

Sulla nota 20 del capitolo “Diamagnetism and Paramagnetism”

Rispetto alla casistica riportata in AM (Ashcroft & Mermin, Solid State Physics, cap. 31, ed. del 1976) nel caso di atomi (o ioni) con la shell energetica piu' esterna occupata da N elettroni con $0 \leq N < 2(2l + 1)$ si ha una situazione in cui il primo termine della eq. (31.20) lineare nel campo magnetico \vec{H}

$$\mu_B \vec{H} \cdot \langle n | (\vec{L} + g_0 \vec{S}) | n \rangle$$

si annulla quando $N = 2l$. Per una shell di tipo “p” ($l=1$) significa 2 elettroni, ma in generale per shell “p” parzialmente occupate l’analisi del cap. 31 non si applica perche’, come indicato nella nota 19, gli elettroni che le occupano negli atomi isolati vanno a formare delle bande quando questi si organizzano in un solido e l’analisi di singolo atomo non e’ piu’ un buon punto di partenza. Per una shell di tipo “d” ($l = 2$) la condizione significa $N = 4$ e per una di tipo “f” ($l = 3$) significa $N = 6$. Come si vede dalla tabella 31.2 siamo nella situazione in cui tutti gli spin degli elettroni sono collineari (S massimo pari a $2l \times 1/2 = l$ secondo la I regola di Hund) e anche L deve essere massimo pari ad l (II regola di Hund), infatti si avra’ uno stato con L_z massimo che si ottiene scegliendo i $2l$ valori massimi di m_l ossia $l, l - 1, \dots, 0, \dots, -l + 1$ che sommati danno appunto l . Dato che siamo nel caso di accoppiamento spin-orbita con $\lambda > 0$ che favorisce \vec{L} e \vec{S} antiparalleli in base alla III regola di Hund lo stato fondamentale si trova in $J = |L - S|$ ossia in questo caso $J = 0$. Come detto pero’ $L = S = l$ (dove l e’ l’indice dell’orbitale e L e’ l’autovalore del momento angolare orbitale di quella particolare configurazione elettronica) e quindi non si puo’ concludere direttamente che $\vec{L}|n\rangle = \vec{S}|n\rangle = 0$ come nel caso di shell completamente riempite. A tale proposito osserviamo che l’indice n nel vettore di stato $|n\rangle$ indica qua appunto la configurazione di N elettroni nella shell piu’ esterna piu’ tutti quelli che occupano completamente le shell piu’ interne. Come ricordato pero’ nella regola dell’accoppiamento di Russell-Saunders, le shell piu’ interne si comportano come oggetti chiusi con il loro $L = S = 0$ e quindi possiamo trattare l’atomo come se i valori di J , L ed S fossero determinati solo dalla configurazione nella shell piu’ esterna parzialmente occupata.

Ora, nella nota 20 del cap. 31 “Diamagnetism and Paramagnetism” si porta come motivazione dell’annullamento della formula di sopra per la simmetria degli stati con $J = 0$ ed il relativo Problema 4. Vediamo quindi come svolgerlo (almeno per i punti a e b):

Problema 4, cap. 31, punti a) e b)

La relazione (31.84) del punto a) si puo’ dedurre o scrivendo esplicitamente i prodotti scalari e vettori componenti per componenti, o in forma compatta esprimendo i prodotti scalari di due vettori qualunque \vec{A} e \vec{B} come

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = \sum_{\alpha=x,y,z} A_\alpha B_\alpha$$

e i prodotti vettori come

$$(\vec{A} \times \vec{B})_\alpha = \sum_{\beta, \gamma = x, y, z} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} A_\beta B_\gamma$$

dove l'ultima espressione significa che la componente α del prodotto vettore e' espressa dalla somma di destra dove compare come coefficiente il tensore completamente antisimmetrico $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ che assume valore diverso da zero solo nei casi in cui i tre pedici siano tutti diversi e $\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = 1$ quando $\alpha\beta\gamma = xyz$ o una loro permutazione ciclica, mentre $\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = -1$ quando $\alpha\beta\gamma = xzy$ o una loro permutazione ciclica. In particolare le regole di commutazione fondamentali per il momento angolare sono (a parte il fattore \hbar che in queste notazioni e' esplicitato a fronte)

$$[L_\alpha, L_\beta] = i \sum_{\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} L_\gamma$$

per le tre componenti dell'operatore \vec{L} . Analogamente per le componenti di \vec{S} e $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Ricordiamo che, riferendosi a sottospazi di diversa natura, gli operatori di momento angolare orbitale \vec{L} e di spin \vec{S} commutano sempre tra loro. A questo punto la dimostrazione del primo punto del problema e' la seguente

$$\begin{aligned} [L_\alpha + g_0 S_\alpha, \sum_{\beta} n_\beta J_\beta] &= \sum_{\beta} n_\beta ([L_\alpha, L_\beta + S_\beta] + g_0 [S_\alpha, L_\beta + S_\beta]) = \\ \sum_{\beta} n_\beta ([L_\alpha, L_\beta] + g_0 [S_\alpha, S_\beta]) &= \sum_{\beta\gamma} i n_\beta (\epsilon_{\alpha\beta\gamma} L_\gamma + g_0 \epsilon_{\alpha\beta\gamma} S_\gamma) = \\ i \sum_{\beta\gamma} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} n_\beta (L_\gamma + g_0 S_\gamma) &= i (\vec{n} \times (\vec{L} + g_0 \vec{S}))_\alpha \end{aligned}$$

Infine vista questa relazione tra operatori scegliamo \vec{n} ad esempio come vettore \hat{x} cosi' che si determinino le componenti y e z

$$i(\hat{x} \times (\vec{L} + g_0 \vec{S}))_y = i(L_z + g_0 S_z) = [L_y + g_0 S_y, J_x]$$

e

$$i(\hat{x} \times (\vec{L} + g_0 \vec{S}))_z = -i(L_y + g_0 S_y) = [L_z + g_0 S_z, J_x]$$

e ancora scegliendo invece $\vec{n} = \hat{y}$

$$i(\hat{y} \times (\vec{L} + g_0 \vec{S}))_z = i(L_x + g_0 S_x) = [L_z + g_0 S_z, J_y]$$

Quando si prende l'elemento di matrice sul ket $|n\rangle = |J=0, L, S\rangle$ si ha per la prima delle tre equazioni

$$\langle n | (L_y + g_0 S_y) J_x | n \rangle - \langle n | J_x (L_y + g_0 S_y) | n \rangle = i \langle n | (L_z + g_0 S_z) | n \rangle$$

Il punto e' che anche se $(L_y + g_0 S_y)|n\rangle \neq 0$ quando J_x agisce su $|n\rangle$ da destra (I addendo) o da sinistra (II addendo) si ha appunto $J_x|n\rangle = 0$ perche' siamo in un sottospazio $J=0$ e dunque anche $\langle n | (L_z + g_0 S_z) | n \rangle = 0$. La dimostrazione e' del tutto analoga per le componenti y e x usando la seconda e terza equazione di sopra.