

Dalle configurazioni ai termini

Introduzione

Nello sviluppare i metodi di Thomas - Fermi, di Hartree e di Hartree - Fock, abbiamo sempre rappresentato gli autostati di un sistema costituito da due o più particelle identiche (atomi a più elettroni) usando determinanti di Slater formati da funzioni d'onda di singola particella.

Dunque gli stati così rappresentati sono individuati dai numeri quantici di singola particella. Possiamo dire che questa è una rappresentazione 'rispetto ai momenti angolari di singola particella'.

Tuttavia in genere si ha che l'Hamiltoniana del sistema commuta col modulo quadro del momento angolare totale, sia orbitale che di spin, e con le loro proiezioni lungo un asse (Z).

A questo riguardo vedi quanto detto all'inizio della trattazione dell'interazione elettrostatica residua.

Allora gli autostati del sistema possono essere anche rappresentati rispetto a questo insieme di osservabili compatibili.

In altri termini, facendo opportune combinazioni lineari dei determinanti di Slater (formati da funzioni di singola particella), possiamo ottenere degli autostati dell'Hamiltoniana che sono autostati del momento angolare totale sia orbitale che di spin.

Parleremo dunque di 'rappresentazione degli orbitali' e 'rappresentazione dei momenti angolari totali', ovvero di 'configurazioni' e di 'termini'.

Principio di esclusione e degenerazione di scambio

Questa questione in effetti l'abbiamo già studiata quando ad istituzioni abbiamo studiato l'addizione dei momenti angolari, dove abbiamo visto che quello che permette il passaggio da una rappresentazione all'altra sono i coefficienti di Clabsh-Gordan.

Tuttavia adesso dobbiamo considerare anche un'altra questione, ed in particolare le conseguenze del principio di Pauli e della degenerazione di scambio.

Infatti, già nello studio dello stato fondamentale degli atomi a due elettroni, abbiamo dovuto escludere lo stato di tripletto, perché se i due elettroni si trovano nello stesso stato 'orbitale', non possono avere anche lo spin parallelo (come prevederebbe appunto lo stato di tripletto).

Dunque si tratta di generalizzare questo tipo di considerazione.

Inoltre, nel caso di due soli elettroni equivalenti, poiché la parte spaziale e la parte di spin risultano a simmetria definita, si possono fare delle considerazioni sulla simmetria di queste due parti, e le cose sono abbastanza semplici. Ma con 3 o più elettroni, le cose si complicano (la parte spaziale può essere simmetrica rispetto allo scambio di una coppia di elettroni, ma antisimmetrica rispetto ad un'altra coppia..).

Dunque svilupperemo un metodo 'di classificazione'.

Vediamo un riassunto della questione, che poi svilupperemo in dettaglio.

Cominciamo col dare la definizione di **sotto-shell**, che è quell'insieme di stati di singola particella che hanno lo stesso valore di n e l .

In effetti le sotto-shell sono l'equivalente, nella rappresentazione dei momenti angolari totali, dei multipletti nella rappresentazione degli orbitali.

Consideriamo dunque due (o più) elettroni che si trovano nella stessa sotto-shell, e che si definiscono **equivalenti**. In questo caso, se consideriamo tutte le combinazioni possibili di coppie (o terne, etc.) di stati, dobbiamo togliere tutte quelle che violano il principio di Pauli, e considerare una volta sola quelle che sono degeneri per scambio di particelle.

Passando alla rappresentazione dei momenti angolari totali, se consideriamo tutti gli stati previsti dal teorema di addizione dei momenti angolari, occorrerà un criterio che, in corrispondenza con quelli 'scartati' col principio di Pauli e di degenerazione per scambio, permetta di individuare gli stati che devono essere inaccessibili al sistema.

Vediamo adesso più in dettaglio i due stati di più elettroni non equivalenti o equivalenti nelle due rappresentazioni.

Due elettroni non equivalenti

Consideriamo dapprima un atomo in cui ci sono una o più sotto-shell complete, e poi due elettroni in due diverse sotto-shell incomplete.

Per fare un esempio concreto possiamo pensare ad un atomo di carbonio in cui le sotto-shell 1s e 2s siano complete (due elettroni ciascuna) e poi ci siano un elettrone nella sotto-shell 2p ed un altro nella sotto-shell 3p (ricordiamo che il numero atomico del carbonio è 6).

Configurazioni (elettroni non equivalenti)

Chiediamoci quante configurazioni sono possibili rappresentando gli stati in termini delle funzioni d'onda di singola particella, usando quindi i numeri quantici dei momenti angolari di singola particella.

Dire sotto-shell $n\mathbf{p}$ significa dire numero quantico principale (autovalore dell'energia) n e numero quantico $l=1$.

Dunque il numero quantico m_l può andare da -1 a 1, e dunque abbiamo 3 possibili valori. Poiché per ognuno di questi orbitali abbiamo due possibili stati di spin, abbiamo 6 possibili stati per ogni elettrone, e dunque $6 \times 6 = 36$ possibili configurazioni per quest'atomo con i due elettroni "non equivalenti" (cioè che stanno in due sotto-shell diverse).

questi 36 stati sono descritti dai 36 possibili determinanti di Slater 2×2 che si ottengono combinando le 6 possibili autofunzioni di singola particella.

B295

Termini (elettroni non equivalenti)

Notiamo che gli elettroni che non sono in sotto-shell complete sono solo due e dunque, poiché abbiamo detto che ignoriamo gli elettroni nelle sotto-shell complete, per momento angolare totale intendiamo la somma dei due momenti angolari di questi due elettroni.

Il teorema di addizione dei momenti angolari (vedi) ci dice in questo caso che il numero quantico L del momento angolare orbitale totale può andare da $|l_1 - l_2|$ a $(l_1 + l_2)$, variando di un'unità alla volta.

Nel caso in questione $l_1 = l_2 = 1$ e quindi $L \in \{0, 1, 2\}$.

Ora occorre un altro numero quantico per classificare questi autostati del momento angolare totale. Anziché utilizzare M_L utilizziamo il numero quantico S associato all'autovalore dell'operatore di spin totale S^2 . Poiché lo spin è un momento angolare, anche per esso valgono le stesse regole di somma che abbiamo visto per il momento angolare orbitale, e dunque S può andare da $|s_1 - s_2|$ a $(s_1 + s_2)$. Essendo le due particelle degli elettroni, nel nostro

caso $S_1=S_2=1/2$, e dunque si ha $S \in \{0, 1\}$.

Notiamo che questo risultato lo abbiamo già visto quando abbiamo studiato lo spin dell'atomo a due elettroni, trovando lo stato di singoletto e gli stati di tripletto. Infatti qui abbiamo due valori possibili del numero quantico S . Se andiamo a vedere la degenerazione rispetto all'operatore S_z , e cioè i possibili valori che può assumere il numero quantico M_s , sapendo che questo può assumere valori compresi tra $-S$ e S , vediamo che nel caso $S=0$ abbiamo un solo valore possibile per M_s (singoletto), mentre nell'altro caso abbiamo i tre valori $-1, 0, e 1$ (tripletto).

Se andiamo a fare il conto di quanti stati possibili abbiamo per l'insieme delle due sotto-shell incomplete, anche in questa rappresentazione dei momenti angolari totali (orbitale e di spin) dovremmo ritrovare 36 stati possibili. Ed infatti, utilizzando la notazione atomica introdotta prima, abbiamo :

- 1S stato con $L=0$, e molteplicità di spin =1 (singoletto)
quindi ho molteplicità 1.
- 3S stato con $L=0$, e molteplicità di spin = 3 (tripletto)
quindi in totale ho molteplicità tre, che è la molteplicità della parte di spin (stato di tripletto)
- 1P stato con $L=1$, e molteplicità di spin =1 (singoletto)
quindi in totale ho molteplicità tre : la molteplicità della parte orbitale (i tre possibili valori del numero quantico M_L)
- 3P stato con $L=1$ (quindi molteplicità orbitale =3), e molteplicità di spin = 3 (tripletto)
quindi la molteplicità totale è 9.
- 1D stato con $L=2$, dunque molteplicità orbitale $2 \times 2 + 1 = 5$.
Molteplicità di spin =1 (singoletto).
Molteplicità totale 5.
- 3D stato con $L=2$, dunque molteplicità orbitale $2 \times 2 + 1 = 5$.
Molteplicità di spin = 3 (tripletto).
Molteplicità totale 15.

Se sommiamo le molteplicità abbiamo $1+3+3+9+5+15=36!$

Ricordiamo che volendo calcolare con la teoria delle perturbazioni l'effetto dell'interazione elettrostatica residua, se prima ci portiamo nel riferimento di questi autovettori, abbiamo la notevole facilitazione che in questa base la perturbazione in questione è diagonale!

Due elettroni equivalenti

Vediamo adesso il caso di due elettroni *equivalenti* (cioè che stanno nella stessa sotto-shell).

Vediamo il caso di un atomo di carbonio in cui i due elettroni più esterni stanno entrambi nella sotto-shell $2p$.

Configurazioni (elettroni equivalenti)

Considerando gli autostati di singola particella, in uno stato di tipo p ($l=1$) ho tre possibili valori di m ($-1, 0, 1$),

quindi la molteplicità orbitale è 3. Poi ho due possibili stati di spin (-1/2 e 1/2) e dunque ho 6 possibili stati per ogni particella.

Ma questa volta gli elettroni sono equivalenti, e dunque non ho 36 stati possibili, bensì 15.

Vediamo con che criterio dobbiamo ‘scartare’ alcune configurazioni :

a) poiché i due elettroni hanno lo stesso valore di n ed l , dobbiamo scartare le coppie in cui i due elettroni hanno lo stesso valore di m_l ed m_s ,

b) inoltre dobbiamo contare una sola volta ogni coppia di configurazioni che differiscono solo per scambio degli elettroni. In pratica è come se, messi i 6x6 stati di singola particella a formare una matrice (36 elementi), prendessimo solo la ‘fetta’ triangolare al di sotto (o al di sopra) della diagonale principale ((36-6)/2 = 15).

Termini (elettroni equivalenti)

Nella descrizione con i momenti angolari di singola particella, per due elettroni equivalenti, è stato facile accorgersi che dai 36 stati possibili se ne dovevano scartare alcuni. Vogliamo ora trovare un criterio per scartare gli stati anche nella rappresentazione dei momenti angolari totali.

Ricordiamo come, nello studiare lo stato fondamentale di atomo a due elettroni, abbiamo scartato uno stato.

In particolare, se i due elettroni si trovano entrambi nello stato fondamentale, si trovano in una sotto-shell in cui la scelta di m_l , e dunque la parte spaziale è la stessa per entrambi. Dunque se costruiamo lo stato antisimmetrico, tale funzione d’onda sarebbe nulla. Dunque la parte spaziale deve essere per forza simmetrica, e dunque gli stati di spin di tripletto sono proibiti. In notazione atomica diciamo che lo stato 1S è permesso e quello 3S è proibito.

E’ possibile generalizzare queste considerazioni, utilizzando delle proprietà dei coefficienti di Clebsch-Gordan.

Tuttavia, nel caso di due soli elettroni (equivalenti) possiamo fare un calcolo diretto.

Costruiamo la parte spaziale della funzione d’onda del sistema come prodotto delle due funzioni d’onda di singola particella (rappresentazione dei momenti angolari di singola particella)

$$|n_1 l_1 m_1\rangle \otimes |n_2 l_2 m_2\rangle$$

Per passare alla rappresentazione dei momenti angolari totali sommiamo sui coefficienti di C.-G.:

$${}^{(1)}_{LM}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_1 + m_2 = M}} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L M \rangle |l_1 m_1\rangle \otimes |l_2 m_2\rangle$$

scambiando particelle

$${}^{(2)}_{LM}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_1 + m_2 = M}} \langle l_2 l_1 m_2 m_1 | L M \rangle |l_2 m_2\rangle \otimes |l_1 m_1\rangle$$

e dunque, simmetrizzando o antisimmetrizzando

$${}^{(S)} = {}^{(1)}_{LM} + {}^{(2)}_{LM}$$

$$(A) = \begin{matrix} (1) & - & (2) \\ L & M & L & M \end{matrix}$$

Se esplicitiamo queste combinazioni e utilizziamo la proprietà di simmetria dei coefficienti di C.-G. :

$$\langle l_2 l_1 m_2 m_1 | L M \rangle = (-1)^{L-l_1-l_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L M \rangle$$

e considerando che per elettroni equivalenti $l_1=l_2=l$, si ha

$$\sum_{m_1 m_2} \langle l l m_1 m_2 | L M \rangle (1 \pm (-1)^{L-2L}) |n l m_1 \rangle \otimes |n l m_2 \rangle.$$

Dunque, se L è pari (cioè per gli stati **S** e **D**), la forma antisimmetrica si annulla, e dunque è proibito l'autostato con spin totale simmetrico (tripletto), e quindi non dobbiamo considerare lo stato 3S e lo stato 3D .

Viceversa, se L è dispari (stati **P**), si annulla la forma simmetrica, e dunque è proibito lo stato con spin antisimmetrico (singoletto). Dobbiamo dunque non considerare lo stato 1P .

Queste osservazioni si possono facilmente riassumere nella seguente regola : si possono ammettere solo gli autostati per cui la somma di L ed M_S è pari.

Ricapitolando, nel nostro esempio si possono ammettere solo gli stati

$$^1S, ^3P, ^1D$$

e sommando le loro molteplicità otteniamo $1+3 \times 3+5=15$!

Più di due elettroni equivalenti

10(A135)

Se ho una sotto-shell incompleta con più di due elettroni equivalenti, non riesco a fattorizzare parte spaziale e parte di spin a simmetria definita.

Infatti le parti spaziali possono essere simmetriche rispetto allo scambio di una certa coppia di particelle, e antisimmetriche rispetto ad un'altra coppia; lo stesso dicasi per le parti di spin.

Dunque non posso fare il discorso sulla simmetria per scambio di particelle appena visto per il caso di due elettroni equivalenti.

E' possibile far corrispondere i momenti angolari al gruppo delle rotazioni, e le proprietà di simmetria o antisimmetria al gruppo delle permutazioni; dunque con l'aiuto della teoria dei gruppi si viene a capo della faccenda.

Metodo della classificazione

Tuttavia c'è un altro modo di ragionare, semplice ma che dà il risultato giusto.

Applichiamo questo metodo dapprima in un caso in cui conosciamo il risultato, cioè quello appena visto di due elettroni equivalenti in una sotto-shell p .

Una sotto-shell, caratterizzata da un certo numero quantico l (di singola particella) ha, per la singola particella, $2(2l+1)$ stati possibili (molteplicità di spin per molteplicità "orbitale").

Se dobbiamo sistemare due elettroni in questa sotto-shell, posto $x=2(2l+1)$, abbiamo x^2 coppie di stati di

singola particella (pensiamo agli elementi di una matrice X_{XX}). Tuttavia non tutti questi stati, visti come stati del sistema complessivo, sono accettabili.

Infatti il principio di esclusione di Pauli porta ad escludere gli stati in cui le due particelle stanno nello stesso stato, mentre il fatto che gli elettroni sono particelle identiche porta ad escludere gli stati che differiscono solo per scambio di particelle.

Con questi due criteri scriviamo un'elenco di stati "accettabili", individuandoli tramite i numeri quantici delle proiezioni su Z dei momenti angolari orbitale e di spin delle singole particelle, e cioè tramite i quattro valori m_{1l} , m_{2l} , m_{1s} e m_{2s} .

Consideriamo adesso gli stati nella rappresentazione dei momenti angolari totali.

Per ottenere l'insieme degli stati 'possibili' utilizziamo il teorema di addizione dei momenti angolari.

Infatti, nella rappresentazione dei momenti totali si usano i numeri quantici del modulo quadro del momento angolare orbitale totale e del modulo quadro del momento angolare di spin totale.

Poiché $S_1=S_2=1/2$, il teorema di addizione dice che (il modulo quadro de)lo spin totale può assumere i valori (in realtà sono numeri quantici) $S \in \{|S_1-S_2|=0, S_1+S_2=1\}$ (singoletto e tripletto), mentre per il momento angolare orbitale totale, poiché gli elettroni sono equivalenti, $l_1=l_2$, e quindi il valore minimo di L è sempre $|l_1-l_2|=0$, e da questo, un'unità alla volta, arriva al valore massimo l_1+l_2 .

In questo modo otteniamo l'insieme degli stati 'possibili' nella rappresentazione dei momenti totali.

Ad esempio, se la sotto-shell in questione è di tipo p si ha $L \in \{0, 1, 2\}$, e quindi gli stati 'possibili', in notazione 'atomica' sono

$$1S, 3S, 1P, 3P, 1D \text{ e } 3D.$$

In effetti questi non sono singoli stati, ma sono dei multipletti, con ognuno una certa molteplicità.

A questo punto da questi 'stati possibili' dobbiamo "scartare" alcuni stati, che sono quelli corrispondenti a quelli scartati nella rappresentazione 'per orbitali' usando il principio di Pauli e il 'criterio delle particelle identiche'.

Per capire quali stati scartare, nella rappresentazione dei momenti totali, usiamo la seguente strategia.

Stiliamo una tabella in cui a sinistra scriviamo tutti gli stati accettabili, nella rappresentazione 'per orbitali' segnando per ognuno i quattro valori m_{1l} , m_{2l} , m_{1s} e m_{2s} .

A destra, in corrispondenza di ognuno di questi stati accettabili, scriviamo i due valori della componente Z del momento angolare orbitale totale e del momento angolare di spin totale, e cioè M_L ed M_S .

Ecco la tabella :

singole particelle				momenti angolari totali	
m_{l1}	m_{l2}	m_{s1}	m_{s2}	M_L	M_S
1	1	1/2	-1/2	2	0
1	0	1/2	1/2	1	1
1	0	1/2	-1/2	1	0
1	-1	1/2	1/2	0	1
1	-1	1/2	-1/2	0	0
1	0	-1/2	1/2	1	0
1	0	-1/2	-1/2	1	-1
1	-1	-1/2	1/2	0	0
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1
0	0	1/2	-1/2	0	0
0	-1	1/2	1/2	-1	1
0	-1	1/2	-1/2	-1	0
0	-1	-1/2	1/2	-1	0
0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1
-1	-1	1/2	-1/2	-2	0

Questo è possibile perché (vedi teoria dell'addizione dei momenti angolari) per le componenti dei momenti angolari vale l'additività, e cioè è facile passare dai numeri quantici dei momenti angolari di singola particella ai numeri quantici dei momenti angolari totali : basta sommare.

Invece, per i moduli quadri dei momenti angolari non è così semplice perché non vale l'additività, anzi c'è degenerazione : fissati i moduli quadri di singola particella non sono fissati i moduli quadri totali.

Notiamo che gli stati del tipo

$$1, 0, -1/2, 1/2 \quad \text{e} \quad 1, 0, 1/2, -1/2$$

sono da accettare entrambi, e non differiscono per scambio di particelle, infatti nel primo stato la particella con $m_l=1$ ha lo spin down, mentre nel secondo stato questa ha lo spin up.

A questo punto, considerando le varie coppie di valori di M_L ed M_S dei vari stati, possiamo stabilire quali stati 'scartare', seguendo il criterio di scartare i multipletti per i quali non ci sono sufficienti stati.

In altre parole, se non ci sono stati per 'costruire' tutto un multipletto completo, quel multipletto si scarta.

Questo conto si può fare costruendo una tabella che riporta quanti stati ci sono a disposizione per ogni coppia di valori di M_L e M_S :

		valori di M_L				
		-2	-1	0	1	2
valori di M_S	1	0	1	1	1	0
	0	1	2	3	2	1
	-1	0	1	1	1	0

A questo punto consideriamo i vari possibili multipletti, nella rappresentazione dei momenti angolari totali, partendo da quelli con i numeri quantici più alti e andando a scendere, e vediamo se ci sono sufficienti stati per 'costruirli'.

Ripetiamo che il criterio sarà che se per un multipletto non ci sono tutti gli stati 'a disposizione', quel multipletto viene 'scartato', cioè considerato 'inaccessibile' al sistema.

Vediamo che il multipletto 3D ha molteplicità $3(2+1) = 15$, e sarebbe composto da uno stato per ognuna delle coppie di valori di M_L ed M_S , ma dalla tabella riassuntiva (o da quella dettagliata) vediamo che non abbiamo a disposizione nessuno stato con $M_L = \pm 2$ e $M_S = \pm 1$, dunque questo multipletto lo consideriamo inaccessibile. Subito dopo viene il multipletto 1D , che ha molteplicità 5, e per il quale ci sono a disposizione tutti gli stati, quelli che nella tabella riassuntiva stanno nella riga centrale ($M_S=0$ e tutti i valori di M_L da -2 a 2).

A questo punto la tabella degli stati a disposizione appare così

0	1	1	1	0
0	1	2	1	0
0	1	1	1	0

Ripetendo il procedimento vediamo che possiamo costruire i nove stati del multipletto 3P , e la tabella diventa

0	0	0	0	0
0	0	1	0	0
0	0	0	0	0

E dunque a questo punto non ho stati per il 3S , mentre mi rimane un unico stato, sufficiente per l' 1S .

Abbiamo dunque ritrovato gli stessi risultati ottenuti prima per altre strade.

Tre elettroni equivalenti

Fare i conti per il caso con due elettroni equivalenti era solo una prova, perché in quel caso si può anche usare il fatto che la parte orbitale e quella di spin hanno simmetria definita per cambio di particelle.

