

# Atomi multielettronici

In generale per capire gli **spettri atomici** occorre sapere:

1. l'ordine in cui si susseguono i livelli energetici
  2. i numeri quantici che li contraddistinguono
  3. il grado di degenerazione delle autofunzioni corrispondenti
  4. le regole di selezione per le transizioni tra un livello e l'altro.
1. e 2. fatti (vedi discussione qualitativa sugli atomi multielettronici)  
per 3. e 4. non basta l'approccio qualitativo, occorre tener conto in modo più preciso e quantitativo degli  $N$  e<sup>-</sup>

# Atomi multielettronici: configurazioni elettroniche e stati

- La **configurazione elettronica di un atomo** specifica l'assegnazione di  $N$  elettroni a  $N$  orbitali. Ad es.:  
C:  $1s^2 2s^2 2p^2$   
che ha il sottoguscio più esterno incompleto (o *sub-shell aperta*),  
oppure Kr:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$   
che ha tutti i sottogusci pieni (o *sub-shell chiuse*).
- Nella configurazione elettronica però non si specificano  $m_i$  e  $m_{s_i}$  dei singoli elettroni, e quindi in generale **ad una configurazione elettronica possono corrispondere più stati elettronici**.
- Ad una configurazione elettronica di **sub-shell chiuse** corrisponde **un unico stato elettronico compatibile con il principio di esclusione di Pauli**, perchè c'è un **un solo modo di assegnare i numeri quantici  $m_i$  e  $m_{s_i}$** : stato elettronico descritto da un solo determinante di Slater, e i momenti angolari totali (orbitale  $L$ , di spin  $S$ , totale  $J$ ) e le loro componenti sono nulli. (vedi p.es. stato fondamentale dell'He)

# Configurazioni elettroniche e stati nel caso di sub-shells aperte

- Nel caso di **configurazione elettronica a sub-shell aperta** occorre considerare tutti i numeri quantici  $m_i$  e  $m_{s_i}$  compatibili con il principio di Pauli (due  $e^-$  NON possono avere tutti i numeri quantici uguali).
- Le diverse scelte possibili di  $m_i$  e  $m_{s_i}$  danno luogo a stati elettronici diversi (**termini spettroscopici**), caratterizzati da diversi valori di aspettazione dei momenti angolari totali  $L$ ,  $S$ ,  $J$ , che in prima approssimazione (cioè evitando una trattazione completa dell'interazione  $e^- - e^-$  ma considerando solo l'approssimazione di campo centrale) sono **degeneri**.
- Le degenerazioni sono (parzialmente) risolte se si considerano termini correttivi, principalmente:
  - 1) l'interazione coulombiana "residua" rispetto all'approssimazione di campo centrale
  - 2) l'interazione spin-orbita.La 1) separa in energia i diversi termini spettroscopici, ognuno dei quali corrisponde a sua volta a un **multipletto** che può essere ulteriormente risolto dalla 2).

# Approccio quantitativo agli atomi multielettronici

**A) Quali sono le scelte possibili di  $m_l$  e  $m_s$ ?**

**B) Quali sono i valori corrispondenti di L, S, J?**

Due strategie:

- Si può risolvere prima (A) tenendo conto del principio di Pauli, e (B) viene di conseguenza (date le componenti, risalire al vettore)
- Oppure (meno laborioso) risolvere direttamente (B) a partire dagli  $l_i$ ,  $s_i$ ,  $j_i$  (momenti angolari dei singoli  $e^-$ ), senza passare per le singole componenti: trovare i termini spettrali **possibili**, poi verificare il principio di Pauli e considerare solo quelli **compatibili** con esso

# Modello vettoriale dell'atomo

Consideriamo il momento angolare orbitale  $\mathbf{l}_i$  e il momento angolare di spin  $\mathbf{s}_i$  dei singoli  $e^-$  e la loro somma vettoriale:

$$\text{momento angolare totale dell'atomo: } \mathbf{J} = \sum_{i=1}^N (\mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i)$$

$\mathbf{J}$  non dipende dall'ordine degli addendi, che però può essere conveniente raggruppare in due modi limite:

- **accoppiamento LS:**  
sommare prima separatamente i momenti angolari orbitali e quelli di spin, in modo da ottenere il **momento angolare orbitale totale  $\mathbf{J}$**  e lo **spin totale  $\mathbf{S}$** :

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i; \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i; \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

- **accoppiamento jj:**  
sommare separatamente il momento angolare orbitale e di spin dei singoli  $e^-$ :

$$\mathbf{j}_i = (\mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i); \quad \mathbf{J} = \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i$$

Come procedere dipende da quale dei termini correttivi all'energia (interazione coulombiana "residua" o spin-orbita) domina. A volte situazioni intermedie...

## Accoppiamento LS

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i; \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i; \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

OK se l'interazione spin-orbita è debole, e prevale la coulombiana "residua": stato fondamentale e primi stati eccitati degli atomi leggeri e intermedi.

La composizione dei momenti è la somma vettoriale secondo le solite regole di composizione della M.Q.; nel caso di due vettori cioè:

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 \Rightarrow L = \begin{cases} l_1 + l_2 \\ \vdots \\ (-1) \\ \vdots \\ |l_1 - l_2| \end{cases}$$

Idem per lo spin; iterare per più  $e^-$ . Poi:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \Rightarrow J = \begin{cases} L + S \\ \vdots \\ (-1) \\ \vdots \\ |L - S| \end{cases}$$

Ogni coppia  $L, S$  definisce uno dei possibili **termini spettrali** che hanno origine dalla configurazione elettronica data. Attenzione: **non è detto che TUTTE le coppie di  $L, S$**  che vengono dal comporre gli  $\mathbf{l}_i$  e gli  $\mathbf{s}_i$  siano compatibili con il principio di Pauli. Vedere esempio seguente.

# Atomo di C:

## composizione di due elettroni sottoguscio $p$

Configurazione elettronica del C:  $1s^2 2s^2$   $2p^2$

Basta considerare gli elettroni del sottoguscio  $2p$  (gli altri non contribuiscono ai momenti angolari totali dell'atomo, essendo in sottogusci pieni):

$$\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 \quad \Rightarrow \quad L = 1 \oplus 1 = \begin{cases} 2 & \text{(stato } D) \\ 1 & \text{(stato } P) \\ 0 & \text{(stato } S) \end{cases}$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 \quad \Rightarrow \quad S = \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} = \begin{cases} 1 & \text{(tripletto)} \\ 0 & \text{(singoletto)} \end{cases}$$

$$\mathbf{L} + \mathbf{S} \quad \Rightarrow \quad \begin{matrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{matrix} \oplus \begin{matrix} 1 \\ 0 \end{matrix} = \begin{cases} 2 \oplus 1 & ({}^3D) \\ 2 \oplus 0 & ({}^1D) \\ 1 \oplus 1 & ({}^3P) \\ 1 \oplus 0 & ({}^1P) \\ 0 \oplus 1 & ({}^3S) \\ 0 \oplus 0 & ({}^1S) \end{cases}$$

Questi sono tutti i **termini spettrali possibili**. Non sono però tutti **permessi** !

## Termini spettrali permessi

Riprendiamo la lista dei **termini spettrali possibili**:

$$\boxed{{}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S}$$

In dettaglio:

**${}^3D$  non è permesso dal principio di Pauli** perchè:

$$L=2 \Rightarrow L_z = \pm 2 \text{ (oltre a } L_z = 0, \pm 1) \Rightarrow \pm 2 = \pm(1+1) \text{ cioè } m_1 = m_2 = \pm 1 \text{ entrambi}$$

$$S=1 \Rightarrow S_z = \pm 1 \text{ (oltre a } S_z = 0) \Rightarrow \pm 1 = \pm\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) \text{ cioè } m_{s1} = m_{s2} = \pm \frac{1}{2} \text{ entrambi}$$

**${}^3S$  non è permesso dal principio di Pauli** perchè:

$$L=0 \Rightarrow L_z = 0 \Rightarrow m_1 = m_2 = 0 \text{ entrambi}; \text{ è vero che algebricamente è anche } 0 = \pm(1-1), \text{ ma } m_1 = +1 \text{ e } m_2 = -1 \text{ (o viceversa) implicherebbero la possibilità di } L_z \neq 0 \text{ e quindi rientrano in termini spettroscopici con } L \neq 0$$

$$S=1 \Rightarrow S_z = \pm 1 \text{ (oltre a } S_z = 0) \Rightarrow \pm 1 = \pm\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) \text{ cioè } m_{s1} = m_{s2} = \pm \frac{1}{2} \text{ entrambi}$$

Quindi i **termini permessi** sono:  $\boxed{{}^1S, {}^1D, {}^3P}$



## Altro metodo

Tabella con tutte e sole le combinazioni possibili dei numeri quantici  $m_i$  e  $m_{s_i}$ :

$m_1$	$m_2$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$M=m_1+m_2$	$M_S= m_{s1}+m_{s2}$	termini spettrali
1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	2	0	$^1D$
1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	1	$^3P$
1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	0	$^1D$ e $^3P$
1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	0	$^1D$ e $^3P$
1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	-1	$^3P$
1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	1	$^3P$
1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	0	$^1D$ , $^3P$ e $^1S$
0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0	$^1D$ , $^3P$ e $^1S$
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	0	$^1D$ , $^3P$ e $^1S$
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	-1	$^3P$
-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	1	$^3P$
-1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1	0	$^1D$ e $^3P$
-1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	0	$^1D$ e $^3P$
-1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	$^3P$
-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	0	$^1D$

## Elettroni e buche

- Abbiamo visto che una configurazione **sottoguscio pieno** di  $e^-$  corrisponde ai momenti angolari totali (orbitale **L**, di spin **S**, totale **J**) e loro componenti nulli.
- La **manca**za di un  $e^-$  può essere convenientemente vista come una **buca**, un fermione di stessa massa ma di carica opposta (*vedere meglio in seguito, stato solido*). Le buche interagiscono come gli  $e^-$  in termini di accoppiamenti dei momenti angolari.
- Nel caso di un sottoguscio pieno più della metà, allora, è conveniente ragionare in termini di **buche** piuttosto che di **elettroni** per trovare i termini spettrali!

## Degenerazione dei termini spettrali

Se non si considera l'interazione coulombiana residua e di spin-orbita, un termine spettrale  $2S+1L$  ha degenerazione

$$(2S + 1)(2L + 1) = \sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J + 1).$$

La somma delle degenerazioni dei termini spettrali dev'essere pari alla degenerazione calcolabile direttamente dalla configurazione elettronica:  $\binom{n_{occ}}{l}$ , dove  $n_{occ}$  è il numero di  $e^-$  che occupano il sottoguscio  $n\ell$

Esempio sul caso  $p^2$ :

$^1S_0$ : deg.  $1 \times 1 = 1$ , o  $2 \cdot 0 + 1 = 1$

$^1D_2$ : deg.  $1 \times 5 = 5$ , o  $2 \cdot 2 + 1 = 5$

$^3P_{0,1,2}$ : deg.  $3 \times 3 = 9$ , o  $(2 \cdot 2 + 1) + (2 \cdot 1 + 1) + (2 \cdot 0 + 1) = 9$

$\Rightarrow$  degenerazione totale 15, che è anche  $\binom{2}{6} = \frac{6!}{2!(6-2)!}$

# Rottura della degenerazione dei termini spettrali

Vedere interazione spin-orbita. È un'interazione di singola particella, ma approssimativamente:

$$H_{so} = \sum_{i=1}^N c(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \approx C_{LS} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

Osservare che:

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

allora è facile valutare l'effetto di  $H_{so}$  sui termini spettrali. Indicato con  $|L, S, J, M_J\rangle$  uno stato del termine spettrale  $^{2S+1}L$ , si ha:

$$\mathbf{L}^2 |L, S, J, M_J\rangle = L(L+1)\hbar^2 |L, S, J, M_J\rangle$$

$$\mathbf{S}^2 |L, S, J, M_J\rangle = S(S+1)\hbar^2 |L, S, J, M_J\rangle$$

$$\mathbf{J}^2 |L, S, J, M_J\rangle = J(J+1)\hbar^2 |L, S, J, M_J\rangle$$

$$\langle L, S, J, M_J | H_{so} | L, S, J, M_J \rangle = \frac{1}{2} C_{LS} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

Esempio stato fondamentale del C: Il termine spettrale  $^3P$  che può avere diversi valori di  $J$  si separa per effetto di  $H_{so}$  in  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$ . (vedere figura)

# Energia dei termini spettrali

## Regole di Hund

Per la determinazione dello stato fondamentale di un atomo a partire dalla sua configurazione elettronica:

- 1) Per una data configurazione elettronica, gli stati sono tanto più profondi in energia quanto più alto è il valore dello spin totale  $S$ .
- 2) Per una data configurazione elettronica ed a parità di spin totale  $S$ , lo stato con il valore massimo del momento angolare orbitale totale  $L$  è lo stato fondamentale.
- 3) Per valori di  $S$  ed  $L$  dati, lo stato fondamentale corrisponde al più piccolo (grande) valore possibile di  $J$  se il guscio incompleto è riempito meno (più) di metà.

## Struttura fine dei multipletti

In generale dunque a un **termine spettrale**  $n^{2S+1}L$  corrisponde un **multipletto** di stati elettronici. L'azione di  $H_{so}$  è tale che la degenerazione originale  $(2S+1)(2L+1)$  viene in parte rimossa e **ciasun termine si scompone in un certo numero di livelli di energia prossima a quella del termine imperturbato**  $\Rightarrow$

- ogni livello di questa **struttura fine**:
- ha energia prossima a quella imperturbata;
- è caratterizzato dal numero quantico  $J$  e quindi classificabile come  $n^{2S+1}L_J$
- ed ha ancora una certa degenerazione:  $(2J+1)$
- tra due livelli adiacenti della struttura fine ( $J' = J+1$ ) l'effetto spin-orbita è:

$$\langle n^{2S+1}L_J | H_{so} | n^{2S+1}L_J \rangle - \langle n^{2S+1}L_{J'} | H_{so} | n^{2S+1}L_{J'} \rangle = C_{LS} J \hbar^2$$

- La degenerazione tra stati con stesso  $J$  si risolve per effetto ad es. di un campo magnetico esterno che interagisce con  $J_z$  (struttura iperfine)

## Accoppiamento jj

Nel caso di forte interazione spin-orbita, è più giusto considerare prima l'accoppiamento tra momento angolare orbitale e di spin del singolo elettrone:

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i : \quad \mathbf{J} = \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i.$$

I termini spettrali in questo caso si indicano con  $(j_1, j_2, \dots, j_N)$ .

Anche qui l'interazione spin-orbita induce una separazione dei livelli con  $J$  diverso, indicati con  $(j_1, j_2, \dots, j_N)_J$ .

Esempio  $np^2$ :

$$l_1 = l_2 = 1, \quad s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow$$

$$j_i = 1 \oplus \frac{1}{2} = \begin{cases} \frac{3}{2} \\ \frac{1}{2} \end{cases}$$

I termini spettrali  $(j_1, j_2)$  sono:  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ ,  $\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right)$ ,  $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)$ .

L'interazione spin-orbita separa i livelli  $(j_1, j_2)_J$ :

$$J = \frac{1}{2} \oplus \frac{1}{2} = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad J = \frac{1}{2} \oplus \frac{3}{2} = \begin{cases} 2 \\ 1 \end{cases} \quad J = \frac{3}{2} \oplus \frac{3}{2} = \begin{cases} 3 \\ 2 \\ 1 \\ 0 \end{cases}$$

Vedere grafico della posizione relativa dei livelli dei multipletti per la configurazione  $np^2$  nei diversi casi di accoppiamento (2.21 Fieschi)

# Transizioni ottiche: approccio

Fra due stati corrispondenti a livelli d'energia  $E_f$  (finale) e  $E_i$  (iniziale) si può avere una transizione ottica (emissione o assorbimento) con fotoni di energia  $\hbar\nu = |E_f - E_i|$ .

- va studiata l'interazione del fotone (onda elettromagnetica) con la funzione d'onda (stato) elettronica;  $|i\rangle$  quella iniziale, e  $|f\rangle$  una possibile finale.
- In certe condizioni (**approssimazione di dipolo**) la probabilità di transizione  $\Pi_{ij}$  è:

$$\Pi_{if} \propto |\langle i | e\mathbf{r} | f \rangle|^2$$

- $e\mathbf{r}$ , l'operatore di dipolo, è **dispari** rispetto all'inversione, allora  $\Pi_{if} \equiv 0$  se  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  hanno la stessa parità per inversione, perchè l'integrando risulta dispari  $\Rightarrow$  **transizione proibita**.
- Se una transizione NON è proibita, comunque non è detto che avvenga.



# Regole di selezione per le transizioni ottiche

- Indipendentemente dallo schema adottato ( $LS$  o  $jj$ ) vale la regola:

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

ed è inoltre proibita la transizione  $J_i = 0 \rightarrow J_f = 0$ . Il segno di  $\Delta J$  è legato alla polarizzazione del fotone.

- Nel caso particolare dello schema  $LS$ , vale inoltre:

$$\Delta S = 0; \quad \Delta L = 0, \pm 1; \quad L_i = 0 \rightarrow L_f = 0 \text{ proibita}$$

Per un  $e^-$  vale:  $\Delta l_i = \pm 1$ , che si ricava facilmente dalle regole di composizione delle armoniche sferiche.

Vedere diagramma dei termini spettrali X (fig. 2.16 Fieschi)