZIONE A SINISTRA È PIÙ STABILE.

ORA, CHE HO SISTEMATO LO SPIN, CON UNA
REGOLA BASATA SOLO SULLA SIMMETRIA O
ANTI-SIMMETRIA DELLA PARTE SPINORIALE. PERÒ
POSSO DISPORRE GLI e^- IN MODO CHE
MI DIANO DIVERSI VALORI DI L .

2° REGOLA : MAGGIOR VALORE DI L

DEVO SCEGLIERE LA CONFIGURAZIONE
CON MAGGIOR VALORE DI L .

SE L È PIÙ GRANDE GLI ORBITALI TENDONO AD
ESSERE UN PO' PIÙ DIFFUSI E DELOCALIZZATI

È QUINDI HANNO UNA MINOR REPULSIONE ELETTROSTATICA.

ESEMPIO 2 e^- LI POSSO METTERE



(LA POSSIBILITÀ REGOLA)
L'HO TOLTA CON LA PRIMA

HO

$$M_L = -1$$

$$M_L = 0$$

$$\Rightarrow L = 1$$

$$L = 0$$

\Rightarrow SCELGO $L = 1$, QUINDI



NOTA L'ORDINE DI QUESTE REGOLE È IMPORTANTE PRECHE MI DA UNA GERARCHIA DELLE ENERGIE DOMINANTI.

A PARITÀ DI CONFIGURAZIONI C'È UN' ULTERIORE REGOLA

3^a REGOLA: ORDINE NORMALE / INVERTITO

SUB-SHELL OCCUPATA PER MENO (PIÙ) DELLA METÀ SCELGO J PIÙ PICCOLO (GRANDE).

IN CUI QUINDI ENTRA IN GIOCO L'INTERAZIONE SPIN-ORBITA.

A QUESTO PUNTO POSSIAMO RICOSTRUIRE LA TAVOLA PERIODICA SEGUENDO LE 3 REGOLE DI HUND E TROVARE TUTTI I TERMINI SPETTROSCOPICI.

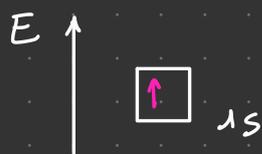
FAREMO SOLAMENTE I PRIMI 3/4 PERIODI.

NOTA PER ELEMENTI PESANTI LA VELOCITÀ DI ROTAZIONE DEGLI e^- DIVENTA $\sim c$, QUINDI RISULTA NECESSARIO INTRODURRE CORREZIONI RELATIVISTICHE (NON NECESSARIO).

H

IDROGENO , $Z = 1$

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA : $(1s)^1$



L'ELETTRONE HA $l_1 = 0$, $s_1 = 1/2$
QUINDI

$$L = 0 \quad S = 1/2 \quad \Rightarrow \quad J = 1/2$$

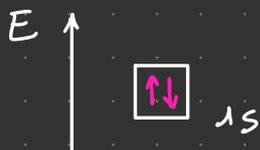
TERMIENE SPETTROSCOPICO :



He

ELIO , $Z = 2$

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA : $(1s)^2$



HO $l_1 = l_2 = 0$, $s_1 = 1/2$, $s_2 = -1/2$
QUINDI

$$L = 0 \quad S = 0 \quad \Rightarrow \quad J = 0$$

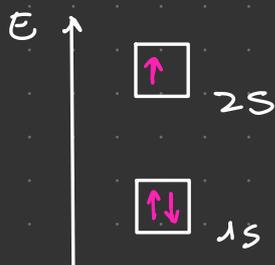
TERMIENE SPETTROSCOPICO :



Li

LITIO , $Z = 3$

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



HO $l_1 = l_2 = l_3 = 0 \Rightarrow L = 0$

$$s_1 = 1/2 , s_2 = -1/2 , s_3 = 1/2 \Rightarrow S = \underbrace{s_1 + s_2}_0 + s_3 = 1/2$$

NOTA IL SINGOLETTO NELLA SHELL COMPLETA "NON CONTRIBUISCE" NEL DETERMINARE S . QUESTO SUCCEDERA' SEMPRE E D'ORA IN POI IGNORIAMO LE SHELL COMPLETE.

$H_0 \quad J = 1/2$

TERMINE SPETTROSCOPICO : $^2S_{1/2}$

NOTA NON È CASUALE CHE LI ABBIAMO STESSO TERMINE SPETTROSCOPICO DI H. È UNA PERIODICITÀ CHE CI SARÀ IN TUTTA LA TAVOLA, LA VEDREMO DOPO.

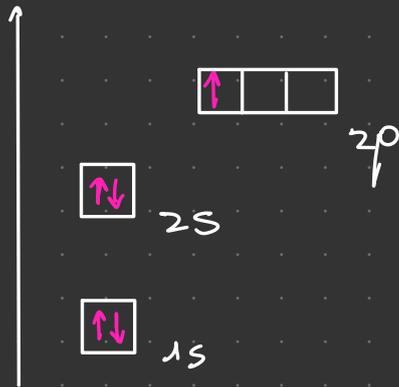
Be BERILIO , $Z = 4$



TERMINE SPETTROSCOPICO : 1S_0

NOTA ANCHE ORA SI HA LO STESSO TERMINE SPETTROSCOPICO DELL' He, MA ORA NON ABBIAMO UN GAS NOBILE PERCHÈ NELLA SECONDA SHELL DOBBIAMO RIEMPIRE ANCHE IL $2p$.

B Boro , $Z = 5$



$$L = 1 \quad S = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

TERMINE SPETTROSCOPICO : ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$

DOBBIAMO APPLICARE LA 3^o REGOLA DI HUND
OSSIA, DOBBIAMO SCEGLIERE TRA ORDINE
NORMALE O INVERTITO

\Rightarrow 2p RIEMPIUTO MENO DELLA METÀ

\Rightarrow SCEGLIAMO L'ORDINE NORMALE

\Rightarrow J PIÙ PICCOLO

\Rightarrow TERMINE SPETTROSCOPICO :



NOTA ${}^2P_{3/2}$ DESCRIVE UNA CONFIGURAZIONE
ECCITATA DELL'ATOMO DI BORO

OSS LE CONFIGURAZIONI $\uparrow \square \square$ $M_L = -1$ $\square \uparrow \square$ $M_L = 0$
 $\square \square \uparrow$ $M_L = 1$ SONO TUTTE TRA LORO
DEGENERI E HANNO TUTTE LO STESSO
TERMINE SPETTROSCOPICO ${}^2P_{1/2}$.

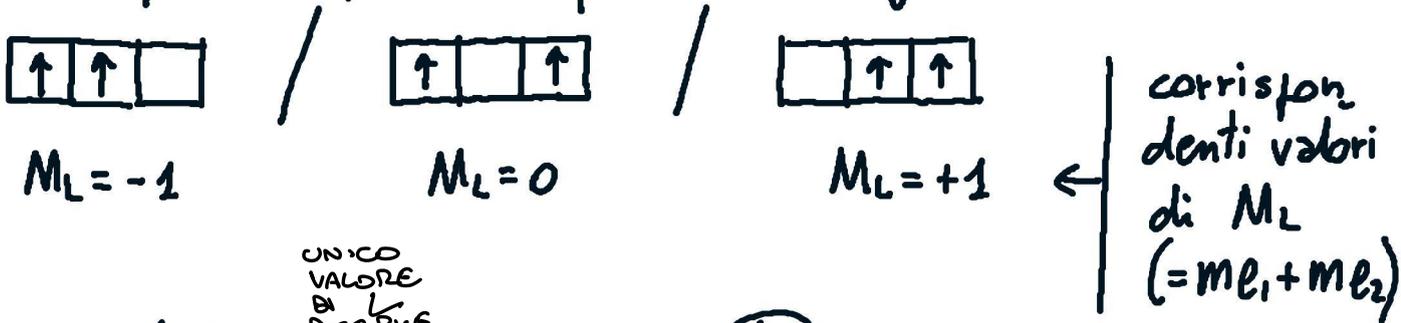
A QUESTO PUNTO SI RIPORTANO GLI APPUNTI
DEL PROFESSORE PER NON PERDERE TEMPO VISTO
CHE IL PROCEDIMENTO È RIPETITIVO.
ATTENZIONE ALLE ECCEZIONI!



C CARBONIO (Z=6)

config. elettronica: $[\text{He}](2s)^2(2p)^2$

- 1^a regola di Hund: consideriamo (per i 2 elettroni nella sub-shell + "esterna") il tripletto di spin ($S=1$); sono quindi possibili queste configurazioni:

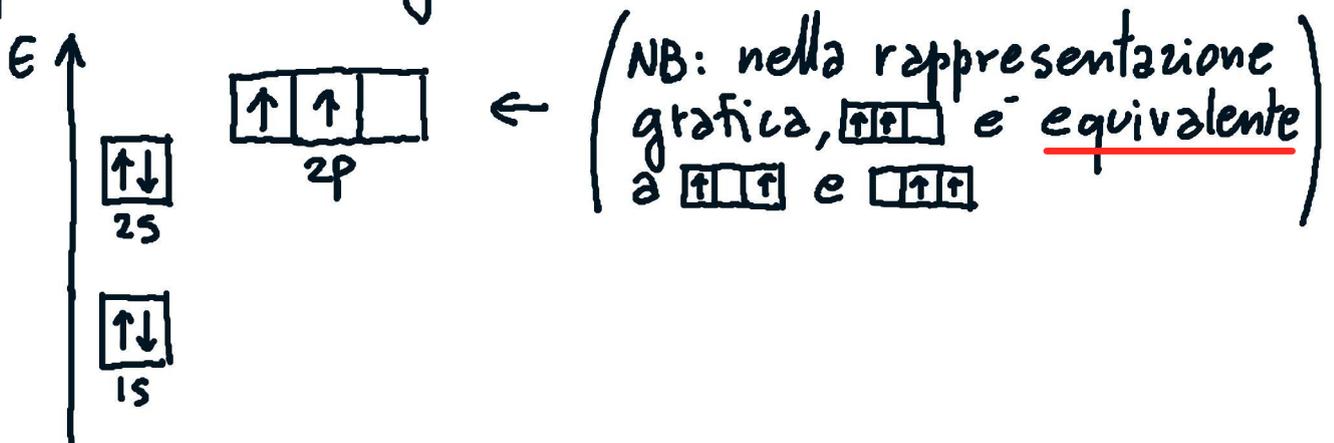


$$M_L = -1/0/+1 \Rightarrow L=1 \Rightarrow P \quad \left. \vphantom{M_L} \right\} J = 0/1/2$$

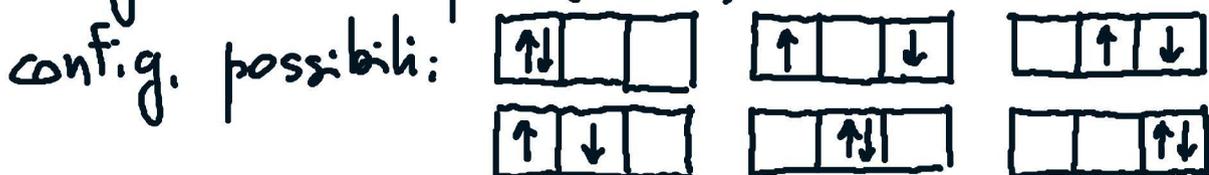
si è detto $S=1 \Rightarrow 2S+1=3$

3^a regola di Hund: scegliamo $J=0$ (ordine normale) quindi il termine spettroscopico è 3P_0
 ($^3P_1, ^3P_2$: configurazioni eccitate)

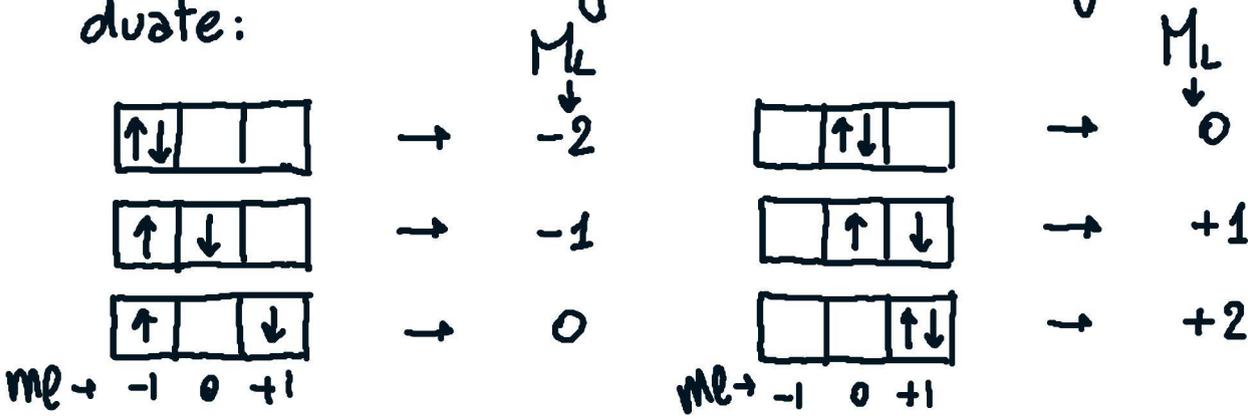
rappresentazione grafica:



NOTA torniamo alla 1^a regola di Hund, e consideriamo le configurazioni (eccitate) corrispondenti al singoletto di spin ($S=0$)



associamo M_L ad ognuna delle 6 configurazioni individuate:



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

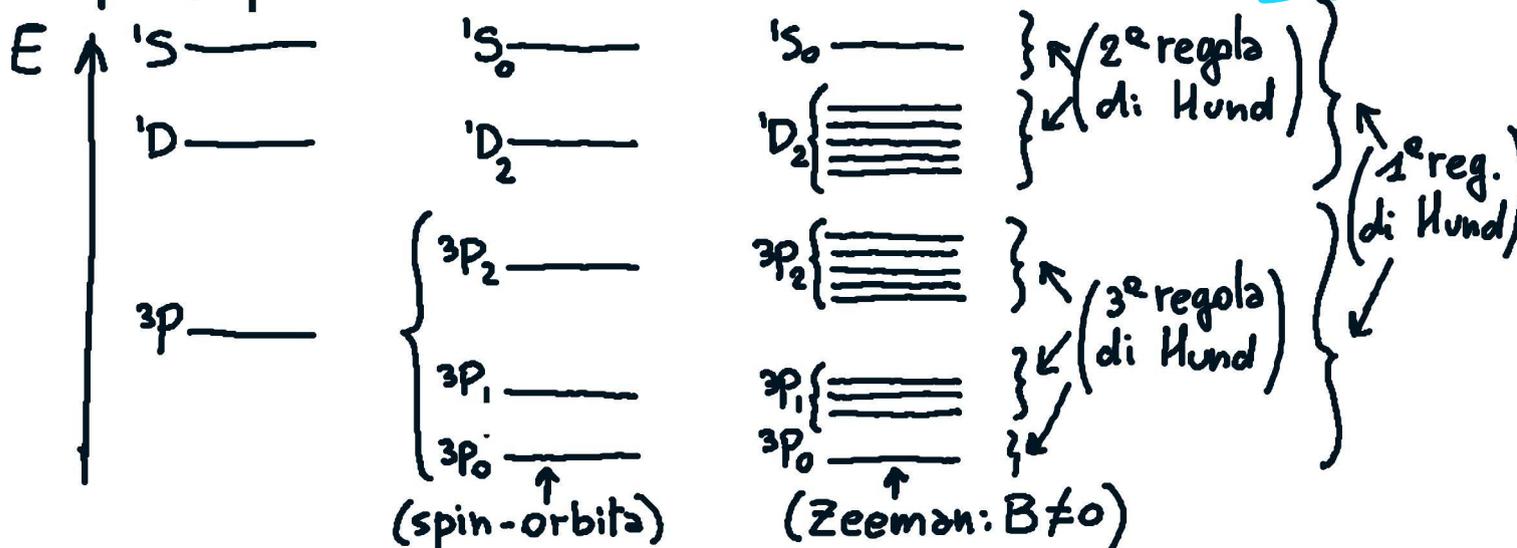
← valori di L compatibili con la serie di valori di M_L osservati

quindi:

- $L=0 \rightarrow S$
 $S=0 \rightarrow 2S+1=1$
 $\Rightarrow J=0 \Rightarrow {}^1S_0$
- $L=2 \rightarrow D$
 $S=0 \rightarrow 2S+1=1$
 $\Rightarrow J=2 \Rightarrow {}^1D_2$

2^a regola di Hund: la configurazione (eccitata) 1D_2 è più stabile della configurazione (eccitata) 1S_0

complessivamente, la rappresentazione grafica dei 3 stati atomici (e relativi termini spettroscopici) per il carbonio è: (INTRODUCIAMO POI SPIN-ORBITA E ZEEMAN)



[N] AZOTO ($Z=7$)

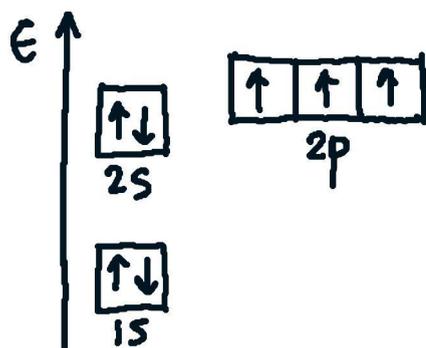
config. elettronica: $[\text{He}] (2s)^2 (2p)^3$

1^a regola di Hund: consideriamo $S = s_1 + s_2 + s_3 = \frac{3}{2}$

config: $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \Rightarrow M_L = 0 \Rightarrow L = 0$

$L=0, S=\frac{3}{2} \Rightarrow J=\frac{3}{2} \Rightarrow$ termine spettroscopico: ${}^4S_{3/2}$

rappresentazione grafica:



NB: ordine normale o invertito?
non e' necessario "invocare" la 3^a regola di Hund perché $L=0 \Rightarrow$ 1 solo valore di J

[O] OSSIGENO ($Z=8$)

config. elettronica: $[\text{He}] (2s)^2 (2p)^4$

1^a regola di Hund (compatibilmente con il principio di esclusione di Pauli): $S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1$

config. possibili:

$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow \rightarrow M_L = -1$; $\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow \rightarrow M_L = 0$; $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow \rightarrow M_L = +1$

valore di L compatibile con $M_L = -1, 0, +1$: $L=1$

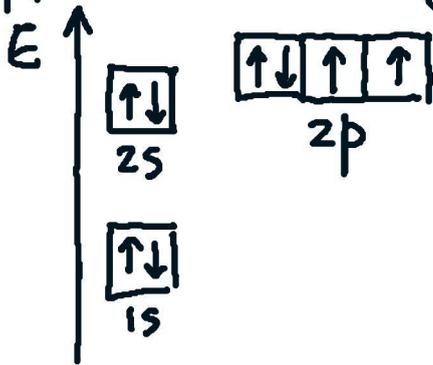
$L=1, S=1 \rightarrow J=0, 1, 2$

3^a regola di Hund (ordine invertito): scegliamo $J=2$

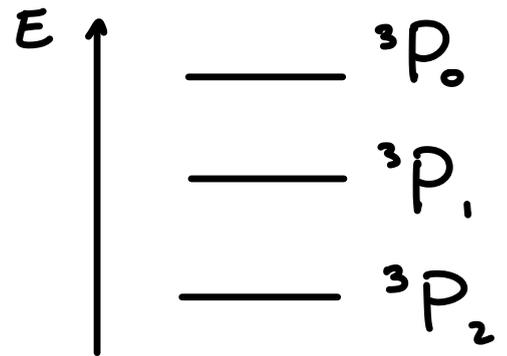
quindi: $L=1, S=1, J=2 \rightarrow$ termine spettr.: 3P_2

(stati eccitati: ${}^3P_1, {}^3P_0$)

rappresentazione grafica:



QUINDI ORA SI HA:



F FLUORO ($Z=9$)

config. elettronica: $[\text{He}] (2s)^2 (2p)^5$

1^a legge di Hund (+ Pauli): $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$

configs.: $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array} / \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} / \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$
 $M_L = -1$ $M_L = 0$ $M_L = +1$

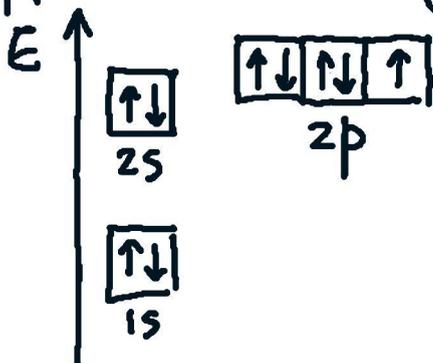
$M_L = -1, 0, +1 \Rightarrow L = 1$

$L = 1, S = \frac{1}{2} \Rightarrow J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$

3^a regola di Hund: $J = \frac{3}{2}$ (ordine invertito)

$L = 1, S = \frac{1}{2}, J = \frac{3}{2} \Rightarrow$ termine spett. : ${}^2P_{3/2}$

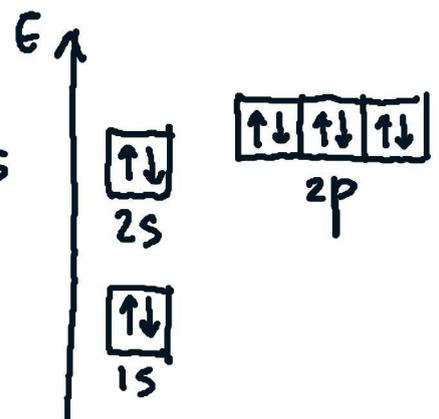
rappresentazione grafica:



Ne NEON ($Z=10$)

config. elettronica: $[\text{He}] (2s)^2 (2p)^6$

$L = 0, S = 0, J = 0 \Rightarrow {}^1S_0$
 (come per He)



Elementi del 3° periodo: si occupano progressivamente gli stati della shell M (3s, 3p) e i termini spettroscopici sono gli stessi di quelli dei corrispondenti elementi del 2° periodo:

elemento	Z	config. el.	termine spett.
Na SODIO (Z=11)		[Ne] (3s) ¹	² S _{1/2} (→ Li)
Mg MAGNESIO (Z=12)		[Ne] (3s) ²	¹ S ₀ (→ Be)
Al ALLUMINIO (Z=13)		[Ne] (3s) ² (3p) ¹	² P _{1/2} (→ B)
Si SILICIO (Z=14)		[Ne] (3s) ² (3p) ²	³ P ₀ (→ C)
P FOSFORO (Z=15)		[Ne] (3s) ² (3p) ³	⁴ S _{3/2} (→ N)
S ZOLFO (Z=16)		[Ne] (3s) ² (3p) ⁴	³ P ₂ (→ O)
Cl CLORO (Z=17)		[Ne] (3s) ² (3p) ⁵	² P _{3/2} (→ F)
Ar ARGON (Z=18)		[Ne] (3s) ² (3p) ⁶	¹ S ₀ (→ Ne)

Elementi del 4° periodo

• blocco s: 2 elementi, orbitale 4s:

K POTASSIO (Z=19)	[Ar] (4s) ¹	² S _{1/2} (→ Li, Ne)
Ca CALCIO (Z=20)	[Ar] (4s) ²	¹ S ₀ (→ Be, Mg)

• blocco d: 10 elementi, orbitale 3d (metalli di transizione):

Sc SCANDIO (Z=21)

config. elettronica: [Ar] (4s)² (3d)¹

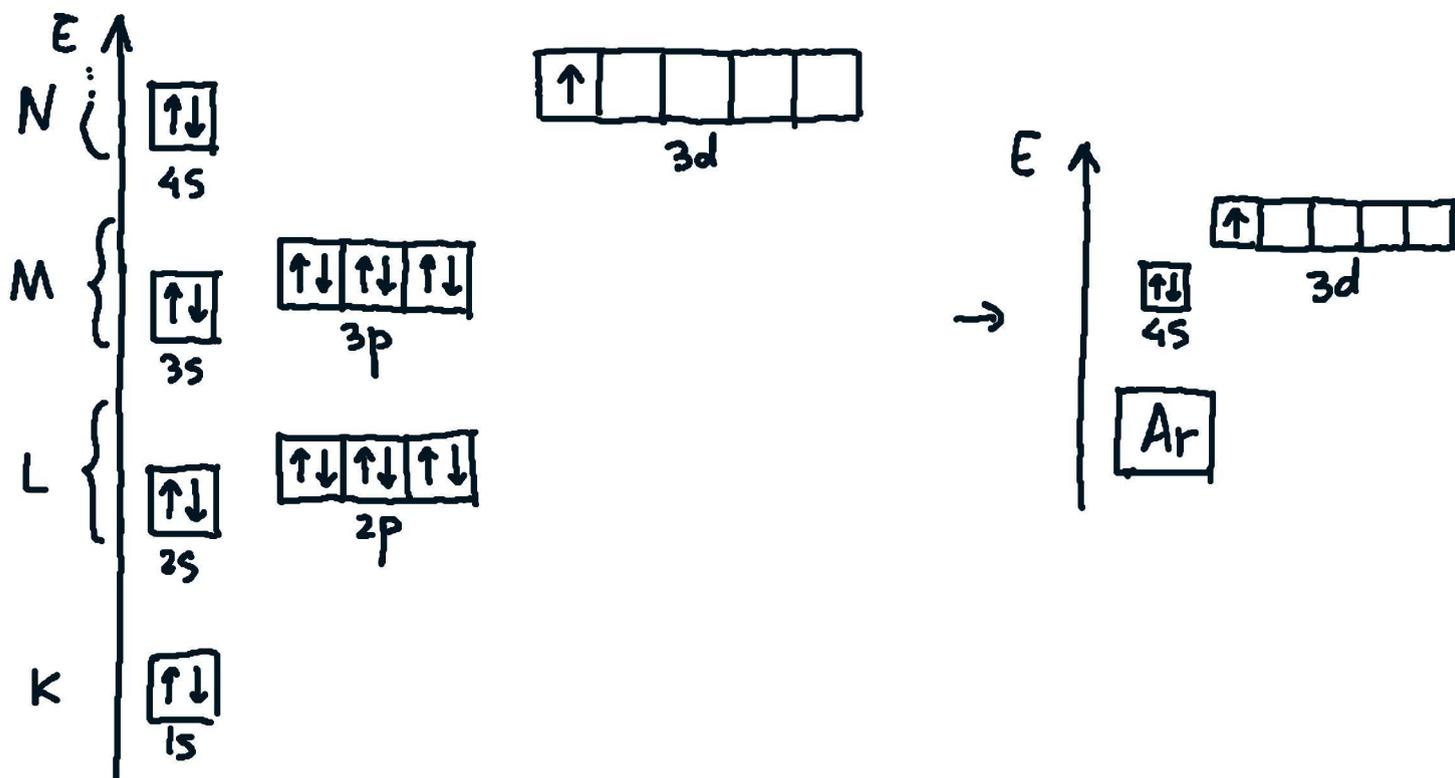
config. ultima sub-shell:

↑				
---	--	--	--	--

NON È UN GAS NOBILE!
(SHELL NON ANCORA PIENA)

$L = \ell = 2$, $S = s = \frac{1}{2}$ → $J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ → $J = \frac{3}{2}$ (ordine normale)

$L=2, S=\frac{1}{2}, J=\frac{3}{2} \rightarrow$ termine spettroscopico: ${}^2D_{3/2}$
 rappresentazione grafica



[Ti] TITANIO ($Z=22$)

config. elettronica: $[Ar] (4s)^2 (3d)^2$

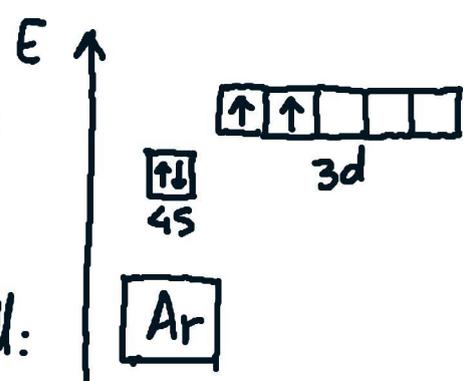
1^a regola di Hund: $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$

possibili configurazioni nella sub-shell:



$m_l \rightarrow -2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$

$-2 \quad -1 \quad 0 \quad +1 \quad +2$



10 valori possibili di M_L :

$$M_L = \underbrace{-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3}_{L=3}, \underbrace{-1, 0, +1}_{L=1}$$

valori di L compatibili con questi valori di M_L :

$$L = 1, 3$$

2^a regola di Hund: scegliamo $L=3$

quindi: $L=3, S=1 \rightarrow J=2, 3, 4$

3^a regola di Hund: scegliamo $J=2$ (ordine norm.)

quindi: $L=3, S=1, J=2 \rightarrow$

\rightarrow termine spettroscopico: 3F_2

- esempio integrativo: come si rimuove la degenerazione tra ${}^3F_2, {}^3F_3$ e 3F_4 per effetto della interazione spin-orbita:

$$\Delta E_{so} \propto \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

stato 3F_2 ($g = 2J+1 = 5$ stati):

$$\Delta E_{so} \propto \frac{\hbar^2}{2} [2 \cdot 3 - 3 \cdot 4 - 1 \cdot 2] = \frac{\hbar^2}{2} [6 - 12 - 2] = -4 \hbar^2$$

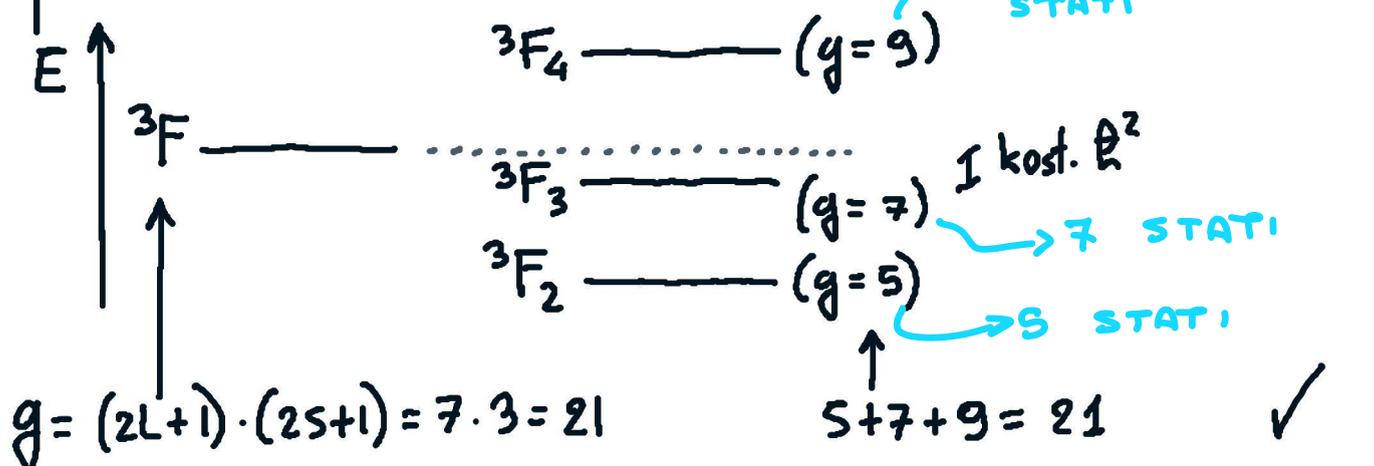
stato 3F_3 ($g = 2J+1 = 7$ stati)

$$\Delta E_{so} \propto \frac{\hbar^2}{2} [3 \cdot 4 - 3 \cdot 4 - 1 \cdot 2] = -\hbar^2$$

stato 3F_4 ($g = 2J+1 = 9$ stati):

$$\Delta E_{so} \propto \frac{\hbar^2}{2} [4 \cdot 5 - 3 \cdot 4 - 1 \cdot 2] = \frac{\hbar^2}{2} [20 - 12 - 2] = +3 \hbar^2$$

quindi:



• esempio integrativo: consideriamo la configurazione eccitata con $L=1$:

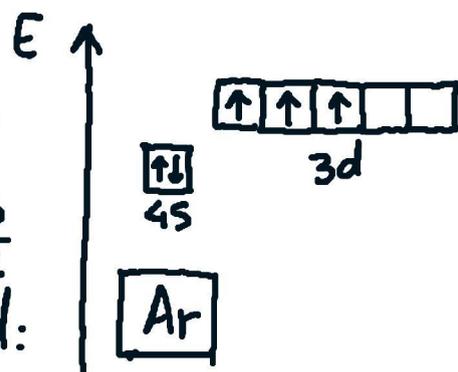
$L=1, S=1 \rightarrow J=0, 1, 2 \rightarrow$ 3^a regola di Hund: $J=0$
 termine spettroscopico: 3P_0 (+ eccitati: ${}^3P_1, {}^3P_2$)

☑ VANADIO ($Z=23$)

config. elettronica: $[Ar] (4s)^2 (3d)^3$

1^a regola di Hund: $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$

possibili configurazioni nella sub-shell:



10 valori possibili di M_L :

$$M_L = \underbrace{-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3}_{L=3}, \underbrace{-1, 0, +1}_{L=1}$$

valori di L compatibili con questi valori di M_L :

$$L = 1, 3$$

2^a regola di Hund: scegliamo $L=3$

$$\text{quindi: } L=3, S=\frac{3}{2} \rightarrow J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$$

3^a regola di Hund: scegliamo $J=\frac{3}{2}$ (ordine norm.)

$$\text{quindi: } L=3, S=\frac{3}{2}, J=\frac{3}{2} \rightarrow$$

→ termine spettroscopico: ${}^4F_{3/2}$

(COME PRIMA)

- esempio integrativo: come si rimuove la degenerazione tra ${}^3F_{3/2}$, ${}^3F_{5/2}$, ${}^3F_{7/2}$ e ${}^3F_{9/2}$ per effetto della interazione spin-orbita:

$$\Delta E_{so} \propto \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

stato ${}^3F_{3/2}$ ($g = 2J+1 = 4$ stati):

$$\Delta E_{so} \propto \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} - 3 \cdot 4 - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \right] = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{15}{4} - 12 - \frac{15}{4} \right] = -6 \hbar^2$$

stato ${}^3F_{5/2}$ ($g = 2J+1 = 6$ stati)

$$\Delta E_{so} \propto \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} - 3 \cdot 4 - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \right] = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{35}{4} - 12 - \frac{15}{4} \right] = -\frac{7}{2} \hbar^2$$

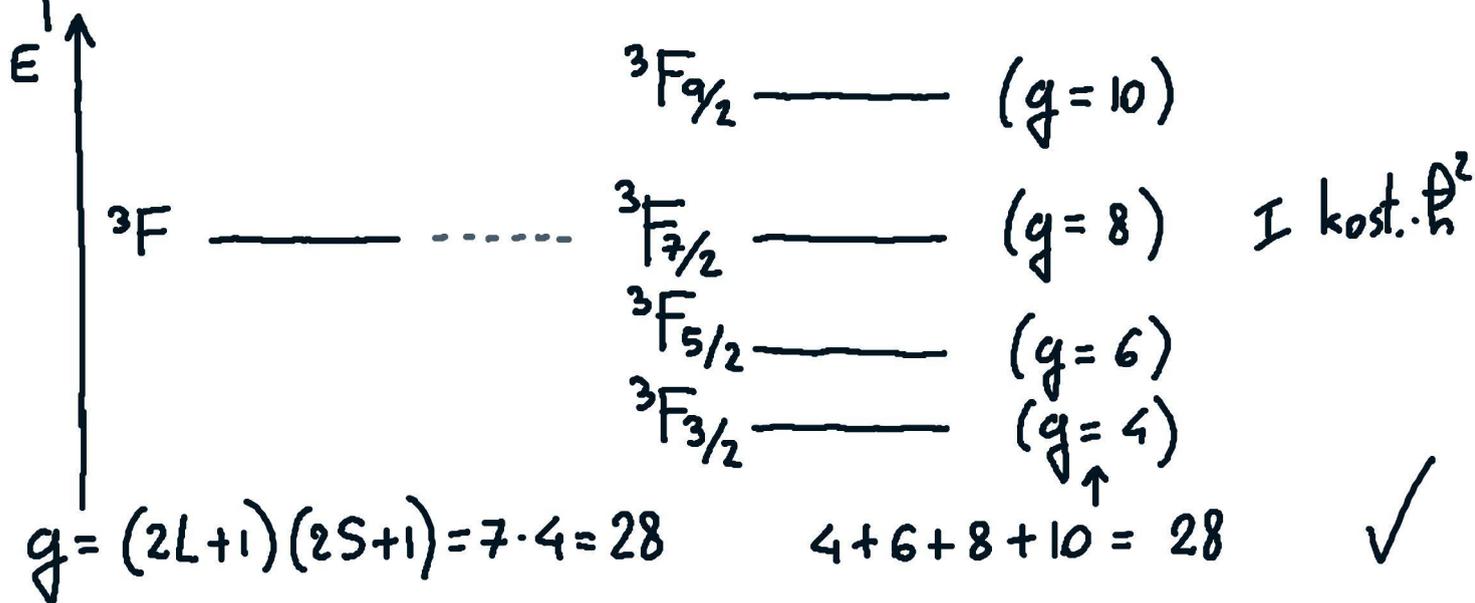
stato ${}^3F_{7/2}$ ($g = 2J+1 = 8$ stati)

$$\Delta E_{so} \propto \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{7}{2} \cdot \frac{9}{2} - 3 \cdot 4 - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \right] = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{63}{4} - 12 - \frac{15}{4} \right] = 0$$

stato ${}^3F_{9/2}$ ($g = 2J+1 = 10$ stati)

$$\Delta E_{so} \propto \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{9}{2} \cdot \frac{11}{2} - 3 \cdot 4 - \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \right] = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{99}{4} - 12 - \frac{15}{4} \right] = +\frac{9}{2} \hbar^2$$

quindi:

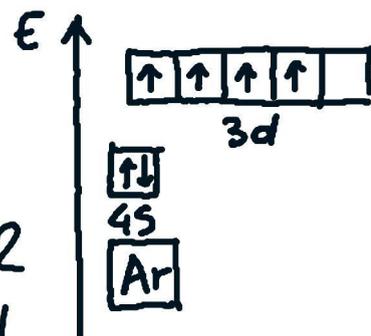


Cr CROMO ($Z = 24$)

config. elettronica: $[Ar] (4s)^2 (3d)^4$

1^a regola di Hund: $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 2$

possibili configurazioni nella sub-shell:



$M_L = -2, -1, 0, +1, +2 \rightarrow L = 2$

$L = 2, S = 2 \rightarrow J = 0, 1, 2, 3, 4$

3^a regola di Hund: $J = 0$ (ordine norm.)

$L = 2, S = 2, J = 0 \rightarrow$ termine spettroscopico:

5D_0

sperimentalmente, si osserva questo termine spettroscopico?

NO!

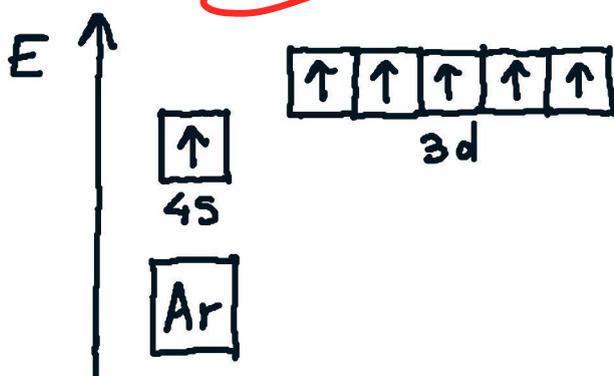
Da misure sperimentali di spettroscopia atomica, risulta che il termine spettroscopico del cromo nello stato fondamentale non è 5D_4 , bensì 7S_3 .
Perché?

La configurazione fondamentale del cromo costituisce un'eccezione alle regole precedentemente citate.

La "gerarchia energetica" precedentemente citata:

- 1) identificare la configurazione elettronica fondamentale, secondo le regole di riempimento degli orbitali
3. i] **MAGGIORE MOLTEPLICITÀ DI SPIN** (1° di Hund)

... viene "sovvertita": il sistema si stabilizza maggiormente dal punto di vista energetico massimizzando la molteplicità di spin a "dispetto" del 1° criterio:



← un elettrone viene "promosso" da 4s a 3d, in modo da realizzare uno stato con $S=3$

↑ la configurazione $[Ar](4s)^1(3d)^5$ è più stabile rispetto alla configurazione $[Ar](4s)^2(3d)^4$!
determiniamone il termine spettroscopico:

$$M_L=0 \rightarrow L=0; S=3 \rightarrow J=3 \rightarrow \underline{\underline{^7S_3}}$$

NB: il cromo ha forti proprietà magnetiche

↳ DOVUTO A TUTTI QUEGLI SPIN ALLINEATI

Mn MANGANESE (Z=25)

config. elettronica: [Ar] (4s)² (3d)⁵

(NB: l'elettrone addizionale va ad occupare l'orbitale 4s)

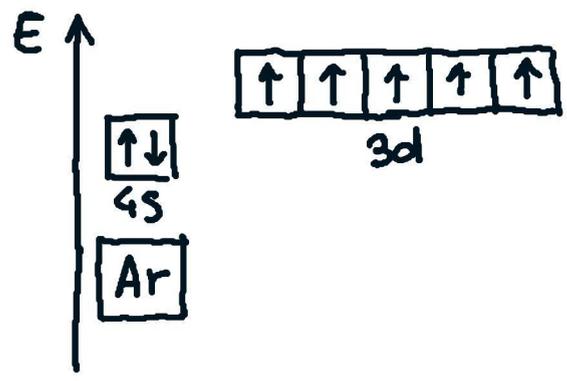
1^a regola di Hund: $S = 5 \cdot \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$

possibili configurazioni della sub shell (1 sola):



L = 0, S = $\frac{5}{2}$ → J = $\frac{5}{2}$ → termine spett. : ⁶S_{5/2}

rapp. grafica:



Fe FERRO (Z=26)

config. elettronica: [Ar] (4s)² (3d)⁶

1^a regola di Hund (+Pauli): $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 2$

possibili configurazioni della sub-shell:

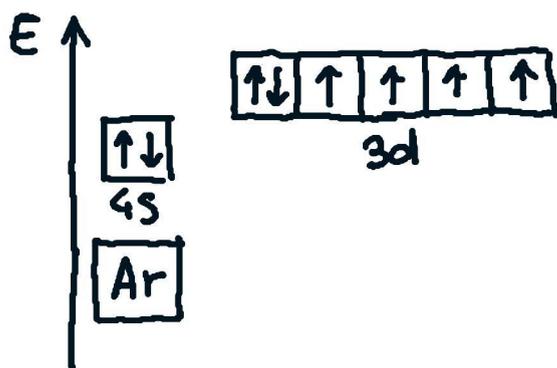


M_L = -2, -1, 0, +1, +2 → L = 2

$L=2, S=2 \rightarrow J=0,1,2,3,4 \rightarrow 3^{\text{a}} \text{ regola di H.: } J=4$
(ordine invertito)

$L=2, S=2, J=4 \rightarrow \text{termine spettroscopico: } ^5D_4$

rapp. grafica:

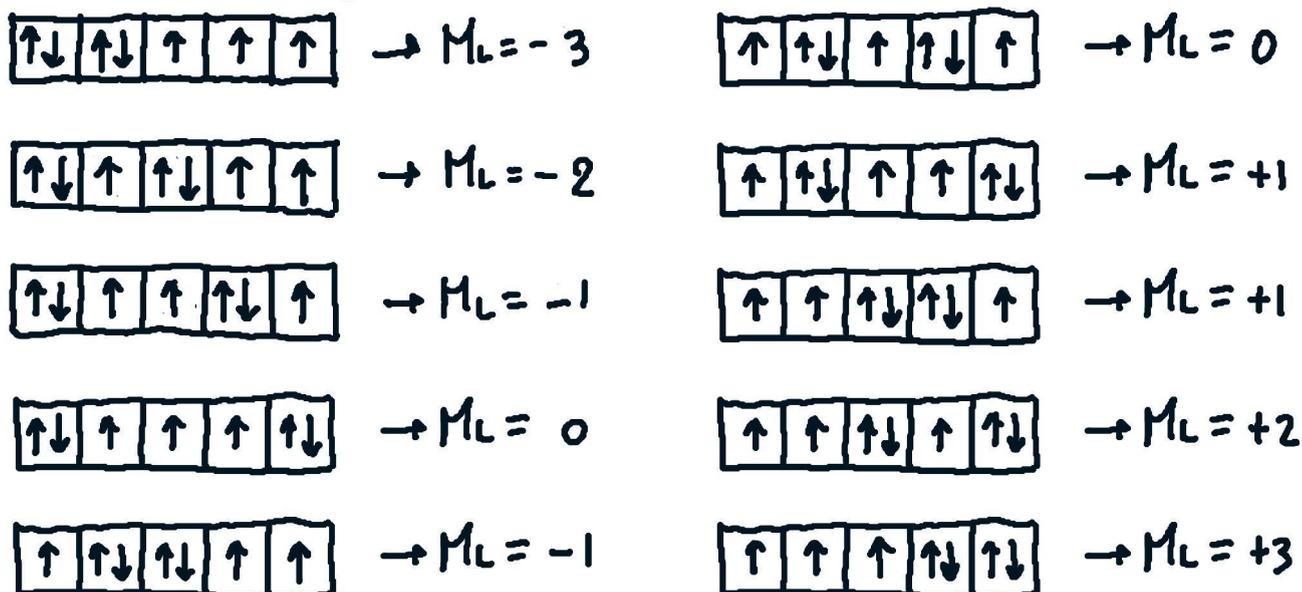


Co COBALTO ($Z=27$)

config. elettronica: $[Ar] (4s)^2 (3d)^7$

1^a regola di H. (+Pauli): $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$

possibili configurazioni della sub-shell:



$M_L = \underbrace{-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3}_{L=3}, \underbrace{-1, 0, +1}_{L=1}$

2^a regola di Hund: $L=3$

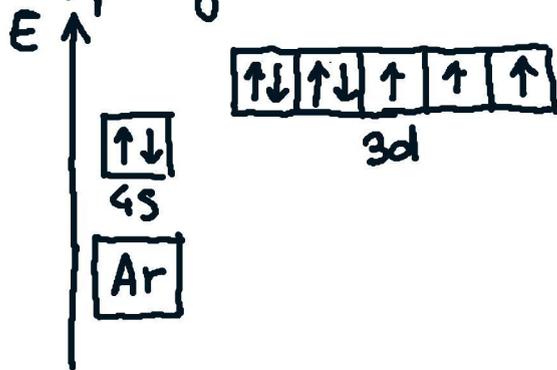
$L=3, S = \frac{3}{2} \rightarrow J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2} \rightarrow J = \frac{9}{2}$

(3^a regola di Hund)

... →

$L=3, S=\frac{3}{2}, J=\frac{9}{2} \rightarrow$ termine spettro.: ${}^4F_{\frac{9}{2}}$

rapp. grafica:

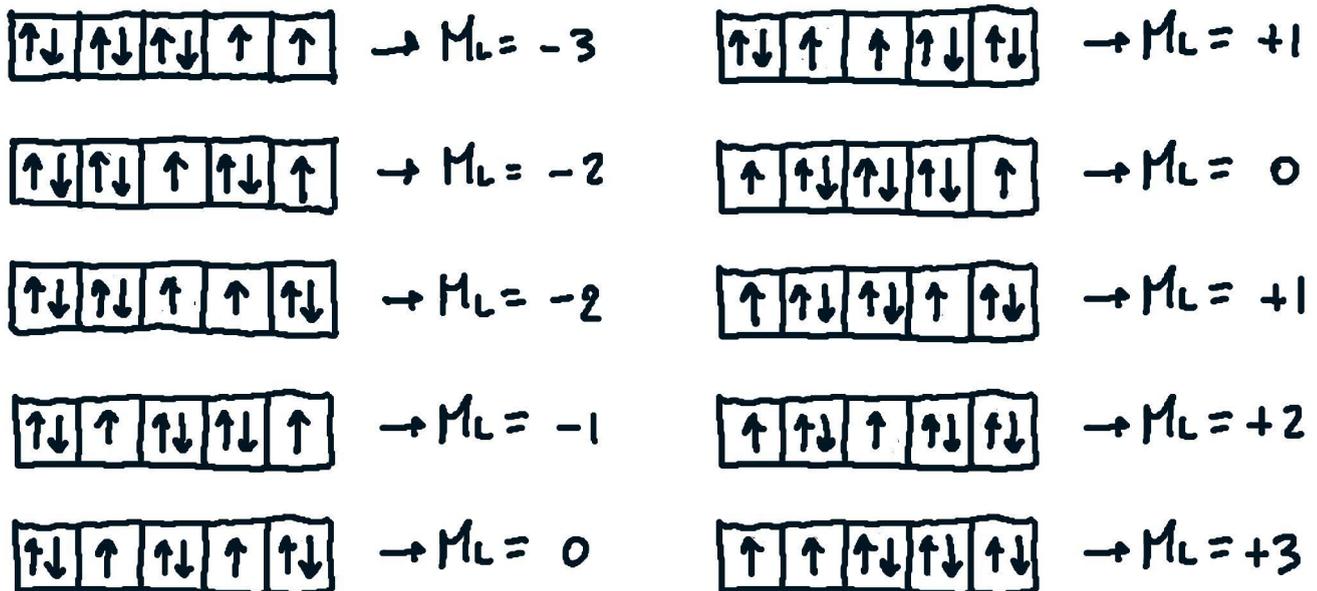


Ni NICKEL ($Z=28$)

config. elettronica: $[Ar](4s)^2(3d)^8$

1^a reg. di H. (+Pauli): $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$

possibili configurazioni della sub-shell:



$M_L = \underbrace{-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3}_{L=3}, \underbrace{-1, 0, +1}_{L=1}$

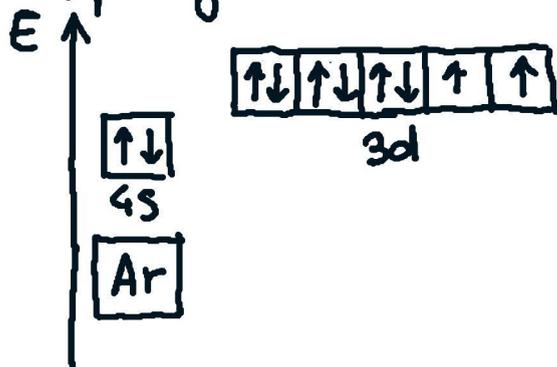
2^a regola di Hund: $L=3$

$L=3, S=1 \rightarrow J=2, 3, 4 \rightarrow J=4$ (3^a regola di Hund)
ordine invertito

$L=3, S=1, J=4$

termine spettroscopico: 3F_4

rappr. grafica:



$$L=2$$

$$S=1/2$$

$$J=2+1/2=5/2$$

Cu RAME ($Z=29$)

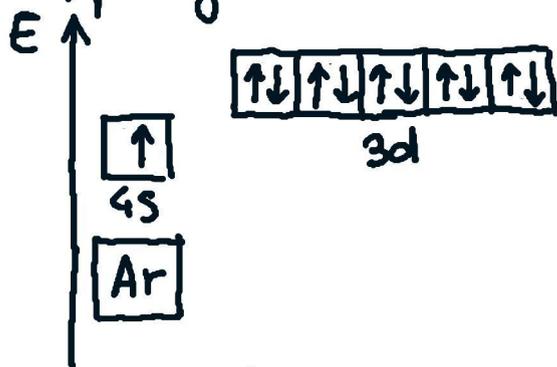
se si presuppone la configurazione elettronica $[Ar](4s)^2(3d)^9$, si ottiene [...] il termine spettroscopico $^2D_{5/2}$, che NON è quello osservato sperimentalmente → NUOVA ECCEZIONE nell'ordine di riempimento delle sub-shell!

configurazione elettronica: $[Ar](4s)^1(3d)^{10}$
(maggior "guadagno energetico" nel completamento della sub-shell 3d)

$$L=0, S=1/2 \rightarrow J=1/2 \rightarrow$$

termine spettroscopico: $^2S_{1/2}$

rappr. grafica:



(COMPATIBILE con quanto osservato sperimentalmente)

nota: l'elettrone in (4s) è facilmente ionizzabile dallo atomo di rame ⇒ Cu: metallo NOBILE (con Ag e Au, dello stesso gruppo chimico): alta conducibilità elettrica

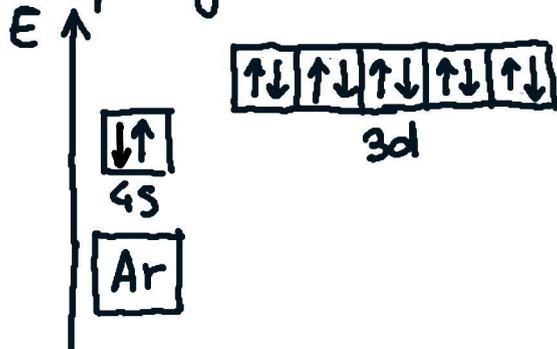
Zn ZINCO ($Z=30$)

config. elettronica: $[Ar] (4s)^2 (3d)^{10}$

tutte le sub-shell sono complete $\rightarrow L=0, S=0, J=0$

termine spettroscopico: 1S_0

rapp. grafica:



nota: lo zinco ha deboli proprietà magnetiche

A seguire, riempimento del blocco p del 4° periodo:

<u>elemento</u>	<u>Z</u>	<u>config el.</u>	<u>termine spett.</u>
Ga GALLIO ($Z=31$)		$[Ar] (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^1$	$^2S_{1/2}$ ($\rightarrow B, Al$)
Ge GERMANIO ($Z=32$)		$[Ar] (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^2$	1S_0 ($\rightarrow C, Si$)
As ARSENICO ($Z=33$)		$[Ar] (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^3$	$^2P_{1/2}$ ($\rightarrow N, P$)
Se SELENIO ($Z=34$)		$[Ar] (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^4$	3P_0 ($\rightarrow O, S$)
Br BROMO ($Z=35$)		$[Ar] (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^5$	$^4S_{3/2}$ ($\rightarrow F, Cl$)
Kr KRIPTON ($Z=36$)		$[Ar] (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^6$	3P_2 ($\rightarrow Ne, Ar$)

5° periodo: analogamente, si ripresentano analoghe configurazioni elettroniche (e relativi termini spettroscopici) con il progressivo riempimento delle sub-shell $5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$

6° e 7° periodo: entrano in gioco i blocchi f (terre rare), che non trattiamo