

1 l' Aufbau in atomi a molti elettroni

L'hamiltoniana di Z elettroni in un atomo dal nucleo puntiforme di carica Ze senza termini dipendenti dallo spin o campi esterni e':

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j(\neq i)=1}^Z \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1)$$

Detto \vec{L} il momento orbitale totale degli elettroni ed \vec{S} il loro momento di spin, l'hamiltoniana H di elettroni nel potenziale centrale dovuto al nucleo atomico (interagenti) e' tale che $[H, L^2] = [H, L_z] = 0$. Inoltre, siccome le interazioni non dipendono dallo spin : $[H, S^2] = [H, S_z] = 0$. Conseguenza che gli autostati di H possono essere contemporaneamente autostati di L^2, L_z, S^2, S_z , tutti operatori che commutano tra loro e con H , e li rappresenteremo $|L^2 S^2, L_z S_z\rangle$ (non si includono termini che accoppiano spin ad orbita). Le caratteristiche generali della tavola periodica degli elementi (i periodi) possono essere tutte ricondotte a elettroni non interagenti in un campo centrale efficace, soggetti al principio di Pauli:

$$H \approx H_c = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} - v_c(|\vec{r}_i|) \right) \equiv \sum_{i=1}^Z h_c(i) \quad (2)$$

con, ad es:

$$v_c(|\vec{r}|) = -\frac{Z_{eff}(r) e^2}{r} \quad (3)$$

Diventa un problema ad elettroni indipendenti.

Di nuovo: detto \vec{l} il momento orbitale di un elettrone campione ed \vec{s} il suo momento di spin, l'hamiltoniana h_c per l'elettrone nel potenziale centrale totale efficace e' tale che $[H, l^2] = [H, l_z] = 0$, $[H, s^2] = [H, s_z] = 0$. Conseguenza che gli autostati di h_c possono essere contemporaneamente autostati di l^2, l_z, s^2, s_z , tutti operatori che commutano tra loro e con h_c , e li rappresenteremo come vettori nello spazio di Hilbert di singola particella $|h_c, l^2 s^2, l_z s_z\rangle$, o meglio con i numeri quantici corrispondenti. Nell'ordine: $n = 1, \dots, \infty, l = 0, \dots, n - 1, s = \frac{1}{2}, m_l = -l, \dots, l, m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$.

Le autofunzioni di h_c , corrispondenti a $|h_c, l^2 s^2, l_z s_z\rangle$, in coordinate polari r, ϑ, φ , e coordinata di spin a due valori $\mu = u, d$ (posizione "su" o "giu" nello spinore χ_{s, s_z}) hanno come label i numeri quantici indicati:

$$\begin{aligned} \psi_v(\vec{r}, \mu) &= \psi_{n, l, m}(r, \vartheta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}, \uparrow/\downarrow}(\mu) \\ &= \mathcal{R}_{n, l}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}, \uparrow/\downarrow}(\mu) \end{aligned} \quad (4)$$

dove l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo:

$$\hat{h}_c \psi_v(\vec{r}, \mu) = \epsilon_v \psi_v(\vec{r}, \mu) \quad (5)$$

e' risolta per separazione di variabili. \mathcal{R} e' la soluzione della parte radiale dell'equazione e Y_{lm} sono le armoniche sferiche, soluzione della parte angolare.

La funzione d'onda di tutti gli elettroni sara' il prodotto antisimmetrizzato delle $\psi(i)$. L'antisimmetrizzazione si costruisce cosi':

$$\begin{aligned} \Psi_{v_1, \dots, v_N}((\vec{r}_1, \mu_1) \dots (\vec{r}_N, \mu_N)) &= \mathcal{A} \{ \psi_{v_1}((\vec{r}_1, \mu_1) \dots \psi_{v_N}(\vec{r}_N, \mu_N)) \} \\ &= \sum_P (-1)^P \psi_{v_1}(\vec{r}_{1P}, \mu_{1P}) \dots \psi_{v_N}(\vec{r}_{NP}, \mu_{NP}). \end{aligned} \quad (6)$$

(dove \sum_P e' la somma su tutte le permutazioni e 1_P e' la prima variabile nella permutazione P) . Il risultato e' una Ψ che e' una somma di fattori, in cui variabili orbitali e di spin si mischiano: la funzione d'onda di spin non si fattorizza (tranne che per $N = 1, 2$). Perche' il determinante di Slater di eq.(6) sia non nullo le serie di numeri quantici v_1, v_N debbono essere tutte differenti tra loro (*Principio di Pauli*).

L'energia totale dello stato Ψ_{v_1, \dots, v_N} e' $E_{v_1, \dots, v_N} = \sum_i^N \epsilon_{v_i}$, dove ϵ_{v_i} sono gli autovalori del problema di singola particella di eq.(5).

Gli stati ad energia E piu' bassa sono quelli in cui gli elettroni occupano gli orbitali ψ_{v_i} corrispondenti alle energie ϵ_{v_i} piu' basse. L'operazione di occupare orbitali ad energie via via superiori nello spettro dell'hamiltoniana h_c dicesi *Aufbau* (propriamente: costruzione degli orbitali di atomi a molti elettroni, per energie crescenti, a partire da quello ad energia piu' bassa).

Prima di mostrare come la tavola periodica degli elementi e' il risultato dell'*Aufbau* con gli orbitali di eq.(4), faremo l'*Aufbau* in un caso piu' semplice : *elettroni in quantum dots* . Si comprendera' cosi' il ruolo dell'interazione elettrone-elettrone trascurata nell'approssimazione di campo centrale: $H \rightarrow H_c$.

2 Quantum dot a simmetria cilindrica

Eterostrutture a semiconduttore consentono di confinare elettroni su un piano (per noi a $z = 0$). Se, in piu' si aggiungono *gate* metallici, polarizzandoli opportunamente e' possibile confinarli ancora nelle due dimensioni. In particolare il potenziale visto da elettroni, che li limita all'interno di un cerchio (disco quasi bidimensionale) e' un potenziale di confinamento armonico $v_d(\rho) = \frac{1}{2}m_e\omega_d^2\rho^2$ (le coordinate scelte sono quelle cilindriche: $\vec{r} = \rho, \theta, z (= 0)$). Il dot e' un atomo artificiale del diametro di circa 1000 Å, in cui gli elettroni possono essere aggiunti uno alla volta e interagiscono tra loro con Coulomb.

L' hamiltoniana del dot e':

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m_e\omega_d^2\rho_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Z \sum_{j(\neq i)=1}^Z \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (7)$$

Ignoriamo per il momento l'interazione $e-e$ e scriviamo la soluzione dell'hamiltoniana di singola particella h_d :

$$h_d \psi_{nm}(\rho, \theta) \equiv \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m_e\omega_d^2\rho^2 \right) \psi_{nm}(\rho, \theta) = (n+1) \hbar\omega_d \psi_{nm}(\rho, \theta) \quad (8)$$

Gli $\epsilon_n = (n+1) \hbar\omega_d$ sono gli autovalori dello oscillatore armonico bidimensionale. (Si vedra' piu' avanti che se si mette un campo magnetico in direzione z basta cambiare $\omega_d \rightarrow \omega_0 = \sqrt{\omega_d^2 + \omega_c^2(B)}/4$ ($\omega_c(B) = eB/m_e c$ e' la frequenza di ciclotrone) e sostituire l'autovalore $\epsilon_n \rightarrow \epsilon_{nm} = (n+1) \hbar\omega_0 - \frac{1}{2}m\hbar\omega_c$, quando si ignori lo splitting di spin Zeeman). Gli indici n, m devono essere $n = 0, 1, \dots, \infty$, $m = -n, -n+2, \dots, n-2, n$, cioe' gli m permessi sono pari/dispari se n e' pari/dispari.

Le autofunzioni sono:

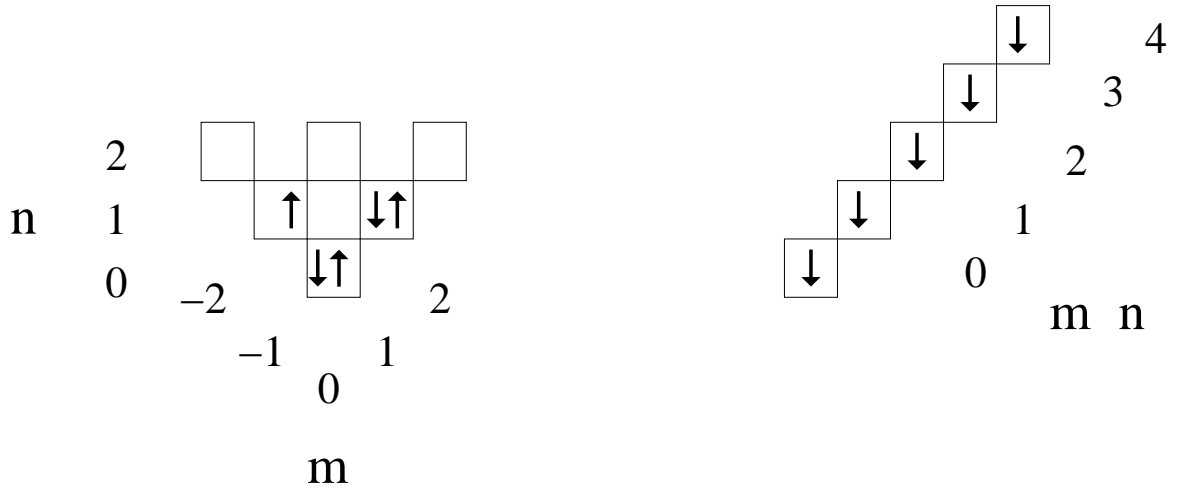
$$\psi_{n,m}(\rho, \theta) = \frac{e^{im\theta}}{l\sqrt{\pi}} R_{n|m|}(t) \quad (9)$$

dove $t = \rho^2/l^2$. Qui la lunghezza dimensionale e' $l = \sqrt{\hbar/m_e\omega_d}$ (centinaia di Å). Le energie vengono dell'ordine dei meV .

La funzione d'onda radiale in eq.(9) e' espressa in termini dei polinomi di Laguerre $L_{n|m|}^\mu$:

$$R_{n|m|}(t) = C_{n|m|} e^{-\frac{t}{2}} t^{|m|/2} L_{\frac{n-|m|}{2}}^{|m|} (t) ; \quad C_{n|m|} = \left[\frac{\left(\frac{n-|m|}{2}\right)!}{\left(\frac{n+|m|}{2}\right)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Gli stati di singolo elettrone $|n, m, s = \frac{1}{2}, s^z\rangle$ (s, s^z possono essere rappresentati come caselle in cui alloggiare spin \uparrow / \downarrow). Questa rappresentazione e' riportata in fig(1). Le caselle a sinistra includono $n = 0(m = 0)$, $n = 1(m = -1, 1)$, $n = 2(m = -2, 0, 2)$ e vi sono alloggiati $N = 5$ elettroni, riempiendo stati ad energie crescenti. In assenza di campo magnetico le caselle vengono riempite completando man mano le shell: prima $n=0$, poi $n=1$, etc. A destra (Figura b) si vede l'effetto di un campo magnetico B lungo z : B preferisce gli stati ad $m > 0$ perche'



a) GS at $B = 0$

b) GS at $B = B^*$

Figure 1: Rappresentazione dei determinanti di Slater: gli stati di singola particella di eq.(4) sono raffigurati come caselle occupate da elettroni (quelle piu' alte corrispondenti a energie piu' alte). Altre chiarificazioni nel testo.

li abbassa in energia rispetto a quelli ad $m < 0$, alzati invece in energia. Abbiamo quindi disegnato solo le caselle corrispondenti ad energie piu' basse che sono quelle con $m = n$, per un campo B particolarmente forte. Le shell non sono piu' completate al crescere del numero di elettroni. Questo puo' solo accadere per un quantum dot. mai per un atomo con i campi B tipici sulla Terra. Essi sono solo piccole perturbazioni. In proporzione, per gli atomi reali, i campi magnetici corrispondenti alla figura b) sarebbero fortissimi: realizzati solo nelle stelle di neutroni ($\gg 10^5 Tesla$)! L'interesse qui e' solo a scopo illustrativo.

Lo stato del sistema ad N elettroni sara' caratterizzato in questa geometria da un label di energia, da S , da $M = \sum_i^N m_i$ e da $S^z = \sum_i^N s_i^z$. M e' la componente del momento angolare orbitale totale lungo la direzione ortogonale al piano (l'asse z). S^z e' la componente dello spin totale lungo l'asse di quantizzazione dello spin (per convenzione asse z nello spazio degli spin, totalmente disgiunto dallo spazio orbitale (e dall'asse z orbitale)). Qui, a differenza del caso degli atomi reali, L^2 non si conserva, anzi non e' nemmeno definito, perche' potenziali esterni, non inclusi nell'hamiltoniana, costringono gli elettroni sul piano $z = 0$: manca la simmetria sferica. Il determinante di Slater raffigurato a sinistra ha $M = 1$, verosimilmente $S = 1/2$ (anche se dalla figura non puo' dedursi univocamente, come chiariremo tra poco) e $S^z = +1/2$. Il determinante di Slater rappresentato dalle caselle a destra ha $M = 10$, $S = 5/2$ e $S^z = -5/2$. E' un determinante a spin totale massimo.

Se si include l'interazione $e - e$ i numeri quantici dei singoli elettroni (ovvero le caselle della rappresentazione data) perdono di significato perche' n, m non si conservano. Lo stato Ψ avra' come numeri quantici (e indici) S, M, S^z (l'interazione $e - e$ conserva M e, ovviamente S, S^z).

Nella fig.(2) sono riportati i livelli energetici per un dot con $N = 5$ elettroni interagenti per tre valori del campo magnetico. I livelli sono ottenuti per diagonalizzazione numerica (metodo di Lanczos). A sinistra, l'energia e' riportata in funzione di M . La lunghezza del tratto indica la degenerazione di spin $2S+1$: tratto triplo $S^z = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$, tratto doppio $S^z = \pm 3/2, \pm 1/2$, tratto singolo $S^z = \pm 1/2$, corrispondenti rispettivamente a $S = 5/2, 3/2, 1/2$. Trattasi di energie di stati interagenti: lo stato corrispondente sara' una combinazione lineare di determinanti di Slater in numero infinito (in questo conto numerico circa 10^5 . Tutti corrispondenti al numero quantico M riportato sotto. Lo stato e' la loro combinazione lineare, costruita in modo tale da essere autostato di S^2 con autovalore S . A guardare i determinanti di Slater che compongono lo stato si desume S^z ed M ma non il valore di S . Quest'ultimo si desume solo dalla degenerazione $2S + 1$ del livello, quale risulta dallo spettro. Questo aspetto

si ripresenterà negli atomi e richiederà una costruzione particolare per dedurre i “termini” dell’*Aufbau* (vedi Sezione 4.2). L’aspetto interessante è che al crescere di B cresce S : B comprime gli elettroni verso il centro del dot. Per ridurre i costi di energia di interazione $e-e$ il sistema ci guadagna a far crescere S così, mettendo gli spin paralleli, provvede il Principio di Pauli a ortogonalizzare gli elettroni. Per mettere gli spin paralleli occorre occupare orbitali di singola particella a m ed energia ϵ_{nm} più alta. Cresce così anche M . Se l' m è più grande, maggiore è la probabilità di presenza dell’elettrone più discosto dal centro.

A destra nella figura c’è la corrispondente densità di carica radiale, in funzione della distanza dal centro del dot. Al crescere di B cresce M e aumenta la densità di carica sul bordo. Nella fig.(3) ci sono i livelli più bassi di un dot a $N = 4$ elettroni interagenti, al

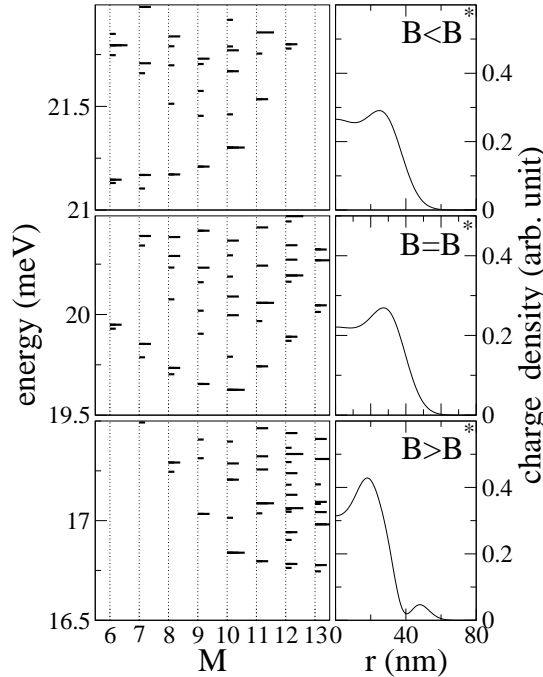


Figure 2: Livelli di energia del dot per $N = 5$ elettroni interagenti. La forza dell’interazione coulombiana è parametrizzata al valore $U = 13 \text{ meV}$ da confrontarsi con l’energia di separazione dei livelli del potenziale di confinamento $\hbar\omega_d = 7 \text{ meV}$ e con i valori del campo magnetico : (in unità di $\hbar\omega_c$): $B = 5 \text{ meV}$ [alto], $B = B^* = 7 \text{ meV}$ [medio], $B = 11.5 \text{ meV}$ [basso]. L’ M totale è sull’asse x . (la lunghezza del tratto indica: $S = 1/2, 3/2, 5/2$). A destra le distribuzioni radiali della densità di carica

crescere del campo magnetico. È un effetto dell’interazione $e-e$ l’incrocio dei livelli, che rende fondamentale, al crescere di B uno stato a S via via più alto. Accanto al valore di S e M dello stato fondamentale di turno, sono riportate le rappresentazioni del determinante di Slater che più contribuisce a quello stato.

3 Regole di Hund

L’interesse per il caso $N = 4$, riportato in fig.(3), sta in un fenomeno, qui visibile e comune negli atomi, che mette in evidenza il ruolo determinante dell’interazione $e-e$, al di là dell’approssimazione di potenziale centrale, insieme al Principio di Pauli. A $B = 0$ lo stato fondamentale ha $S = 1$. Appena si accende B si tramuta in $S = 0$!

A fianco, nella fig.(3) è riportato determinante di Slater più rilevante nella composizione dello stato. La prima shell $n = 0$ è completa con due elettroni in singoletto e può dirsi inerte. Della seconda shell, $n = 1$, sono orbitali degeneri e ortogonali quelli corrispondenti a $m = \pm 1$. Hanno quindi energie uguali a $B = 0$, in assenza di interazione $e-e$, i due stati descritti dai determinanti di Slater raffigurati, ovvero:

$S = 1$: i due elettroni $n = 1$ occupano orbitali $m = \pm 1$ e lo stato è di tripletto (indicato, per semplicità da due spin paralleli).

$S = 0$: i due elettroni $n = 1$ occupano lo stesso orbitale orbitale (quello favorito dal campo magnetico: $m = 1$) e lo stato è di singoletto (due spin opposti nella stessa casella).

Perché a $B = 0$ è favorito il primo rispetto al secondo? Notare che con $S = 1$ il dot acquista un momento magnetico: diventa per così dire “ferromagnetico”. Perché vince il tripletto sul singoletto a parità di energia degli orbitali $n = 1$, $m = \pm 1$?

$N=4$

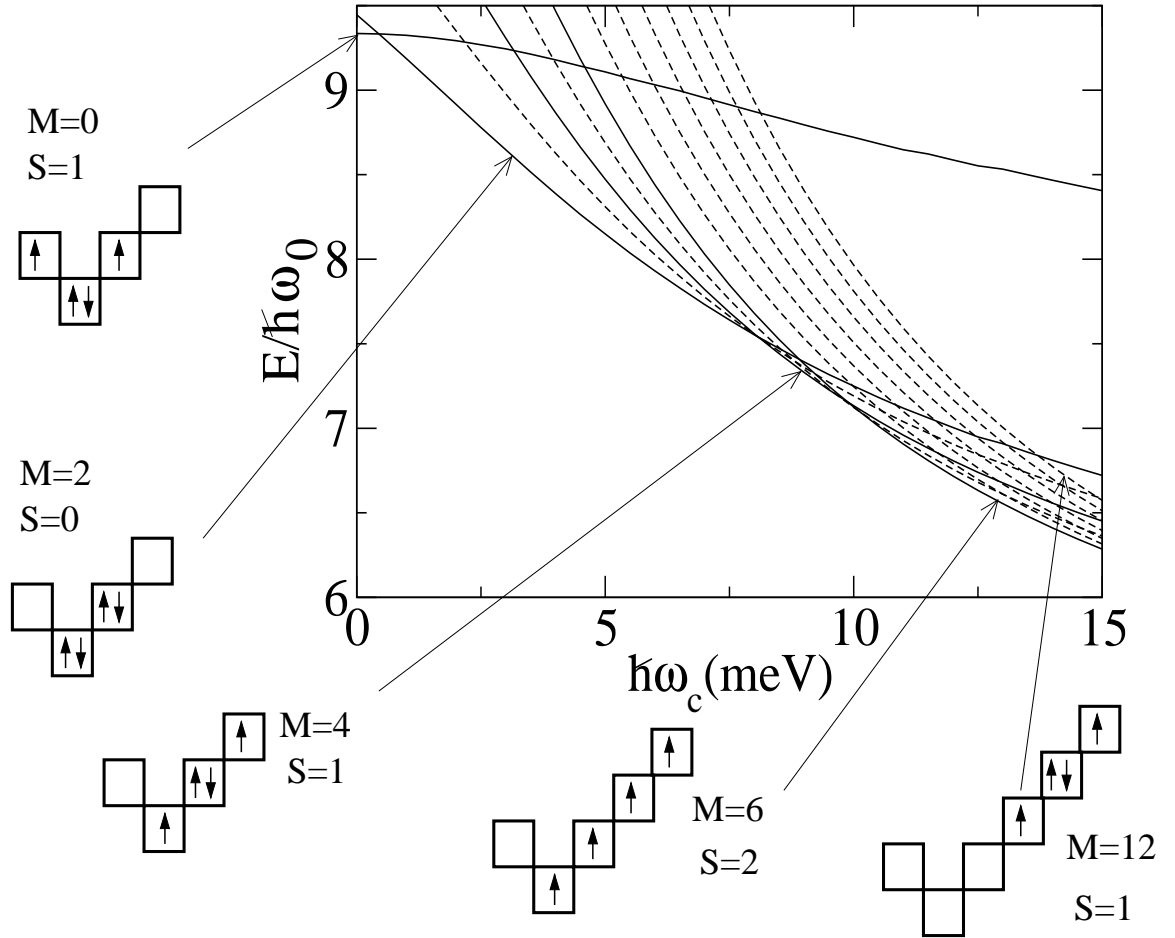


Figure 3: Dot con $N = 4$ elettroni interagenti: Spettro di energia al crescere del campo magnetico. Incroci di livelli verso stati a spin e momento angolare totali piu' alti. (Altri chiarimenti nel testo).

Calcoliamo l'interazione $e-e$ come correzione perturbativa alle energie di singola particella. Consideriamo i due soli elettroni della seconda shell $n=1$. La perturbazione coulombiana certo ha anche elementi di matrice che coinvolgono gli elettroni della prima shell, ma si verifica che sono trascurabili. La prima shell è inerte, completa nel suo singoletto.

L'energia imperturbata dei due elettroni considerati è ($B=0$): $E_0 = 2\epsilon_{n=1}$. Ci sono quattro stati possibili a due elettroni che descrivono l'occupazione degli orbitali **ortogonali** $m = \pm 1$, denominati φ_a, φ_b nel seguito:

1. Due e^- a spin \uparrow :

$$\begin{aligned}\psi_1(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(r_1)\alpha(\mu_1) & \varphi_a(r_2)\alpha(\mu_2) \\ \varphi_b(r_1)\alpha(\mu_1) & \varphi_b(r_2)\alpha(\mu_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(\mu_1)\alpha(\mu_2) [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) - \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)]\end{aligned}\quad (11)$$

2. e^- in φ_a a spin \downarrow , e^- in φ_b a spin \uparrow :

$$\begin{aligned}\psi_2(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(r_1)\beta(\mu_1) & \varphi_a(r_2)\beta(\mu_2) \\ \varphi_b(r_1)\alpha(\mu_1) & \varphi_b(r_2)\alpha(\mu_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2)\beta(\mu_1)\alpha(\mu_2) - \varphi_b(r_1)\varphi_a(r_2)\alpha(\mu_1)\beta(\mu_2)]\end{aligned}\quad (12)$$

3. e^- in φ_b a spin \downarrow , e^- in φ_a a spin \uparrow :

$$\psi_3(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2)\alpha(\mu_1)\beta(\mu_2) - \varphi_b(r_1)\varphi_a(r_2)\beta(\mu_1)\alpha(\mu_2)]\quad (13)$$

4. Due e^- a spin \downarrow :

$$\psi_4(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(\mu_1)\beta(\mu_2) [\varphi_a(r_1)\varphi_b(r_2) - \varphi_a(r_2)\varphi_b(r_1)]\quad (14)$$

L'hamiltoniana va diagonalizzata nel sottospazio di questi quattro stati. Definiamo:

$$\begin{aligned}K_{ab} &\equiv \int \int dr_1 dr_2 \frac{e^2 |\varphi_a(r_1)|^2 |\varphi_b(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} \\ I_{ab} &\equiv \int \int dr_1 dr_2 \frac{e^2 \varphi_a^*(r_1)\varphi_b(r_1)\varphi_b^*(r_2)\varphi_a(r_2)}{|r_1 - r_2|}\end{aligned}\quad (15)$$

Sia K_{ab} che I_{ab} sono sempre positivi. Ovvio per K_{ab} che è l'interazione "diretta" elettrostatica "classica", ma chiaro anche per I_{ab} che ha la forma di una autoenergia della "distribuzione di carica" $e\varphi_a^*(r)\varphi_b(r)$. I_{ab} è l'energia potenziale dell'interazione di "scambio". Di contro a K_{ab} , non ha analogo classico.

Gli elementi di matrice dell'interazione $e-e$ sono:

- 1.

$$\langle \psi_1 | H_{e-e} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_4 | H_{e-e} | \psi_4 \rangle = K_{ab} - I_{ab}\quad (16)$$

- 2.

$$\langle \psi_2 | H_{e-e} | \psi_2 \rangle = K_{ab}\quad (17)$$

In questo caso l'interazione di scambio non c'è per l'ortogonalità delle componenti di spin.

3. C'è un elemento di matrice tra 2 e 3:

$$\langle \psi_2 | H_{e-e} | \psi_3 \rangle = -I_{ab}\quad (18)$$

La matrice hamiltoniana da diagonalizzare e':

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_a + \epsilon_b + K_{ab} - I_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_a + \epsilon_b + K_{ab} & -I_{ab} & 0 \\ 0 & -I_{ab} & \epsilon_a + \epsilon_b + K_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_a + \epsilon_b + K_{ab} - L_{ab} \end{pmatrix} \quad (19)$$

che ha come autovalori $E_t = \epsilon_a + \epsilon_b + K_{ab} - I_{ab}$ appartenenti al tripletto: $\{\psi_1, \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 + \psi_3), \psi_4\}$, e $E_s = \epsilon_a + \epsilon_b + K_{ab} + I_{ab}$ appartenente al singoletto $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_2 - \psi_3)$.

Il tripletto e' sempre piu' basso del singoletto ! In altre parole l'interazione di scambio tra orbitali ortogonali favorisce l'allineamento ferromagnetico degli spin.

Notare che questo si e' visto nel caso dell' He , dove tutti i tripletti erano piu' bassi in energia dei singoletti costruiti con gli stessi orbitali (ortogonali). Ad es., le autofunzioni scritte sopra sono esattamente quelle dell' He per il primo e secondo stato eccitato se si pone $a \equiv 1s$, $b \equiv 2s$.

Questa e' l'origine della prima regola di Hund che dice che lo stato fondamentale (in una shell) deve avere la massima possibile molteplicita' di spin. Le regole di Hund che conseguono, guidano empiricamente le attribuzioni di energia nell'*Aufbau* degli orbitali degli atomi a molti elettroni. Individuano gli stati ad energia piu' bassa:

- Lo spin totale deve essere massimo
 - il momento orbitale L totale deve essere il piu' alto possibile, compatibilmente con la regola precedente
 - il momento angolare totale $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ prende autovalore $J = |L - S|$ se la shell e' meno che semipiena, prende autovalore $J = L + S$ se la shell e' piu' che semipiena.
- (e' una regola che entra in gioco in presenza di accoppiamento spin-orbita)

Nella fig.(3) le regole di Hund non valgono piu' non appena i due orbitali $n = 1$, $m = \pm 1$ non sono piu' degeneri, cosa che accade mettendo un piccolo campo magnetico. Percio' il primo incrocio di livelli in figura da stato di tripletto a stato di singoletto.

Notare che la struttura orbitale e' mantenuta rigida (un elettrone in ciascuno degli orbitali a, b). Tutto il gioco avviene nello spazio degli spin. Un operatore hamiltoniano equivalente per questo sottospazio a quattro stati e':

$$\mathcal{H}_H = \frac{1}{2}(E_s + E_t) - \frac{1}{2}(E_s - E_t) \left(2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 + \frac{1}{2} \right) \rightarrow \text{const} - I_{ab} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2, \quad (20)$$

perche' $2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 + \frac{1}{2} = (\vec{s}_1 + \vec{s}_2)^2 - s_1^2 - s_2^2 + \frac{1}{2} = (\vec{s}_1 + \vec{s}_2)^2 - 1$ con autovalori ± 1 per tripletto/singoletto. Si vede che l'interazione di scambio I_{ab} , che favorisce il tripletto, nasce dalla sovrapposizione di stati orbitali $\varphi_a^*(r) \varphi_b(r)$. Il pedice H sta per "Heisenberg" (anche se nasce da un'osservazione di Dirac).

E' tuttavia vero che la preferenza in energia di stati di singoletto e' di gran lunga piu' frequente nelle molecole e nei solidi, di quanto non lascino supporre le regole di Hund. Del pari, e' piu' frequente l'antiferromagnetismo del ferromagnetismo nei solidi (ed 3He liquido) (cioe' segno + in eq.(20), a destra). Questo perche' in questi sistemi a piu' atomi gli orbitali a, b sono centrati su siti diversi e non sono ortogonali. La derivazione di sopra, quindi, non si applica. Un esempio sara' lo stato fondamentale della molecola H_2 .

4 La tavola periodica di Mendeleev

4.1 I periodi

Torniamo ora al potenziale centrale degli atomi veri. Gli autostati "fisici" dell' hamiltoniana di eq.(2) con potenziale centrale sono i determinanti di Slater ($Sdet$): $\{|n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}\} >$ dove la parentesi graffa indica la collezione di numeri quantici di ciascuna i -ma autofunzione di singola particella dell'hamiltoniana $h_c(i)$. Le shell ora sono caratterizzate da $l = s, p, d, f, \dots$

Hanno $(2l + 1)$ caselle corrispondenti agli orbitali degeneri e ortogonali caratterizzati da m_l , che possono alloggiare un massimo di $2(2l + 1)$ elettroni (a $m_s = \pm \frac{1}{2}$).

Poniamo sotto i nostri occhi la tavola di Mendeleev (1869).

Le righe orizzontali si chiamano periodi:

1. H ed He (la shell $1s$)
2. otto elementi ($Z = 3 \div 10$):
la shell $2s$: $Li - Be$, e $2p$: $B - Ne$.
3. otto elementi ($Z = 11 \div 18$):
la shell $3s$: $Na - Mg$, e $3p$: $Al - A$,
4. diciotto elementi ($Z = 19 \div 36$):
 $K - Kr$ (le shell $4s, 3d$: elementi di transizione del Ferro, e $4p$)
5. diciotto elementi ($Z = 37 \div 54$): $Rb - Xe$ (le shell $5s, 4d$ e $5p$)
6. trentadue elementi ($Z = 55 \div 86$): (le shell $6s$: $Cs - Ba$, $4f$: $Ce - Lu$ (metalli delle terre rare : Lantanidi), $5d$: $La - Hg$, e $5p$: $Tl - Rn$)
7. un periodo incompleto ($Z = 87 \div ?$): (le shell $7s$: $Fr - Ra$, $5f$: $Th - Cf$ (metalli del gruppo dell'Uranio: Attinidi), ...

La periodicità si riconosce nel volume atomico (volume contenente un grammoatomo) che ha dei picchi pronunciatissimi ai gas nobili e dei minimi a centro shell.

Proprietà varie

Litio e Berillio sono metalli (conducibilità elettrica alta, che diminuisce con la temperatura). Il Boro ha bassissima conducibilità elettrica che aumenta rapidamente con la temperatura. Il Carbonio è un isolante (quasi nulla indipendentemente dalla temperatura).

Gli elementi del primo gruppo sono i metalli alcalini (litio, sodio, potassio, rubidio e cesio). I vapori sono monoatomici.

Gli elementi del secondo gruppo sono i metalli alcalino-terrosi (berillio, magnesio, calcio, stronzio, bario, radio) più duri e meno reattivi degli alcalini.

Dei metalli di transizione si dirà in seguito.

Gli elementi del terzo gruppo sono Boro, Alluminio, Scandio, Ittrio (ossido: Y_2O_3) e Lantanio (ossido: La_2O_3).

Il Fluoro è fortemente elettronegativo. Seguito dall'ossigeno e dall' azoto.

4.2 I termini nell' accoppiamento LS

Ignoriamo l'accoppiamento spin-orbita e trattiamo l'interazione $e - e$ come la perturbazione più rilevante, tramite le regole di Hund. In presenza di interazione $e - e$, centrali sono i valori degli ossevabili conservati L ed S : Usando la notazione spettroscopica, ad ogni coppia L, S corrisponde un cosiddetto "termine" :

$$^{2S+1}L_J \quad (21)$$

con degenerazione $(2L + 1)(2S + 1)$ data dai possibili valori di M_L, M_S (nel seguito, non riporteremo J). Come derivare i termini ammissibili conoscendo la configurazione elettronica imperturbata, ovvero la sequenza, ad es: $1s^2 2s^2 2p^x$ etc ? Si danno tre casi:

shell completa C'è un solo modo per completare una shell. Una shell completa ammette un unico $Sdet$. Avrà quindi necessariamente $S = 0, L = 0$ cosicché la degenerazione è $g = 1$. Trattasi quindi di uno stato 1S . In genere gli elettroni che completano la shell restano congelati, nel senso che le proprietà elettroniche dell'atomo e la sua risposta a perturbazioni esterne (es. luce) e al legame chimico con altri sono influenzate solo da shell incomplete.

shell incompleta Vi sono due sottocasi: a) e^- equivalenti, od b) inequivalenti. Equivalenti se hanno gli stessi nl , inequivalenti altrimenti.

a) : Vi siano $k e^-$ nella shell nl (con $k < 2(2l + 1)$): il numero di $Sdet$ possibili (degeneri) e'

$$g = \binom{2(2l + 1)}{k} \quad (22)$$

(nel seguito, ad esempio, il caso di p^2 : $g = 15$). Occorre, a partire da questi 15 $Sdet$ che formano una buona base nella shell p costruire altrettanti autostati di $H_c, l_1^2, l_2^2, L, S^2, L_z, S_z$ che sono osservabili che commutano. Dallo $Sdet$ si leggono direttamente L_z, S_z . Sono ovvi $l_1 = l_2 = p$. Non e' ovvio, invece, quali siano gli autovalori di S, L che sono ammessi dal principio di Pauli.

La costruzione che segue serve a determinare appunto gli autovalori possibili di S, L e quindi i termini, che saranno poi ordinati in energia con l'aiuto delle regole di Hund. Questo consente di interpretare lo spettro di ogni atomo.

b) : Supponiamo vi siano due shell incomplete (puo' accadere in presenza, per es. di elettroni d). Gli elettroni delle due diverse shell sono inequivalenti. Ad es un elettrone s ed uno d , oppure uno $2p$ ed uno $3p$. Nel secondo caso la degenerazione e'

$$\binom{6}{1} \cdot \binom{6}{1} = 36 \quad (23)$$

Non vi sono vincoli imposti dal Principio di Pauli: $L \in (|l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2) \in (0, 1, 2)$, $S \in (0, 1)$. Il numero di stati e' $g = \sum_{L,S} (2L+1)(2S+1) = (1+3) + (3+9) + (5+15) = 36$.

I termini (ordinati secondo le regole di Hund) sono ${}^3D_1, {}^3P_0, {}^3S_1, {}^1D_2, {}^1P_1, {}^1S_0$.

Completiamo ora l'esempio di due elettroni np equivalenti, usando un procedimento costruttivo.

Nella prima casella della tabella che segue poniamo lo $Sdet = |\{n_i, l_i, m_{li} m_{si}\} \rangle \equiv (m_{l1} m_{l2})$ (senza sovrasegno e' spin \uparrow ($m_{si} = +\frac{1}{2}$), con sovrasegno e' per spin \downarrow). Vanno elencati tutti e soli gli $Sdet$ che soddisfano il principio di Pauli. A fianco i loro M_L, M_S facilmente desumibili (riportiamo solo quelli con $M_L \geq 0, M_S \geq 0$. Ce ne sono corrispondenti per $M \rightarrow -M$) :

det	M_L	M_S	det	M_L	M_S
($\overline{11}$)	2	0	($0 \overline{0}$)	0	0
(10)	1	1	($1 \overline{-1}$)	0	0
($\overline{10}$)	1	0	($1 -1$)	0	1
($\overline{10}$)	1	0	($\overline{1} -1$)	0	0

Ora facciamo una tabella M_S, M_L e riportiamo in casella il numero di determinanti che corrispondenti a ciascuna coppia M_S, M_L :

M_L	-2	-1	0	1	2
M_S	1	1	1	1	
0	1	2	3	2	1
-1		1	1	1	

Poiche' il numero dei $Sdet$ e' pari al numero degli autostati che si possono costruire diagonalizzando l'hamiltoniana inclusiva dell' H_{e-e} rappresentata su questa base di eq.(24), i numeri riportati in tabella e' anche il numero degli autostati che si troverebbero con quella coppia (M_S, M_L). Essi ovviamente si ottengono da particolari combinazioni lineari degli $Sdet$ di base. Noi rinunceremo a trovarli. Ma useremo un procedimento indiziaro per dedurre i loro L, S e capire quali siano i termini permessi. Cosi' come nel dot si desumeva S dalla degenerazione (se vi erano $2S + 1$ stati degeneri corrispondenti ai diversi valori di S_z), cosi' qui si desume L, S dalla degenerazione M_S, M_L . Poiche' $M_S \in (-1, 0, 1)$ in tabella (25) si puo' avere al massimo $S = 1$. Guardando le verticali cerchiamo l' L massimo compatibile con $S = 1$: gli

$M_S = \pm 1$ ammettono solo stati con $M_L \in (-1, 0, 1)$ quindi il massimo L possibile e' $L = 1$. C'e' allora il termine 3P . Per procedere, sottraiamo ora da ciascuna casella coinvolta nello stato $S = 1, L = 1$ un'unita', come se avessimo accantonato gli stati che appartengono al 3P , appena individuati. Otteniamo:

$$\begin{array}{c|ccccc}
 & M_L & -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\
 \hline
 M_S & 1 & & & & & \\
 & 0 & 1 & 1 & 2 & 1 & 1 \\
 & -1 & & & & &
 \end{array} \quad (26)$$

Qui si vede che e' sopravvissuto solo $M_S = 0$. Quindi possono dedursi solo stati a $S = 0$. In particolare, procedendo come prima, si capisce che e' possibile uno stato ad $L = 2$ (termine quindi 1D), ed uno a $L = 0$ (termine 1S). Il numero totale di stati e'

$$\sum_{termini} (2L + 1)(2S + 1) = 1 + 9 + 5 = 15 \quad (27)$$

Per le regole di Hund vanno ordinati (dal piu' basso al piu' alto in energia) cosi': ${}^3P, {}^1D, {}^1S$.

L'esempio qui sviluppato e' aderente alla shell incompleta $2p^2$ del Carbonio o $3p^2$ del Silicio, che infatti hanno come stato fondamentale il 3P .

5 Atomo in campo magnetico

Scriviamo l'hamiltoniana classica di una carica Q in un campo elettromagnetico descritto dal quadripotenziale (φ, \vec{A}) . La carica e' soggetta alla forza

$$\vec{F} = Q \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{H} \right) \quad (28)$$

dove

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}. \quad (29)$$

Per derivare l'Hamiltoniana partiamo da una delle Lagrangiane che riproducono l'equazione del moto corretta:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m \dot{\vec{q}}^2 - Q\varphi(q) + \frac{Q}{c} \dot{\vec{q}} \cdot \vec{A}(\vec{q}) \quad (30)$$

con l'equazione di Eulero-Lagrange (in coordinate cartesiane):

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x}. \quad (31)$$

(e similmente per y, z). Si ottiene infatti:

$$m\ddot{x} = QE_x + \frac{Q}{c} [\vec{v} \times \vec{H}]_x \quad (32)$$

Il momento \vec{p} e' definito come:

$$\vec{p} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{q}}} = m\dot{\vec{q}} + \frac{Q}{c} \vec{A} \quad (33)$$

e l'Hamiltoniana diventa:

$$\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = \vec{p} \cdot \dot{\vec{q}} - \mathcal{L} = \frac{1}{2} m \dot{\vec{q}}^2 + Q\varphi(\vec{q}) \rightarrow \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{Q}{c} \vec{A} \right)^2 + Q\varphi \quad (34)$$

C'e' qualcosa di mistico circa l'apparire del potenziale vettore nel momento canonico. Noi siamo usi a riconoscere come fisico il momento cinetico: $\dot{\vec{q}} = m\vec{v}$. Si puo' capire pensando al fatto che se una particella carica si muove in un campo magnetico esterno, quest'ultimo porta anche un momento dato dall'integrale di volume del vettore di Pointing:

$$\vec{p}_{em} = \frac{1}{4\pi c} \int dV (\vec{E} \times \vec{H}) \quad (35)$$

A basse velocita' ($v \ll c$) attribuiamo \vec{H} interamente alla sorgente esterna: $\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$. Il campo elettrico e' dovuto alla carica stessa, secondo l'eq. di Poisson:

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi Q \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (36)$$

$$\vec{p}_{em} = -\frac{1}{4\pi c} \int dV \left(\vec{\nabla} \varphi \times \vec{\nabla} \times \vec{A} \right) . \quad (37)$$

L'identita' vettoriale:

$$\int dV \left(\vec{\nabla} \varphi \times \vec{\nabla} \times \vec{A} \right) = - \int dV \left[\vec{A} \times \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \varphi) - \vec{A} \operatorname{div} \vec{\nabla} \varphi - (\vec{\nabla} \varphi) \operatorname{div} \vec{A} \right] , \quad (38)$$

con il primo e terzo addendo a destra nulli restituisce:

$$\vec{p}_{em} = -\frac{1}{4\pi c} \int dV \vec{A} \nabla^2 \varphi = \frac{1}{c} \int dV \vec{A} Q \delta(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{Q}{c} \vec{A} , \quad (39)$$

cosicche'

$$\vec{p} = \vec{p}_{cin} + \vec{p}_{em} = m\vec{v} + \frac{Q}{c} \vec{A} \quad (40)$$

diventa plausibile.

La funzione di partizione classica e'

$$\mathcal{Z}_{cl} = \int d\vec{q}_1 \dots \int d\vec{q}_N \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{p}_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{p}_N e^{-\beta \mathcal{H}_{cl}} \quad (41)$$

dove $\mathcal{H}_{cl} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \left(\vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}_i \right)^2 + U(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$, con U che contiene le interazioni tra le particelle e i potenziali esterni. La sostituzione

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \quad (42)$$

negli integrali sull'impulso non ne cambia gli estremi di integrazione visto che essi sono ∞ . Dunque, il potenziale vettore \vec{A} scompare dall'espressione di \mathcal{Z}_{cl} : *La funzione di partizione classica non dipende dal campo magnetico*. Poiche' sussistono le relazioni termodinamiche per la magnetizzazione :

$$\vec{\mathcal{M}} = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vec{H}} \quad \text{con} \quad \mathcal{F} = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}_{cl} \quad (43)$$

la fisica classica non ha nessuna spiegazione per il magnetismo.

5.1 Elettrone in campo magnetico: approccio quantistico

Dalla teoria classica si ricava che gli elettroni in moto orbitale hanno un momento di dipolo magnetico $\vec{\mathcal{M}}$ associato ad essi:

$$\frac{d\vec{l}}{dt} = \vec{\mathcal{M}} \times \vec{B} = -\frac{e}{2mc} \vec{l} \times \vec{B} \quad (44)$$

$\omega_L = eB/2mc$ e' la frequenza di precessione di Larmor.

L'Hamiltoniana dell'elettrone ($Q = -e$) e':

$$\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\varphi \quad (45)$$

richiede la sostituzione $\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$ (notare che $\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} = 2\vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{\hbar}{i} \operatorname{div} \vec{A}$ e solo nella gauge trasversa "commutano "). Per un campo uniforme si usa di solito:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r} \quad (46)$$

e si ottiene:

$$\begin{aligned} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 &\rightarrow \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 \\ &= \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2mc} (\vec{H} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{8mc^2} (\vec{H} \times \vec{r})^2 . \end{aligned} \quad (47)$$

Poiche' $(\vec{H} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} = (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{H}$, compaiono il momento angolare \vec{l} e il magnetone di Bohr: $\mu_B = e\hbar/2mc = 5.79 \times 10^{-9} \text{ eV/gauss}$. Nel caso di un campo $\vec{H} = H\hat{z}$ si ha l'hamiltoniana di accoppiamento del moto orbitale dell'elettrone col campo H :

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \mu_B \vec{l} \cdot \vec{H} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) . \quad (48)$$

Anche lo spin ha un momento magnetico associato (messo in evidenza dall'esperienza di Stern e Gerlach (1922) sull' $Ag [Kr]5s4d^{10} \rightarrow^2 S_{1/2}$):

$$\vec{\mathcal{M}}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 5.79 \cdot 10^{-9} \text{ eV/gauss} \quad (49)$$

(μ_B e' il magnetone di Bohr: per un controllo delle dimensioni, ricordare che $\hbar c/e = 0.658 \cdot 10^{-7} \text{ gauss cm}^2$).

Il calcolo del fattore giromagnetico di spin g_s e' uno dei maggiori successi della Elettrodinamica Quantistica:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} g_s^{(teor)} &= 1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots = 1.0011595246 \pm (\dots 20) \\ \frac{1}{2} g_s^{(sper)} &= 1.0011595221 \pm (\dots 4) \end{aligned} \quad (50)$$

dove $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ e' la costante di struttura fine.

I termini dipendenti dallo spin dell'hamiltoniana complessiva per l'elettrone in campo H sono (qui e nel seguito l, s sono adimensionali. In piu' poniamo nel seguito $g_s = 2$):

$$2\mu_B \vec{s} \cdot \vec{H} \quad e \quad spin - orbita : \quad \lambda \vec{s} \cdot \vec{l} . \quad (51)$$

ovvero, l'hamiltoniana completa e':

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} - e\varphi + \mu_B (\vec{l} + 2\vec{s}) \cdot \vec{H} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) + \lambda \vec{l} \cdot \vec{s} . \quad (52)$$

L'operatore "momento magnetico " e':

$$\vec{\mu} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{H}} = -\mu_B (\vec{l} + 2\vec{s}) - \frac{e^2}{4mc^2} (x^2 + y^2) \vec{H} . \quad (53)$$

dove il primo contributo e' quello paramagnetico, il secondo il diamagnetico.

Per un atomo a molti elettroni

$$\sum_i (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i) = (\vec{L} + 2\vec{S}) . \quad (54)$$

E' naturale separare l'hamiltoniana in un contributo indipendente da H ed uno che ci dipende: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_M$,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_o &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - e \sum_i \varphi(\vec{r}_i) + e^2 \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \\ \mathcal{H}_M &= \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H} + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} \sum_i (x_i^2 + y_i^2) . \end{aligned} \quad (55)$$

Non daremo l'argomento per il quale $\sum_i \lambda_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \rightarrow \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$. La sostituzione e' dimostrata legittima solo se siamo in un sottospazio a L, S fissati. Tuttavia, siccome $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}[(\vec{L} + \vec{S})^2 - L(L+1) - S(S+1)]$, M_L ed M_S non saranno piu' buoni numeri quantici e saranno sostituiti da J, M_J . Il multipletto LSJ ha degenerazione $2J+1$ al variare di M_J .

6 Paramagnetismo e diamagnetismo negli atomi

Per atomi nei campi magnetici dei laboratori terrestri e' in genere piu' che sufficiente trattare \mathcal{H}_M perturbativamente. Gli autostati imperturbati (cioe' di \mathcal{H}_o) sono $|LSJ, M_J\rangle$ (indicati genericamente con $|n\rangle$ nel seguito) Gli autovalori perturbati saranno:

$$E_n \rightarrow E_n + \langle n | \mathcal{H}_M | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \mathcal{H}_M | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} \quad (56)$$

con

$$\Delta E_n = \mu_B \vec{H} \cdot \langle n | \vec{L} + 2\vec{S} | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle. \quad (57)$$

Se il primo termine non e' nullo esso domina (verificare che per campi di 1 *Tesla* e' circa 10^{-4} eV: $\mu_B H L \sim (\hbar^2/2ma_B^2) \times Ha_B^2/(hc/e)$). Gli altri sono importanti a $J = 0$ (verificare che il terzo ed il secondo sono circa dello stesso ordine: $(e^2/8mc^2) \times (Ha_B/\mu_B H)^2 \times \mathcal{E}_H \sim 1$).

- shell piena : $L = S = J = 0$:

solo il terzo termine contribuisce:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (58)$$

(poiche' lo stato e' sfericamente simmetrico, e' $\langle x_i^2 \rangle = \langle r_i^2 \rangle / 3$). La suscettivita' diamagnetica di Larmor e':

$$\chi = -\frac{N}{\mathcal{V}} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial \vec{H}^2} = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{\mathcal{V}} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \quad (59)$$

Questo e' un risultato a temperatura $T = 0$ ma la gap che separa lo stato $|0\rangle$ dagli stati eccitati e' cosi' grande che la suscettivita' e' praticamente indipendente da T .

- shell incompleta.

La difficolta' e' che gli stati $|n\rangle$ sono autostati di \vec{J} e non di $\vec{L} + g_o \vec{S}$ (con $g_o = 2[1 + \alpha/2\pi + \mathcal{O}(\alpha^2)] \approx 2.0023$ ($\alpha = e^2/\hbar c$)). Lo stato $|0\rangle$ e' $2(2J+1)$ volte degenero e sembra un problema di teoria perturbativa con stato degenero. Ci semplifica la vita il teorema di Wigner-Eckart che garantisce che gli elementi di matrice rilevanti sono proporzionali agli elementi di matrice di \vec{J} , con costante di proporzionalita' per l'intero sottospazio:

$$\langle LSJ, M_J | \vec{L} + 2\vec{S} | LSJ, M_J' \rangle = g(LSJ) \langle LSJ, M_J | \vec{J} | LSJ, M_J' \rangle. \quad (60)$$

E' facile allora derivare $g(LSJ)$. Useremo un argomento euristico per giustificare il teorema.

\vec{J} e' una costante del moto. $\vec{L} + 2\vec{S}$, o un altro vettore che non lo e', puo' essere immaginato come in precessione attorno a \vec{J} . Solo la componente $\parallel \vec{J}$ rimane conservata, mentre le altre mediano a zero (come pure deve essere $M_J = M_J'$). Allora si ha:

$$g(LSJ) = \frac{\langle LSJ, M_J | (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) | LSJ, M_J \rangle}{\langle LSJ, M_J | \vec{J}^2 | LSJ, M_J \rangle} = \frac{L(L+1) + 2S(S+1) + 3\vec{L} \cdot \vec{S}}{J(J+1)} \quad (61)$$

e poiche' $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}[(\vec{L} + \vec{S})^2 - L(L+1) - S(S+1)]$, si ottiene:

$$g(LSJ) = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (62)$$

che e' il fattore di Lande'. Se l'occupazione termica dei multipletti a energia piu' alta e' trascurabile si rimane nel sottospazio a J fissato e si puo' sostituire, in questo sottospazio:

$$\vec{L} + 2\vec{S} \rightarrow g(LSJ) \vec{J} \quad (63)$$

ed il momento magnetico permanente e':

$$\vec{\mu} = -g(LSJ) \mu_B \vec{J} . \quad (64)$$

Questo momento magnetico da' luogo, allo splitting in campo magnetico del multipletto J .

Un atomo come il sodio che ha un e^- dispari, ha un momento magnetico. In genere le molecole tuttavia non hanno momento magnetico perche' quando gli atomi costituenti mettono in comune gli elettroni di valenza lo fanno creando singoletti senza momento magnetico. Per molecole piu' grandi o cristalli spesso contribuisce il campo elettrico cristallino degli altri ioni intorno a spegnere il momento magnetico orbitale. (I vapori di sodio sono monoatomici con una piccola frazione di molecole Na_2 prive di momento magnetico). Abbiamo citato il caso particolare della molecola O_2 che ha momento magnetico. In materiali cristallini di elementi di transizione (Cr, Mn, Fe, Co, Pd, Pt) e terre rare hanno shell interne non piene e momento magnetico.

In campo magnetico \vec{H} , l'energia acquista un termine $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$. Se \vec{B} e' in direzione \hat{z} . J_z prende $2(J+1)$ valori $J_z \in [-J, J]$ e la degenerazione del livello si splitta. Alla temperatura $T < \mu_B / (k_B T)$ vi sara' probabilita' di occupazione differenziata di questi livelli, regolata dal fattore di Boltzmann normalizzato:

$$M = \frac{N}{\mathcal{Z}\mathcal{V}} gJ\mu_B \sum_{J_z=-J}^J J_z e^{-\beta gJ\mu_B H J_z} , \quad \mathcal{Z} = \sum_{J_z=-J}^J e^{-\beta gJ\mu_B H J_z} \quad (65)$$

Il calcolo della magnetizzazione M per unita' di volume e' semplice:

$$\mathcal{Z} = e^{\beta gJ\mu_B H J} \sum_{J'=0}^{2J} e^{-\beta gJ\mu_B H J'} = e^{\beta gJ\mu_B H J} \left(\frac{1 - e^{-\beta gJ\mu_B H (2J+1)}}{1 - e^{-\beta gJ\mu_B H}} \right) \equiv e^{-\beta F} ,$$

$$M = \frac{N}{\mathcal{V}} gJ\mu_B J \mathcal{B}_J(\beta gJ\mu_B H) \quad (66)$$

$$\mathcal{B}_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \mathcal{B}_J(x) \sim \frac{J+1}{3J} x$$

Qui N e' il numero di molecole. Nel limite di temperature relativamente alte abbiamo trovato che la suscettivita' magnetica segue la legge di Curie:

$$\chi = \frac{dM}{dH} = \frac{N}{\mathcal{V}} \frac{(gJ\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T} . \quad (67)$$

A temperature basse la suscettivita' va a zero, a meno che non si abbia una transizione magnetica (es. ferromagnetismo).

Come si vede, la suscettivita' paramagnetica ha il segno positivo, quella diamagnetica il segno negativo.