

## Interazione spin-orbita

### Interazione spin-orbita

Se teniamo conto anche dell'interazione elettrostatica residua in alcuni casi non otteniamo comunque risultati in accordo con i dati sperimentali, e dunque dobbiamo considerare altre interazioni.

Il fatto è che anche considerando l'interazione elettrostatica residua, abbiamo tenuto conto solo dell'interazione elettrostatica (appunto) tra gli elementi del sistema atomo che stiamo studiando.

In generale (con delle eccezioni che vedremo) quella subito dopo l'interazione elettrostatica residua, per importanza, è l'interazione tra lo spin degli elettroni e il momento angolare orbitale (degli stessi?).

Allora quello che (in genere) si deve fare, per ottenere dei risultati più accurati è 'applicare' prima la perturbazione dovuta all'interazione elettrostatica residua, e poi quella dovuta all'interazione di spin-orbita.

Più in dettaglio, i 'passi' sono i seguenti :

- si parte con l'Hamiltoniana 'con potenziale centrale', e con le sue autofunzioni costituite da determinanti di Slater (configurazioni)
- si passa dalla rappresentazione delle configurazioni alla rappresentazione dei termini
- con la teoria delle perturbazioni si calcolano le correzioni, dovute all'interazione elettrostatica residua, per gli autovalori corrispondenti ai termini
- a questo punto si considera la perturbazione dovuta all'interazione di spin-orbita.

Notiamo che, se consideriamo la teoria delle perturbazioni approssimata al prim'ordine, quando applichiamo la perturbazione di spin-orbita, gli autovalori sono quelli 'corretti' dalla perturbazione elettrostatica residua, ma gli autostati sono quelli dell' 'Hamiltoniana imperturbata.

In questo caso l'Hamiltoniana imperturbata è quella 'con potenziale centrale' (parte a simmetria centrale del potenziale di interazione coulombiana elettrone-elettrone).

Utilizzeremo la rappresentazione dei termini perché in realtà abbiamo applicato già la perturbazione elettrostatica residua.

Ricapitolando calcoleremo perturbativamente l'effetto dell'interazione spin-orbita, utilizzando come stati imperturbati gli autostati dell'Hamiltoniana 'con potenziale centrale', nella rappresentazione dei 'termini'.

Per un atomo a  $N$  elettroni il termine di interazione spin-orbita ha la forma :

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N (r_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{S}_i)$$

dove

$$(r_i) = \frac{1}{2 m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{d r_i}$$

$l_i$  ed  $S_i$  sono rispettivamente il momento angolare e lo spin dell'elettrone  $i$ -esimo di atomo idrogenoide

e

$V(r_i)$  è il potenziale centrale.

Una sorta di dimostrazione di questa formula la abbiamo se consideriamo l'Hamiltoniana di Dirac (quella che tiene conto anche degli effetti relativistici) per l'atomo di idrogeno.

Infatti questo è il termine che si ottiene andando a considerare i contributi all'energia che sono del second'ordine in  $v/c$ , dove  $L_i$  ed  $S_i$  sono rispettivamente il momento angolare e lo spin dell'elettrone  $i$ -esimo di atomo idrogenoide. Se l'elettrone sta in un potenziale centrale  $V(r_i)$  anziché nel potenziale coulombiano, si può generalizzare questo risultato.

Attenzione che a volte al posto del potenziale (elettrostatico centrale)  $V$  si usa l'energia potenziale  $U$ , cambiando il segno.

### Calcolo esplicito dell'interazione

Si può dimostrare che la forma è questa andando a calcolare l'espressione del campo elettrico prodotto dal nucleo, nel riferimento dell'elettrone, utilizzando le trasformazioni di Lorentz.

Si ha :

$$\vec{E}'_{//} = \vec{E}_{//} ; \quad \vec{B}'_{//} = \vec{B}_{//}$$

$$\vec{E}'_{\perp} = \left( \vec{E}_{\perp} + \frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{B} \right) ; \quad \vec{B}'_{\perp} = \left( \vec{B}_{\perp} - \frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{E} \right)$$

dove

$$= \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Se considero il second'ordine dello sviluppo di  $v/c$ , si approssima con 1.

Supponiamo che nel riferimento del nucleo il campo magnetico  $\vec{B}$  sia nullo.

Questo comporta che

$$\vec{B}' = -\frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{E}$$

$$\vec{E}' = \vec{E} = -\frac{1}{q} \frac{dV}{d\vec{r}} \frac{\vec{r}}{r}$$

(ho usato il fatto che il campo elettrico è la derivata del potenziale, e la carica è negativa).

Sviluppando si ha

$$\begin{aligned}
 \vec{B}' &= -\frac{1}{qc} \frac{dV}{dr} \frac{\vec{v} \wedge \vec{r}}{r} \\
 &= -\frac{1}{q c m} \frac{dV}{dr} \frac{\vec{p} \wedge \vec{r}}{r} \\
 &= -\frac{1}{q c m} \frac{1}{r} \frac{dV}{d\vec{r}} \vec{l}.
 \end{aligned}$$

Questo è il campo magnetico agente sull'elettrone (nel riferimento in cui questo è fermo) a causa del fatto che l'elettrone orbita attorno al nucleo (ossia, nel riferimento dell'elettrone, a causa del fatto che il nucleo gli gira intorno).

D'altra parte l'elettrone è dotato di spin, e dunque è dotato di un momento magnetico che è proporzionale allo spin tramite il fattore giromagnetico, secondo l'espressione :

$$\vec{\mu}_s = \frac{q}{m c} \vec{s}.$$

Dunque, l'energia di interazione tra il campo magnetico dovuto allo spin dell'elettrone e quello dovuto alla sua orbita (interazione spin-orbita) è dato dal prodotto scalare tra i due cambiato di segno :

$$-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}' = \frac{1}{2 m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{d\vec{r}} \vec{l} \cdot \vec{s}$$

e cioè proprio l'espressione vista prima.

Notiamo che il due che compare al denominatore è dovuto ad una 'correzione' delle trasformazioni di Lorentz, detta 'moto di precessione di Thomas'.

Infatti bisogna tenere conto del fatto che le trasformazioni di Lorentz sono tra due sistemi in moto uniforme l'uno rispetto all'altro, mentre invece l'elettrone si muove rispetto al nucleo di moto accelerato.

## CVD

### Osservazione

Se consideriamo l'atomo di idrogeno, e ci limitamo alla sola interazione coulombiana, ma in un quadro relativistico (equazione di Dirac) vediamo che ci sono altri contributi, che danno origine a delle 'correzioni perturbative' che sono dello stesso ordine di grandezza di questa appena vista.

Si tratta della 'correzione all'energia cinetica' e il 'termine di Darwin'.

Dunque dovrei considerare tutti e tre questi termini 'sullo stesso piano'.

Le cose cambiano se invece del potenziale coulombiano consideriamo un potenziale centrale 'non coulombiano'. In questo caso allora il termine di interazione di spin-orbita diventa quello più rilevante.

Ma le cose non sono semplici, perché quest'ultima affermazione è vera solo per atomi 'pesanti', cioè con un numero atomico abbastanza alto.

Ma per questi atomi pesanti subentrano 'altre complicazioni'.

Comunque quello che è certo è che per atomi 'leggeri', come l'idrogeno o l'elio, non è corretto considerare solo l'interazione di spin-orbita, perché esistono altre due interazioni dello stesso ordine di grandezza.

Sarebbe abbastanza corretto considerare la sola interazione di spin-orbita per atomi 'a metà della tavola periodica'.

Per atomi molto pesanti invece, quello che succede è che addirittura l'interazione di spin-orbita diventa più rilevante dell'interazione elettrostatica residua.

Allora in quei casi bisogna cambiare schema, e calcolare (perturbativamente) prima gli effetti dell'interazione spin-orbita, e poi quelli dell'interazione elettrostatica residua.

### Schema $l$ - $S$ e schema $j$ - $j$

Il termine di interazione spin-orbita è un operatore a un corpo, mentre l'interazione elettrostatica residua è rappresentata da un operatore a due corpi ( $\sum_{i,j} 1/r_{ij} - V(r)$ ).

Nello studio preliminare al metodo di Hartree-Fock, abbiamo visto che il valore di aspettazione di un operatore a un corpo su un singolo determinante di Slater (cioè su una configurazione) è diagonale (vedi), nel senso che basta sommare i valori di aspettazione dei singoli operatori a un corpo sulle funzioni d'onda di singola particella.

Allora, ai fini dei calcoli, è più semplice calcolare prima la correzione di spin-orbita, e poi la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua.

Lo spin-orbita è diagonale rispetto alle configurazioni, ma non lo è rispetto ai termini, mentre per l'interazione elettrostatica residua succede l'inverso: è diagonale sui termini, ma non sulle configurazioni.

Quindi le due perturbazioni sono 'competitive', nel senso che se domina lo spin-orbita, conviene calcolare prima la correzione di spin-orbita, e sulle configurazioni corrette dallo spin-orbita calcolare la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua.

Se i termini dell'interazione elettrostatica residua e dell'interazione spin-orbita sono dello stesso ordine di grandezza, non riusciremo mai a usare la teoria delle perturbazioni per stati non degeneri, perché se ci mettiamo in un sottospazio (in una rappresentazione) in cui è diagonale una perturbazione, l'altra non lo è.

Allora, nella trattazione degli atomi esistono due approcci, che 'schematizzano' i due casi estremi.

Il primo, detto 'schema di accoppiamento  $l$ - $S$ ', va bene per atomi abbastanza leggeri.

In tal caso l'interazione spin-orbita è abbastanza più piccola dell'interazione elettrostatica residua, e dunque si può applicare prima la perturbazione dell'interazione elettrostatica residua (sui termini) e poi, di seguito, la perturbazione dovuta allo spin-orbita.

Il secondo, detto 'schema di accoppiamento  $j$ - $j$ ', va bene per atomi abbastanza pesanti.

Per questi atomi l'effetto dello spin-orbita diventa più rilevante, e quindi bisogna fare il contrario, e cioè applicare la perturbazione di spin-orbita alle configurazioni, cioè a determinanti di Slater, i cui orbitali sono autofunzioni di  $l^2$ ,  $S^2$ ,  $l_z$  e  $S_z$ , cioè dei momenti angolari dei singoli elettroni. Da questi otteniamo dei nuovi orbitali (i cui autovalori sono) modificati dalla perturbazione di spin-orbita, e su questi nuovi orbitali (autovalori) si applica la perturbazione dovuta all'interazione elettrostatica residua.

Ma per applicare l'interazione elettrostatica residua conviene passare dall'autobase comune a  $l^2 s^2 l_z$  e  $s_z$ , all'autobase comune a  $l^2 s^2 j^2$  e  $j_z$  (dalle configurazioni ai termini).

Infatti il termine di interazione elettrostatica residua  $\sum_{i,j} 1/r_{ij} - V(r)$  è diagonale nella seconda autobase e non nella prima.

Vedremo che lo schema  $l$ -S va bene per la maggior parte degli atomi.

### Applicazione dello schema $l$ -S

Quindi vogliamo calcolare gli 'elementi di matrice' di  $H_{SO}$  sui termini, in quanto consideriamo di aver prima applicato la perturbazione dovuta all'interazione elettrostatica residua (vedi).

Applichiamo la perturbazione di spin-orbita solo agli elettroni equivalenti delle sottoshell incomplete (che sono le sottoshell più alte in energia).

Il motivo è che, come dimostreremo tra poco, la perturbazione di spin-orbita sulle sottoshell complete è nulla.

Dunque tutti gli elettroni avranno lo stesso numero quantico  $n$  e  $l$ .

Anche se il conto lo facciamo sui termini anziché sui determinanti di Slater delle configurazioni, ricordiamo che i termini si possono sempre scrivere come combinazioni lineari di determinanti di Slater, cioè di configurazioni.

Dunque calcolando la correzione perturbativa dovuta al termine di spin-orbita, e cioè il valore di aspettazione del termine di spin-orbita sui termini, questo sarà la somma di valori di aspettazione dello stesso operatore calcolato su determinanti di Slater (configurazioni).

Trattandosi di un operatore a un corpo, sappiamo che a sua volta, il suo valore di aspettazione su un determinante di Slater è la somma dei valori di aspettazione dell'operatore di singola particella sugli stati di singola particella.

Ognuno di questi valori di aspettazione calcolati sulle funzioni di singola particella può essere suddiviso in un integrale sulla parte radiale e un integrale sulla parte angolare.

L'integrale sulla parte radiale avrà la forma

$${}_{nl} = \frac{\hbar^2}{2 m^2 c^2} \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r_i) \frac{1}{r_i} \frac{dV}{dr_i} r_i^2 dr_i$$

e poiché gli elettroni stanno nella stessa sottoshell (equivalenti), la parte radiale è uguale per tutti e può essere messa in evidenza.

### Proposizione : la correzione di spin-orbita sulle shell complete è nulla

dim.

Il termine che rappresenta una sottoshell chiusa (cioè completa) può avere solo  $M_L = M_S = 0$ .

Infatti questi due numeri quantici sono la somma di quelli di singola particella, che se la sottoshell è completa, assumono tutti i valori possibili e quindi si annullano.

Allora deve essere anche  $L=S=0$  e dunque una sottoshell chiusa è sempre rappresentata da un termine  $^1S$ , cioè uno stato di singoletto di tipo  $S$ .

La degenerazione di questo termine è 1, e dunque si tratta di un unico determinante di Slater.

Allora la correzione di spin-orbita per una sottoshell chiusa è data da

$$\langle ^1S | H_{SO} | ^1S \rangle$$

e si tratta di un operatore a un corpo valutato su un solo determinante di Slater.

Sappiamo che un tale valore di aspettazione è dato dalla somma dei valori di aspettazione degli operatori di singola particella che compongono l'operatore a un corpo, valutati sugli stati di singola particella.

Gli operatori di singola particella sono proporzionali a

$$\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$$

e possiamo utilizzare la solita relazione

$$\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \frac{1}{2} (l_{i+} s_{i-} + l_{i-} s_{i+}) + l_{iz} s_{iz}$$

Dunque si tratta di calcolare il valore di aspettazione di questo operatore sugli stati di singola particella, ossia gli elementi di matrice 'diagonali'.

E' facile capire che i primi due termini sono tutti nulli, perché se gli elementi di matrice sono diagonali vuol dire che a destra e sinistra c'è lo stesso stato, e dunque gli operatori gradino ne innalzano o abbassano uno, e dunque rimane un prodotto scalare tra autostati ortogonali.

Dunque l'unico contributo è dato dal terzo termine, il cui valore di aspettazione è il prodotto dei numeri quantici  $m_{li}$  e  $m_{si}$ .

Ma quando facciamo la somma, poiché la sottoshell è completa, ci saranno tutti i valori possibili, che si annulleranno a vicenda :

$$\langle ^1S | H_{so} | ^1S \rangle = \sum_{m_{li} m_{si}} m_{li} m_{si} = 0.$$

CVD

### Correzione sulle sottoshell incomplete

Abbiamo appena dimostrato che, se ci limitamo alla teoria delle perturbazioni al prim'ordine, come nel caso dell'interazione elettrostatica residua, possiamo limitarci a valutare la correzione dovuta all'interazione spin-orbita solo sulle sottoshell incomplete.

Calcoliamo dunque la correzione perturbativa dovuta al termine di interazione spin-orbita valutata sui termini che rappresentano sottoshell incomplete.

Utilizzeremo i termini, con già la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua.

La correzione avrà dunque la forma

$$\begin{aligned} \langle L S M'_L M'_S | H_{so} | L S M'_L M'_S \rangle = \\ = \sum_{n l} \sum_i \langle L S M'_L M'_S | \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i | L S M'_L M'_S \rangle. \end{aligned}$$

Ci dobbiamo aspettare che questa correzione dovuta all'interazione spin-orbita non dipenda, cioè sia degenere, rispetto a  $L_z$  ed  $S_z$ .

Infatti sarebbe illogico che l'interazione tra i campi magnetici dovuti allo spin e al momento angolare orbitale dell'elettrone avessero 'una direzione privilegiata'.

E' comunque possibile dimostrare esplicitamente questo fatto (ma non lo faremo).

Ricordiamo che ognuno dei termini ha una degenerazione pari a  $(2L+1)(2S+1)$ .

Dunque a questo punto, come abbiamo fatto per la sottoshell chiusa, dovremmo valutare questi elementi di matrice di operatori di singola particella, esplicitando i termini come combinazioni lineari di determinanti di Slater.

Tuttavia è possibile utilizzare una via più semplice.

Così come, per calcolare le correzioni dovute all'interazione elettrostatica residua ci siamo messi nella rappresentazione dei termini in cui la perturbazione era diagonale, così per studiare le correzioni di spin-orbita conviene passare alla rappresentazione nell'autobase comune di  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J^2$  e  $J_z$ , dove  $J^2$  e  $J_z$  sono il modulo quadro e la componente Z del momento angolare totale, somma del momento angolare orbitale totale e momento angolare di spin totale.

### Proposizione : (caso particolare del teorema di Wigner-Eckart)

La via più semplice utilizza una proprietà, che è un 'caso particolare' del **teorema di Wigner - Eckart** :

Consideriamo un operatore vettoriale  $\vec{A}$  tale che

$$[A_x, J_y] = [J_x, A_y] = i A_z$$

$$[A_x, J_x] = 0$$

con le componenti 'prese ciclicamente' (cioè  $(A_x, A_y, A_z) = (x, y, z)$  oppure  $(y, z, x)$  oppure  $(z, x, y)$ ) dove  $\vec{J}$  è un operatore vettoriale di momento angolare.

Queste relazioni si possono riassumere utilizzando il simbolo di Levi-Civita :

$$[A_i, J_j] = \epsilon_{ijk} A_k$$

(notare che il Bransden prende questa come definizione di operatore vettoriale).

La proprietà riguarda gli elementi di matrice dell'operatore vettoriale  $\vec{A}$  valutati nell'autobase dell'operatore di momento angolare.

Proposizione :

$$\langle ' J M_J' | A | J M_J \rangle = k( , ', J) \langle J M_J' | J | J M_J \rangle$$

dove gli stati sono autostati dell'operatore di momento angolare totale, e  $k$  è un parametro, detto 'elemento di matrice ridotto', che dipende da , ' e  $J$ .

A parole diciamo che l'elemento di matrice di una certa componente dell'operatore vettoriale  $\vec{A}$ , nell'autobase del momento angolare  $\vec{J}$ , è proporzionale allo stesso elemento di matrice della componente omologa dell'operatore  $\vec{J}$  di momento angolare, tramite un fattore di proporzionalità che dipende solo dal numero quantico  $J$  e non da  $M_J$  (cioè è uguale su tutta una sottoshell).

### Dimostrazione

Si tratta solo di fare un pò di algebra.

Partiamo dall'elemento di matrice della componente dell'operatore vettoriale, tra due autovettori diversi, ma con lo stesso valore di  $J$ . Per semplicità nel seguito scriveremo  $M$  anziché  $M_J$  :

$$\langle ' J M' | A | J M \rangle.$$

Ora utilizziamo la relazione di commutazione :

$$\begin{aligned} i \langle ' J M' | A | J M \rangle &= \langle ' J M' | [A , J] | J M \rangle \\ &= \langle ' J M' | (A J - J A) | J M \rangle \\ &= \langle ' J M' | A J | J M \rangle - \langle ' J M' | J A | J M \rangle. \end{aligned}$$

Adesso, consideriamo la relazione di completezza

$$\sum_{J M} | J M \rangle \langle J M | = \mathbb{I}.$$

Possiamo dunque continuare la catena di uguaglianze come segue :

$$\begin{aligned} &= \langle ' J M' | A \mathbb{I} J | J M \rangle - \langle ' J M' | J \mathbb{I} A | J M \rangle \\ &= \sum_{'' J'' M''} \langle ' J M' | A | '' J'' M'' \rangle \langle '' J'' M'' | J | J M \rangle - \\ &\quad - \sum_{'' J'' M''} \langle ' J M' | J | '' J'' M'' \rangle \langle '' J'' M'' | A | J M \rangle \end{aligned}$$



$$= \sum_{J'' M''} \langle J M | A | J'' M'' \rangle \langle J'' M'' | J M \rangle M - \\ - \sum_{J'' M''} \langle J M | J'' M'' \rangle \langle J'' M'' | A | J M \rangle M''$$

qui utilizziamo l'ortonormalità dell'autobase

$$= \sum_{J'' M''} \langle J M | A | J'' M'' \rangle \delta_{J J''} \delta_{M M''} M - \\ - \sum_{J'' M''} \delta_{J J''} \delta_{M M''} \langle J'' M'' | A | J M \rangle M'' \\ = \langle J M | A | J M \rangle M - \langle J M | A | J M \rangle M$$

ricapitolando

$$i \langle J M | A | J M \rangle = \langle J M | A | J M \rangle (M - M')$$

Adesso, analogamente a quanto fatto per i momenti angolari, è possibile definire gli operatori

$$A_+ = A_x + i A_y \quad e \quad A_- = A_x - i A_y$$

e dimostrare (basta esplicitare commutatori e definizioni) che

$$[A_+, J_z] = -A_+$$

$$[A_+, J_+] = 0.$$

Allora, con passaggi analoghi a quanto visto prima, dalla prima relazione di commutazione si può ottenere la relazione

$$- \langle J M | A_+ | J M \rangle = \langle J M | A_+ | J M \rangle (M - M')$$

$$\langle J M | A_+ | J M \rangle (M - M' - 1) = 0.$$

Poiché un prodotto è nullo se uno dei due fattori è nullo, questa relazione dice che l'operatore  $A_+$  'lavora' sugli autostati di  $J^2$  e  $J_z$  allo stesso modo di  $J_+$ , perché gli elementi di matrice di  $A_+$ , rappresentati nell'autobase di  $J^2$  e  $J_z$ , sono non nulli solo se  $M$  è più piccolo di  $M'$  di un unità.

Dalla seconda relazione di commutazione, facendo i soliti passaggi con la relazione di completezza, arriviamo a :

$$\sum_{"J" M"} \langle ' J M' | A_+ | " J" M" \rangle \langle " J" M" | J_+ | J M \rangle -$$

$$- \sum_{"J" M"} \langle ' J M' | J_+ | " J" M" \rangle \langle " J" M" | A_+ | J M \rangle = 0.$$

Utilizzando le proprietà di  $J_+$ , e quella analoga appena dimostrata per  $A_+$ , concludiamo che, in entrambe le somme solo un addendo è non nullo, e dunque tutta la relazione si può ridurre a questi :

$$\langle ' J M+2 | A_+ | J M+1 \rangle \langle J M+1 | J_+ | J M \rangle -$$

$$- \langle J M+2 | J_+ | J M+1 \rangle \langle ' J M+1 | A_+ | J M \rangle = 0.$$

Notiamo che in ogni elemento di matrice gli  $M$  differiscono di un unità.

Poiché questo risultato deve valere per tutti i valori di  $M$ , ne consegue che gli elementi di matrice di  $A_+$  e  $J_+$  sono proporzionali, e che il fattore di proporzionalità dipende da  $J$ ,  $M$  e  $J$ , ma non dipenda da  $M$  :

$$\langle ' J M' | A_+ | J M \rangle = k(J, M) \langle J M' | J_+ | J M \rangle.$$

Quindi abbiamo cominciato a dimostrare la tesi per l'operatore  $A_+$ , che ricordiamo è una combinazione lineare di  $A_x$  e  $A_y$ .

Passiamo ora a dimostrare la tesi per la componente  $A_z$ .

Sempre in maniera diretta è possibile dimostrare anche la seguente relazione di commutazione :

$$[A_+, J_-] = 2 A_z,$$

mentre è nota la relazione

$$[J_+, J_-] = 2 J_z$$

per i momenti angolari.

A partire da queste relazioni di commutazione, e facendo i soliti passaggi, arriviamo a :

$$\sum_{"J" M"} \langle ' J M' | A_+ | " J" M" \rangle \langle " J" M" | J_- | J M \rangle -$$

$$- \sum_{"J" M"} \langle ' J M' | J_- | " J" M" \rangle \langle " J" M" | A_+ | J M \rangle =$$

$$= 2 \langle ' J M' | A_z | J M \rangle$$

$$\begin{aligned} & \sum_{"J" M"} k \langle ' J M' | " J" M" + 1 \rangle \langle " J" M" + 1 | J M \rangle - \\ & - \sum_{"J" M"} \langle ' J M' | " J" M" - 1 \rangle \langle " J" M" - 1 | J M \rangle k = \\ & = 2 \langle ' J M' | A_z | J M \rangle. \end{aligned}$$

Analogamente, se partiamo dalla seconda regola di commutazione abbiamo :

$$\begin{aligned} & \sum_{"J" M"} \langle ' J M' | J_+ | " J" M" \rangle \langle " J" M" | J_- | J M \rangle - \\ & - \sum_{"J" M"} \langle ' J M' | J_- | " J" M" \rangle \langle " J" M" | J_+ | J M \rangle = \\ & = 2 \langle ' J M' | J_z | J M \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum_{"J" M"} \langle ' J M' | " J" M" + 1 \rangle \langle " J" M" + 1 | J M \rangle - \\ & - \sum_{"J" M"} \langle ' J M' | " J" M" - 1 \rangle \langle " J" M" - 1 | J M \rangle = \\ & = 2 \langle ' J M' | J_z | J M \rangle. \end{aligned}$$

Mettendo insieme i due risultati possiamo concludere che :

$$\langle ' J M' | A_z | J M \rangle = k ( , ' , J ) \langle ' J M' | J_z | J M \rangle.$$

Abbiamo dunque dimostrato la tesi per la componente Z.

Adesso possiamo ripetere per l'operatore  $A_-$  tutto il procedimento fatto con l'operatore  $A_+$ , concludendo che  $A_-$  si comporta come  $J_-$  e che i loro due elementi di matrice sono proporzionali a meno di un certo fattore  $k'$  che dipende da  $, ' e J$ , ma non da  $M$ .

Tuttavia, continuando, possiamo anche per questa via, arrivare alla proporzionalità tra  $A_z$  e  $J_z$ , e quindi siamo sicuri che  $k=k'$ , cioè la costante di proporzionalità è sempre la stessa.

Dalla proporzionalità tra  $A_+$  e  $J_+$  e tra  $A_-$  e  $J_-$  possiamo poi dimostrare la proporzionalità tra  $A_x$  e  $J_x$  e tra  $A_y$  e  $J_y$ , di cui sono combinazione lineare.

Tutti sono proporzionali tramite lo stesso fattore  $k$ .

Avendo dimostrato la proporzionalità di tutte le componenti, la tesi è dimostrata.

CVD

Vediamo che tutti gli operatori vettoriali di momento angolare orbitale di singola particella e momento angolare di spin di singola particella, cioè  $\vec{l}_i$  e  $\vec{s}_i$  godono delle proprietà di commutazione richieste da questa proposizione, rispetto all'operatore di momento angolare orbitale totale e momento angolare di spin totale rispettivamente.

Infatti

$$[l_{ix}, L_y] = [l_{ix}, \sum_j l_{jy}] = [l_{ix}, l_{iy}] = i l_z$$

e analogamente per lo spin.

### Calcolo della correzione di spin-orbita

A questo punto possiamo applicare il teorema di Wigner-Eckart al calcolo della correzione di spin-orbita. In altre parole si può calcolare l'elemento di matrice dello spin-orbita sostituendo  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  al posto di  $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ :

$$\begin{aligned} & \langle L S M'_L M'_S | H_{so} | L S M_L M_S \rangle = \\ & = \frac{1}{2 m^2 c^2} \sum_i \eta_{n,l_i} \eta_{s_i} \langle L S M'_L M'_S | \vec{L} \cdot \vec{S} | L S M_L M_S \rangle. \end{aligned}$$

dove  $\eta_i$  e  $\eta_i$  sono rispettivamente gli elementi di matrice ridotti relativi al momento angolare orbitale e di spin di ogni singola particella, e  $\eta_{n,l_i}$  è la costante che compare nell'interazione di spin-orbita relativa ad ogni particella.

La somma si intende estesa solo agli stati di singola particella di sottoshell incomplete.

Vediamo che di sottoshell incomplete ce ne potrebbero essere più d'una (pensiamo per esempio il caso di due elettroni non equivalenti).

A questo punto consideriamo il momento angolare totale dell'atomo, somma del momento angolare orbitale totale e del momento angolare di spin totale:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}.$$

Si ha che:

$$\begin{aligned} J^2 &= \vec{J} \cdot \vec{J} = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = (L_x + S_x)^2 + (L_y + S_y)^2 + (L_z + S_z)^2 = \\ &= L_x^2 + S_x^2 + 2 L_x S_x + L_y^2 + S_y^2 + 2 L_y S_y + L_z^2 + S_z^2 + 2 L_z S_z = \\ &= L^2 + S^2 + 2 \vec{L} \cdot \vec{S} \end{aligned}$$

da cui

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2).$$

Allora la correzione di spin orbita conviene calcolarla non nell'autobase comune a  $L^2$   $S^2$   $L_z$  e  $S_z$ , ma a quella comune a  $L^2$   $S^2$   $J^2$  e  $J_z$ :

$$\frac{1}{4 m^2 c^2} \sum_{nL} \sum_{LS} \langle L S J M_J | J^2 - L^2 - S^2 | L S J M_J \rangle$$

dove  $\sum_{LS}$  è la somma degli elementi di matrice ridotti, che dipende solo da  $L$  ed  $S$ .

In questa base la cose sono molto semplici perché gli operatori sono diagonali, e quindi otteniamo immediatamente la correzione :

$$\frac{\hbar^2}{4 m^2 c^2} \sum_{nL} \sum_{LS} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

(correzione dovuta all'interazione spin-orbita)

dove ricordiamo che

$$\sum_{nL} = \sum_i \sum_{n l_i} = \frac{\hbar^2}{2 m^2 c^2} \int_0^{\infty} R_{n l_i}^2(r_i) \frac{1}{r_i} \frac{dV}{dr_i} r_i^2 dr_i$$

e  $\sum_{LS}$  è la somma degli elementi di matrice ridotti.

Questa espressione della correzione ci conferma il fatto che l'interazione spin-orbita non dipende dalle proiezioni su Z dei momenti angolari.

### Spettro dovuto alla correzione di spin-orbita

Vediamo che questa correzione di spin-orbita rimuove parzialmente la degenerazione che aveva lo spettro atomico, anche dopo aver considerato l'effetto dell'interazione elettrostatica residua, cioè la degenerazione dei termini.

Infatti prima l'energia era degenera, ed uguale per tutti gli stati appartenenti ad un termine, e ogni termine aveva una degenerazione pari a  $(2L+1)(2S+1)$ .

Invece adesso, stati di uno stesso termine, ma con valori diversi di  $J$ , avranno energie diverse.

Per fissare le idee facciamo un esempio. Consideriamo il termine  $^3P$ .

Questo termine è caratterizzato dai numeri quantici del momento angolare orbitale totale e di spin totale  $L=1$  e  $S=1$ , e quindi la sua degenerazione in energia è  $3 \times 3 = 6$  prima della correzione di spin-orbita.

Il teorema di addizione dei momenti angolari ci dice che il numero quantico di spin totale può assumere i valori

$J=0, 1, 2$ .

Dunque l'interazione di spin-orbita splitta l'unico livello energetico corrispondente al termine 6 volte degenere in tre livelli distinti.

Per distinguere i livelli che corrispondono ai diversi valori di  $J$  adotteremo la notazione dei termini, aggiungendo a pedice il valore di  $J$ .

Allora al termine  ${}^3P$  corrispondono i tre livelli  ${}^3P_0$ ,  ${}^3P_1$  e  ${}^3P_2$ .

Vediamo come sono disposti in energia questi stati.

Calcoliamo la differenza in energia tra due livelli consecutivi appartenenti alla stessa sottoshell :

$$\begin{aligned}
 E_{so}(J) - E_{so}(J-1) &= \\
 &= \frac{\hbar^2}{4 m^2 c^2} \quad nL \quad LS \quad \{ [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] - \\
 &\quad - [(J-1)(J-1+1) - L(L+1) - S(S+1)] \} = \\
 &= \frac{\hbar^2}{4 m^2 c^2} \quad nL \quad LS \quad [J(J+1) - (J-1)J] = \\
 &= \frac{\hbar^2}{4 m^2 c^2} \quad nL \quad LS \quad (J^2 + J - J^2 + J) = \\
 &= \frac{\hbar^2}{4 m^2 c^2} \quad nL \quad LS \quad 2J.
 \end{aligned}$$

Questa è la cosiddetta **regola dell'intervallo di Landé**, e si può enunciare dicendo che l'intervallo tra due livelli successivi appartenenti alla stessa sottoshell cresce proporzionalmente a  $J$ .

Questa è una caratteristica comune a tutti i sistemi la cui Hamiltoniana è proporzionale a  $J^2$ , come ad esempio il rotatore rigido. Dunque vedremo a suo tempo che è una caratteristica dello spettro delle molecole, in quanto anche la loro Hamiltoniana è proporzionale a  $J^2$  (spettro rotazionale).

Per fare un esempio, consideriamo ancora il termine  ${}^3P$  e studiamo i tre livelli energetici in cui viene splittato questo termine. Per questo termine  $L=1$  e  $S=1$ , quindi la correzione dovuta allo spin-orbita è :

$$\begin{aligned}
 E_{so} &= [J(J+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = \\
 &= [J(J+1) - 4]
 \end{aligned}$$

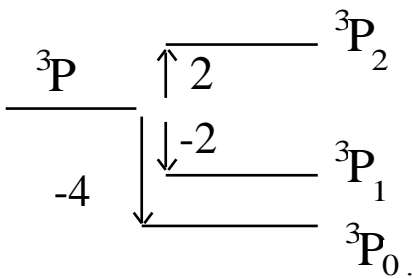
dove abbiamo posto

$$= \frac{\hbar^2}{4 m^2 c^2} \langle nL \text{ } | L \cdot S \rangle$$

Dunque, per  $J=0$  si ha una correzione di  $-4$ , per  $J=1$  si ha una correzione di  $-2$  e per  $J=2$  si ha una correzione di  $+2$ .

### Ordinamento in energia

Poiché in generale la derivata di  $U$  rispetto a  $r$  è positiva, si ha che il termine  $\langle nL \text{ } | L \cdot S \rangle$  è positivo. Poiché il momento di matrice ridotto è positivo, anche  $\langle nL \text{ } | L \cdot S \rangle$  è positiva, e dunque possiamo concludere che in genere la disposizione degli stati è la seguente :



Vediamo che la regola dell'intervallo di Landé è verificata, infatti l'intervallo tra i livelli cresce al crescere del valore di  $J$ .

Nei casi in cui la derivata del potenziale, e dunque  $\langle nL \text{ } | L \cdot S \rangle$ , sono negative, si ottiene quello che si chiama 'multipletto invertito', in cui i livelli energetici all'interno della stessa sottoshell sono ordinati in energia per  $J$  decrescenti, e non crescenti.

Nel primo caso si parla di 'multipletto regolare', mentre nel caso opposto si parla di 'multipletto invertito'.

### Calcolo esplicito dell'elemento di matrice ridotto

Per calcolare l'elemento di matrice ridotto, e dunque ottenere anche un'espressione esplicita della correzione di spin-orbita, calcoliamola nella rappresentazione delle configurazioni.

Poiché abbiamo visto che l'interazione spin-orbita non dipende dalle componenti  $Z$  dei momenti angolari, nell'ambito di una sottoshell possiamo calcolare la correzione di spin-orbita su uno stato col valore di  $m$  più 'comodo'.

Scegliamo innanzitutto una sottoshell che abbia il massimo valore della molteplicità di spin, cioè il massimo valore di  $S$ .

nell'ambito di questa sottoshell calcoliamo la correzione di spin-orbita sulla configurazione col massimo valore di  $M_S$ . In altre parole scegliamo la configurazione (rappresentata da un determinante di Slater di autostati di singola particella) in cui tutti gli elettroni hanno la stessa orientazione dello spin.

Dunque la correzione di spin è data da :

$$\langle \mathbf{H}_{so} \rangle = \frac{\hbar^2}{2 m^2 c^2} \sum_{nL} \sum_k \langle l_k s_k m_{lk} m_{sk} | \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k | l_k s_k m_{lk} m_{sk} \rangle$$

ma

$$\vec{l} \cdot \vec{s} = l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z =$$

[...] (?) (non sono sicuro di questi passaggi...)

$$= l_x s_x + l_y s_y - i l_x s_y + i l_y s_x + l_z s_z =$$

$$= (l_x + i l_y)(s_x - i s_y) + l_z s_z =$$

$$= l_+ s_- + l_z s_z$$

e dunque

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{H}_{so} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2 m^2 c^2} \sum_{nL} \sum_k \langle l_k s_k m_{lk} m_{sk} | l_{+k} s_{-k} + l_{zk} s_{zk} | l_k s_k m_{lk} m_{sk} \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2 m^2 c^2} \sum_{nL} \sum_k m_{lk} m_{sk} = \end{aligned}$$

qui utilizziamo il fatto che tutti gli  $m_s$  sono uguali a 1/2, e quindi li possiamo mettere in evidenza, mentre la somma degli  $m_l$  è per definizione pari a  $M_L$ , quindi

$$\langle \mathbf{H}_{so} \rangle = \frac{\hbar^2}{4 m^2 c^2} \sum_{nL} M_L.$$

Adesso calcoliamo la correzione di spin-orbita mettendoci nella rappresentazione dei termini, e da quella, nella rappresentazione di  $J^2$ , facendo comparire l'elemento di matrice ridotto :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{H}_{so} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2 m^2 c^2} \sum_{nL} \sum_{LS} \langle l_k s_k m_{lk} m_{sk} | \vec{L} \cdot \vec{S} | l_k s_k m_{lk} m_{sk} \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2 m^2 c^2} \sum_{nL} \sum_{LS} \langle l_k s_k m_{lk} m_{sk} | L_+ S_- + L_z S_z | l_k s_k m_{lk} m_{sk} \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{2 m^2 c^2} \sum_{nL} \sum_{LS} M_L M_S \end{aligned}$$

ma  $M_S$  ha il valore massimo possibile, e cioè  $M_S=S$ , quindi



$$\langle \mathbf{H}_{so} \rangle = \frac{\hbar^2}{2 m^2 c^2} \sum_{nL} \sum_{LS} \mathbf{M}_L \cdot \mathbf{S}.$$

Confrontando i due risultati si ha

$$\sum_{LS} = \frac{1}{2} \mathbf{S}.$$

Abbiamo dunque dimostrato che l'elemento di matrice ridotto è positivo, e quindi che nella maggior parte dei casi i livelli energetici all'interno di una sottoshell sono ordinati in energia per valori crescenti di  $\mathbf{J}$ .

Dimostriamo che il segno della correzione di spin orbita per una sottoshell meno che semipiena ha sempre segno opposto della correzione per una sottoshell più che semipiena.

Infatti

$$\sum_{\substack{k \\ \text{stati} \\ \text{occupati}}} \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k = \left[ \begin{array}{cc} k & -k \\ \text{tutta la} & \text{stati} \\ \text{sotto-shell} & \text{vuoti} \end{array} \right] \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k = - \sum_{\substack{k \\ \text{stati} \\ \text{vuoti}}} \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k$$

dove abbiamo utilizzato il fatto già dimostrato in precedenza che la correzione su una sottoshell piena è nulla.

Corollario di questa proposizione è che anche la correzione per una sottoshell semipiena è nulla.

### Ordinamento in energia di sottoshell più o meno che semipiene

Altro corollario è che se, come succede quasi sempre la derivata del potenziale, e dunque  $\frac{dV}{dr}$ , sono positive, una sottoshell meno che semipiena dà luogo, come abbiamo visto, ad un multipletto 'normale', cioè per il quale i livelli energetici sono ordinati in energia per valori di  $\mathbf{J}$  crescenti.

Una sottoshell più che semipiena allora darà luogo a 'multipletti invertiti'.

### Schema j-j

Ricordiamo per sommi capi come esistano due modi di studiare le perturbazioni di interazione elettrostatica residua e di spin-orbita.

L'Hamiltoniana che tenga conto dell'interazione elettrostatica residua e dell'interazione di spin-orbita consta di tre 'parti' :

$$H_0 + V_1 + V_2$$

dove la prima è l'Hamiltoniana di campo centrale, la seconda rappresenta l'interazione elettrostatica residua e la terza rappresenta l'interazione di spin-orbita.

Abbiamo anche visto che  $V_1$  e  $V_2$  sono diagonali in basi diverse (la prima nell'autobase di  $L^2 S^2 L_z$  e  $S_z$ , mentre la seconda nella base di  $L^2 S^2 J^2$  e  $J_z$ ), quindi se le volessimo considerare contemporaneamente dovremmo usare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri.

E' più semplice dunque calcolare le due correzioni una di seguito all'altra, mettendosi ogni volta nella base in cui le due interazioni sono diagonali.

Abbiamo dunque due possibili 'schemi' di calcolo, a seconda di quale delle due interazioni consideriamo prima.

La scelta è guidata dalla 'grandezza' delle due interazioni.

Nella maggior parte degli atomi l'interazione elettrostatica residua è più grande e quindi va calcolata prima. Questo è lo schema che abbiamo appena finito di vedere (schema  $l$ -S).

Tuttavia, per atomi abbastanza pesanti, l'interazione di spin-orbita è più grande.

Se guardiamo l'espressione dell'interazione di spin-orbita per un atomo idrogenoide infatti vediamo che va come  $Z^4$ . In un atomo a molti elettroni gli elettroni interni hanno interazione nulla, per cui non va proprio così, ma è comunque più grande.

(Nei nuclei questo effetto non c'è, e lo spin-orbita è l'interazione più forte, che vince addirittura la repulsione tra i nucleoni)

Quindi bisogna adottare l'altro schema, detto schema  $j$ - $j$ .

Questo schema consiste nel calcolare la correzione di spin-orbita sugli autostati dell'Hamiltoniana di campo centrale, cioè le configurazioni.

Poiché abbiamo visto che calcolare la correzione di spin-orbita consiste nel calcolare il valore di aspettazione di  $\vec{l} \cdot \vec{s}$ , abbiamo visto che conviene rappresentare le configurazioni, cioè gli autostati di singolo elettrone, nell'autobase di  $l^2$   $s^2$   $j^2$  e  $j_z$ :

$${}_k \langle n l s j m_j | \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k | n l s j m_j \rangle.$$

Queste correzioni rimuovono la degenerazione rispetto a  $j$ , in modo che l'unico livello energetico relativo a tutte le configurazioni di ogni sottoshell, si splitta in diversi livelli, a seconda del valore di  $J$ .

Su questi stati andrà in seguito valutata l'interazione elettrostatica residua.

Anche in questo caso, se abbiamo a che fare con due o più elettroni equivalenti, il postulato di simmetrizzazione e la degenerazione di scambio fanno sì che non tutti gli stati siano accettabili, e quindi alcuni dei valori di  $J$ , sebbene permessi dal teorema di addizione dei momenti angolari, devono essere scartati.

Per un esempio vedere il Bransden, pag 352, tabella 7.10.

(Carbonio, elettrone esterno in un orbitale ibrido  $sp_3$ )