

2.10 STRUTTURA DEI MULTIPLETTI

In questo paragrafo discuteremo la struttura in multipletti dei livelli energetici atomici. Voi avete già affrontato in fenomenologici termini prevalentemente questo argomento nel corso della laurea triennale, dove avete visto come i livelli energetici di un atomo ad N elettroni ottenuti in approssimazione di campo medio centrale, si separano in energia in un modo che dipende dal tipo di accoppiamento prevalente fra i momenti angolari elettronici (orbitali e di spin). Inoltre conoscete già l'accoppiamento L-S e quello j-j, la regola di Landé, le regole di Hund, etc. Per questo motivo qui non tratteremo l'argomento in modo esaustivo. Lo scopo di questa discussione è quella di approfondire i motivi fisici che sono alla base della struttura in multipletti e di accennare al metodo perturbativo con cui possono essere effettivamente calcolati i livelli energetici. Nel far questo cercheremo di ridurre al minimo la complicazione formale ed i dettagli matematici. Una discussione più approfondita dell'argomento è disponibile nei testi 1-5 indicati nella nota bibliografica alla fine del paragrafo.

Fin qui, nello studio degli atomi ad N elettroni, abbiamo introdotto due fondamentali approssimazioni:

- 1) Abbiamo **trascurato le correzioni relativistiche**, la più importante delle quali è l'interazione spin - orbita.
- 2) Abbiamo usato un **campo medio centrale** per descrivere le interazioni elettrostatiche repulsive fra elettroni. In altri termini, abbiamo assunto per \hat{H} una espressione del tipo:

$$\hat{H} \approx \hat{H}_{MF} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{MF} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i^{MF}(|\vec{r}_i|) \right]$$

Queste approssimazioni sono **valide solo per atomi a shell chiuse**, ossia per atomi nelle cui configurazioni elettroniche sono presenti solo sub-shell complete. Infatti ogni sub-shell completa fornisce un contributo nullo sia a \vec{L} che a \vec{S} , inoltre fornisce un contributo sferico alla densità di particelle $n(\vec{r})$. Di conseguenza per un atomo a shell chiuse si ha:

- i) $\vec{L}=0$, $\vec{S}=0$, $\vec{J}=0$ e pertanto **non c'è interazione spin-orbita**.
- ii) La densità di carica elettronica complessiva:

$$\rho_{el}(\vec{r}) = -en(\vec{r}) = -e \sum_{i=1}^N |\varphi_{a_i}(\vec{r}_i)|^2$$

è sferica e pertanto anche l'approssimazione a campo centrale è adeguata.

iii) Essendo la degenerazione dello stato a molti elettroni (molteplicità dello stato) pari a $(2L+1)(2S+1)$, la molteplicità vale 1 per $S=0$ ed $L=0$, ossia lo stato fondamentale 1S_0 di un atomo a shell chiuse è non degenere.

Notiamo che in generale il fatto che lo stato fondamentale di un sistema sia o meno degenere è molto importante ai fini della possibilità di trascurare o meno termini correttivi, che, abbassando in generale la simmetria dell'Hamiltoniano, possono portare alla rimozione parziale o

completa della degenerazione, alterando in maniera sostanziale la struttura dello spettro energetico.

In particolare, nel caso di **configurazioni elettroniche** per le quali, oltre un nocciolo di sub-shell complete sono presenti anche **sub-shell incomplete**, non sono valide le approssimazioni introdotte ai punti 1) e 2). Infatti, in questo caso la configurazione elettronica dello stato fondamentale è degenera in relazione alle possibili assegnazioni dei numeri quantici m_{l_i} ed m_{s_i} alle funzioni di particella singola incluse nella funzione d'onda a molti elettroni. Chiamiamo **g** il grado di degenerazione dello stato fondamentale, ossia il numero di autofunzioni Ψ (determinanti di Slater) che si possono costruire assegnando gli m_{l_i} ed m_{s_i} nel rispetto del Principio di Pauli e che corrispondono allo stesso autovalore dell'energia.

In conseguenza di questa degenerazione occorre tener conto almeno perturbativamente dei **termini correttivi** trascurati ai punti 1) e 2). Infatti essi, **abbassando la simmetria e riducendo la degenerazione**, modificano non solo quantitativamente ma anche qualitativamente le caratteristiche dello spettro energetico atomico.

Includendo queste correzioni si ottiene che la configurazione fondamentale imperturbata (e degenera) calcolata in approssimazione di campo medio centrale dà origine a più livelli o termini spettrali. Questo effetto è noto come **separazione in multipletti dei livelli di campo medio**.

Precisamente, **per atomi leggeri o medi** ($Z \leq 40$) si definisce multipletto l'insieme dei livelli atomici che si ottengono partendo da una data configurazione elettronica, considerando tutte le coppie di numeri quantici (L, S) compatibili con il principio di Pauli e corrispondenti a tutti i possibili valori di J . Mentre **per atomi pesanti** (grandi Z) possiamo definire come multipletto l'insieme dei livelli atomici che si ottengono partendo da una data configurazione elettronica, considerando tutte le N -ple j_1, j_2, \dots, j_N compatibili con il principio di Pauli e corrispondenti a tutti i possibili valori di J . Ovviamente, se trascuriamo gli effetti relativistici e la deviazione dalla sfericità di $n(\vec{r})$ che comporta una correzione al campo medio centrale, i livelli di un multipletto coincidono. Infatti la loro separazione in energia, che genera la cosiddetta struttura dei multipletti, si origina proprio da entrambi questi effetti.

Scriviamo ora l'operatore Hamiltoniano \hat{H} a molti elettroni includendo anche l'interazione spin-orbita, assunta come prototipo delle correzioni relativistiche:

$$\hat{H}_{tot} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i C(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \quad (43)$$

Come noto dallo studio degli atomi idrogenoidi, l'energia spin-orbita è proporzionale alla quarta potenza del numero atomico: $E_{s.o.} \propto Z^4$. Dobbiamo

quindi aspettarci che l'energia spin-orbita negli atomi pesanti fornisca un contributo rilevante all'energia totale elettronica.

D'altra parte, il **termine coulombiano repulsivo** può essere scritto nella maniera seguente in modo da separare il **contributo dominante del campo medio centrale** da un **termine residuo** di interazione coulombiana:

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_i V_i(r_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i V_i(r_i) \right] \quad (44)$$

Come discusso nel paragrafo 2. 6, il termine dominante si può approssimare nella maniera seguente: $\sum_i V_i(r_i) \cong \sum_i V(r_i)$. Infatti, il potenziale efficace $V_i(r_i)$

non è lo stesso per tutti gli stati, tuttavia per studiare lo stato fondamentale o i primi stati eccitati anche l'espressione approssimata ottenuta mediando il termine di auto-interazione, fornisce buoni risultati e si può quindi assumere $V_i(r_i) \cong V(r_i)$.

Definiamo come \hat{H}'_{coul} il termine in parentesi quadra nella (44): esso rappresenta **la correzione all'energia elettrostatica del sistema elettronico che deriva dalle deviazioni da un campo medio centrale**. Tale correzione, dato che corrisponde solo alla parte **residua** della repulsione elettronica, è abbastanza piccola da poter essere ben trattata **perturbativamente**. Allora possiamo scrivere:

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_i V(r_i) + \hat{H}'_{coul}$$

e l'espressione (43) quindi diventa:

$$\boxed{\hat{H}_{tot} = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{r_i} + V(r_i) \right] + \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i V(r_i) \right] + \sum_i C(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \equiv \hat{H}^0 + \hat{H}'_{coul} + \hat{H}''_{rel}} \quad (45)$$

il primo termine, \hat{H}^0 , è l'operatore Hamiltoniano a molti elettroni in approssimazione di campo medio centrale, il secondo, \hat{H}'_{coul} , esprime la correzione per la repulsione elettrostatica residua, il terzo, \hat{H}''_{rel} , fornisce la correzione relativistica dovuta all'interazione spin-orbita. Notiamo che il coefficiente $C(r_i)$ nella (45) può essere espresso in maniera approssimata come:

$$C(r_i) \propto \left\langle \frac{1}{r_i} \left(\frac{dV}{dr_i} \right) \right\rangle$$

dove V è il potenziale medio centrale agente sull'elettrone i -esimo.

Applichiamo ora la teoria delle perturbazioni stazionarie per calcolare in maniera approssimata gli autovalori e le autofunzioni dell'hamiltoniano (45). Questo significa che, una volta risolto il **problema imperturbato** con il metodo auto-consistente (Hartree o Hartree-Fock), possiamo **calcolare le correzioni perturbative** al primo ordine per stati **g volte degeneri** risolvendo l'equazione secolare:

$$\left\| \langle \Psi_i^0 | \hat{H}'_{coul} + \hat{H}''_{rel} | \Psi_j^0 \rangle - E^{(1)} \delta_{ij} \right\| = 0 \quad (46)$$

dove il primo membro è un determinante di ordine g e Ψ_i^0 con $i = 1, \dots, g$ sono gli autostati ottenuti dall'approssimazione di ordine zero cioè le soluzioni dell'equazione $\hat{H}^0 \Psi_i^0 = E^0 \Psi_i^0$ (Ψ_i^0 sono determinanti di Slater nel metodo Hartree-Fock). Le radici $E^{(1)}$ dell'equazione (46) sono le correzioni al primo ordine all'energia dello stato imperturbato E^0 . In generale il numero delle radici distinte è inferiore al grado di degenerazione g , cioè la **perturbazione non rimuove completamente la degenerazione** della configurazione fondamentale.

A titolo di esempio, si consideri il caso di un atomo con un'unica sub-shell incompleta, quella (np), occupata da due elettroni, quindi una sub-shell incompleta del tipo $(np)^2$. Nella tabella sono riportate le possibili 15 quaterne di numeri quantici: $(m_{l1}, m_{s1}, m_{l2}, m_{s2})$, **compatibili con il principio di Pauli**, che definiscono la coppia di spin-orbitali $\varphi_a(\vec{r}_1, \vec{s}_1)$ e $\varphi_b(\vec{r}_2, \vec{s}_2)$ con cui posso costruire 15 determinanti di Slater 2×2 degeneri in energia, Ψ_i^0 con $i=1, \dots, 15$ (facciamo riferimento solo ai 2 elettroni che occupano la shell incompleta). Queste 15 autofunzioni Ψ_i^0 sono quelle che appaiono negli elementi della matrice (15×15) dell'equazione secolare (46) che determina le correzioni energetiche al primo ordine nella perturbazioni \hat{H}'_{coul} e \hat{H}''_{rel} .

È alquanto laborioso risolvere direttamente l'equazione secolare (46), in quanto occorre innanzi tutto calcolare gli elementi di matrice che compaiono in essa, e che contengono ambedue gli operatori di perturbazione $\hat{H}'_{coul} + \hat{H}''_{rel}$. Per quanto laborioso, è senz'altro possibile affrontare numericamente tale compito e risolvere esattamente la (46). Tuttavia una tale **soluzione esatta (per quanto apprezzabile per certi scopi) ci insegna poco della fisica soggiacente al problema e non ci fa' capire il ruolo giocato dai diversi termini e quali sono le grandezze che determinano le caratteristiche degli spettri atomici**. Per cui qui conviene seguire un'altra strada, adottando alcune approssimazioni e considerando dei casi limite

TABELLA 2.4

Costruzione dei 15 determinanti di Slater per la configurazione $(np)^2$. Nelle prime quattro colonne sono indicate le due coppie di numeri quantici m_l e m_s che caratterizzano i due spin-orbitali; nelle due colonne successive i numeri quantici M_L e M_S dei relativi determinanti di Slater. I termini spettrali si individuano dal modello vettoriale. Ad esempio, poiché non esistono stati con $M_L = 2$ ed $M_S = 1$, non si hanno termini 3D ; allora Ψ_1^0 deve essere uno dei cinque stati del termine 1D . Ψ_2^0 non può essere che uno dei nove stati del termine 3P , perché non si può avere un singoletto se $M_S = 1$. Rimane solo uno stato disponibile, e questo non può che corrispondere al termine 1S , di degenerazione uno, con $M_L = 0$ ed $M_S = 0$; lo si otterrà da una opportuna combinazione lineare dei determinanti Ψ_7^0, Ψ_8^0 e Ψ_9^0 .

m_{l1}	m_{s1}	m_{l2}	m_{s2}	$M_L =$ $m_{l1} + m_{l2}$	$M_S =$ $m_{s1} + m_{s2}$	Termini spettrali	
1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	2	0	1D	Ψ_1^0
1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	1	3P	Ψ_2^0
1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	0	${}^1D e {}^3P$	Ψ_3^0
1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	0	${}^1D e {}^3P$	Ψ_4^0
1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	-1	3P	Ψ_5^0
1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	1	3P	Ψ_6^0
1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	0	${}^1D, {}^3P e {}^1S$	Ψ_7^0
0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	${}^1D, {}^3P e {}^1S$	Ψ_8^0
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	0	${}^1D, {}^3P e {}^1S$	Ψ_9^0
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	-1	3P	Ψ_{10}^0
-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	1	3P	Ψ_{11}^0
-1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	0	${}^1D e {}^3P$	Ψ_{12}^0
-1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	0	${}^1D e {}^3P$	Ψ_{13}^0
-1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	3P	Ψ_{14}^0
-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	0	1D	Ψ_{15}^0

Una prima semplificazione deriva dal fatto che possiamo limitarci a considerare **solo gli elettroni delle sub-shell incomplete**, perché gli elettroni delle sub-shell complete generano un campo centrale e danno un contributo nullo ai momenti angolari $\vec{L}, \vec{S}, \vec{J}$ e quindi anche all'interazione spin-orbita (e alle altre correzioni relativistiche).

Notiamo inoltre che **in assenza di campi esterni** il momento angolare totale \vec{J} è una costante del moto. Nel linguaggio della meccanica quantistica questo significa che il suo modulo quadro J^2 e la sua componente J_z sono degli osservabili compatibili con l'energia totale del sistema elettronico, ossia che:

$$[\hat{H}_{tot}, \hat{J}^2] = 0 \quad \text{e} \quad [\hat{H}_{tot}, \hat{J}_z] = 0$$

di conseguenza gli autostati di \hat{H}_{tot} possono essere classificati in base ai valori dei numeri quantici \mathbf{J} ed \mathbf{M}_J che quantizzano tali osservabili. Mentre in generale $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{L}_z$ ed \mathbf{S}_z non sono osservabili compatibili con l'energia totale del sistema elettronico, infatti:

$$[\hat{H}_{tot}, \hat{L}^2] \neq 0 \quad , \quad [\hat{H}_{tot}, \hat{L}_z] \neq 0 \quad , \quad [\hat{H}_{tot}, \hat{S}^2] \neq 0 \quad , \quad [\hat{H}_{tot}, \hat{S}_z] \neq 0$$

Per questo motivo noi **ci limiteremo a discutere i due casi estremi** che corrispondono alla situazione:

$$\hat{H}'_{coul} \gg \hat{H}''_{rel} \quad \text{e} \quad \hat{H}'_{coul} \ll \hat{H}''_{rel} \quad (47)$$

e capiremo fra breve, nel paragrafo seguente, perché la soluzione dell'equazione (46) in questi due casi estremi è molto più semplice della soluzione in generale.

A questo punto, è conveniente sottolineare le seguenti considerazioni. Il **momento angolare totale del sistema elettronico**:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N (\vec{l}_i + \vec{s}_i) \quad (48)$$

ovviamente non dipende dall'ordine degli addendi. Possiamo quindi effettuare la somma vettoriale in vari modi. Prendiamo in esame i due seguenti modi: 1) sommiamo separatamente i momenti orbitali e quelli di spin, in modo da ottenere il **momento orbitale totale** e lo **spin totale**:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{con} \quad \vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad \text{ed} \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \quad (49)$$

2) sommiamo innanzitutto il momento angolare orbitale e lo spin dell'elettrone i-esimo ottenendo il momento angolare totale sempre dell'elettrone i-esimo e successivamente sommiamo sugli N elettroni:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i \quad \text{con} \quad \vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad (50)$$

(le somme vettoriali (49) e (50) implicano relazioni analoghe per le componenti lungo l'asse z). Tuttavia, anche se il risultato per \vec{J} non dipende dall'ordine di somma, a secondo dell'importanza relativa dei due termini \hat{H}'_{coul} ed \hat{H}''_{rel} , **uno dei due ordini di somma può risultare più o meno conveniente ai fini del calcolo delle correzioni perturbative all'energia del sistema** e quindi del calcolo approssimato dell'energia totale del sistema.

Infatti, **se l'interazione coulombiana residua prevale su l'interazione spin-orbita**, ossia $\hat{H}'_{coul} \gg \hat{H}''_{rel}$, significa che l'interazione fra elettroni è più importante dell'interazione fra momento orbitale e di spin del singolo elettrone, quindi significa che esiste un forte accoppiamento fra i vari \vec{l}_i e similmente fra i vari \vec{s}_i , mentre l'accoppiamento fra \vec{l}_i ed \vec{s}_i è, in prima approssimazione, trascurabile. In questo caso conviene quindi adottare l'ordine di somma specificato dall'eq. (49). Usando, il solito modello vettoriale, possiamo rappresentare la situazione dicendo che gli \vec{l}_i precedono rapidamente intorno ad \vec{L} , gli \vec{s}_i precedono rapidamente intorno allo spin totale \vec{S} e, a loro volta, \vec{L} ed \vec{S} precedono (lentamente) attorno a \vec{J} a causa della debole interazione spin-orbita.

L'analisi degli spettri ottici mostra che questo tipo di accoppiamento descrive in modo soddisfacente lo **stato fondamentale degli atomi leggeri ed intermedi ed i primi stati eccitati degli atomi leggeri. Calcoli più rigorosi** confermano questo tipo di accoppiamento, suggerito nel 1925 da Russel e Saunders, per interpretare lo spettro del Calcio. Per questo motivo, questo tipo di accoppiamento dei momenti angolari in un atomo a molti elettroni è noto come **accoppiamento di Russel-Saunders o accoppiamento L - S**.

Invece, quando **prevale l'interazione spin-orbita**, cioè quando $\hat{H}''_{rel} \gg \hat{H}'_{coul}$, è più conveniente far ricorso all'ordine di somma specificato dall'eq. (50). Questo tipo di accoppiamento fra momenti angolari prende il nome di **accoppiamento j - j**. Poiché l'importanza del termine di interazione spin-orbita cresce fortemente con il numero atomico Z , questo schema di accoppiamento è preferibile nella trattazione degli **atomi pesanti**. Esso è applicabile anche agli **stati eccitati degli atomi intermedi** perché in questo caso si trova che il potenziale è sferico con migliore approssimazione e, di conseguenza, l'interazione coulombiana residua \hat{H}'_{coul} diventa trascurabile.

In molti casi \hat{H}'_{coul} ed \hat{H}''_{rel} sono confrontabili: allora parliamo di **accoppiamento intermedio**, in questo caso i due casi limite appena esposti non sono applicabili ed occorre risolvere direttamente "brute force" l'equazione (46).

Come abbiamo premesso all'inizio di questo paragrafo, lo scopo di questa discussione era quello di sottolineare i motivi fisici e di accennare ai metodi

usati per calcolare le energie dei multipletti e che portano a considerare i due tipi estremi di accoppiamento fra momenti angolari elettronici (L-S) o (j-j). Per ulteriori approfondimenti si rimanda ai riferimenti [1,3,4] dove è possibile trovare una descrizione dettagliata della procedura di calcolo delle correzioni perturbative dovute a \hat{H}'_{coul} e \hat{H}''_{rel} in entrambi i casi, quello di accoppiamento L-S e quello di accoppiamento j-j.

Riferimenti bibliografici :

- 1) R. Fieschi, R. De Renzi, *Struttura della Materia*, Nuova Italia Scientifica, 1995.
- 2) J. C. Slater, *Teoria Quantistica della Materia*, Zanichelli, 1985 o successive.
- 3) M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Academic Press, New York, 1978.
- 4) M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, Mc Graw-Hill, 1964.
- 5) L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Mecanique Quantique*, Mir, 1974.
- 6) J. J. Brehm, W.J. Mullin, *Introduction to the Structure of Matter*, J. Wiley & Sons, New York, 1989.
- 7) R. Eisberg, R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids and Particles*, J. Wiley & Sons, New York, 1985.