

§ Algumas observações sobre átomos

Consideremos um átomo de N elétrons. Supondo um núcleo pesado de carga Ze na origem de coordenadas, o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Ze^2}{|\underline{r}_i|} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{j=1}^N \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} + \hat{H}_0$$

onde \hat{H}_0 contém os termos dependentes do spin.

Na aproximação de Russell-Saunders (acoplamento L-S) se considera que os termos contidos em \hat{H}_0 dão uma contribuição pequena à energia quando comparada com a repulsão coulombiana. A função de onda orbital pode ser separada da parte espinorial e acopladas posteriormente usando teoria de perturbações (como feito no curso para uma partícula).

Fisicamente, o fato das partículas serem idênticas, implica uma das simetrias mais fundamentais (simetria de permutação) que não pode ser levantada por perturbação nenhuma.

Violação da simetria de permutação simplesmente significaria que as partículas não são idênticas. Isto significa que uma autofunção exata do problema $\Psi(1,2,\dots,N)$ deve transformar como uma das RI do grupo S_N . O mesmo deve acontecer em qualquer tratamento aproximado

do problema e as funções de onda devem ser construídas como $\{\psi_{m_j}^{(\lambda)}\}$ onde as $\Gamma^{(\lambda)}$ são as RI de S_N . Isto pode ser feito usando os projetores de Young, por exemplo.

A primeira aproximação que pode ser feita é chamada de "campo médio". Consiste de substituir o potencial de muitos corpos por um potencial de uma partícula que deve ser determinado em forma autoconsistente. O Hamiltoniano não perturbado se escreve como

$$\hat{H}_0 = \sum_i^N \left[\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(|\underline{r}_i|) \right],$$

e o Hamiltoniano de perturbação é então a diferença entre o Hamiltoniano exato (sem os termos de spins) e o Hamiltoniano de campo médio \hat{H}_0

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= \hat{H} - \hat{H}_0 = - \sum_i \left(V(|\underline{r}_i|) + \frac{Ze^2}{|\underline{r}_i|} \right) + \\ &+ \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \end{aligned}$$

As autofunções do Hamiltoniano não perturbado são as funções produtos

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \psi_{a_1}(\underline{r}_1) \psi_{a_2}(\underline{r}_2) \dots \psi_{a_N}(\underline{r}_N)$$

onde as funções de onda individuais $\psi_{a_i}(\underline{r}_i)$ satisfazem a equação de Schrödinger de uma partícula num campo

central $V(|\underline{r}_i|)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{a_i}(\underline{r}_i) + V(|\underline{r}_i|) \psi_{a_i}(\underline{r}_i) = E_{a_i} \psi_{a_i}(\underline{r}_i)$$

As funções de uma partícula $\psi_{a_i}(\underline{r}_i)$ são chamadas de ORBITAIS ATÔMICOS.

A função produto $\Psi = \psi_{a_1}(\underline{r}_1) \dots \psi_{a_N}(\underline{r}_N)$ é autofunção de \hat{H}_0 com energia

$$E = \sum_i E_{a_i}$$

Este nível de energia é altamente degenerado, em parte devido às degenerescências (simetrias espaciais) trazidas pelo campo central $V(|\underline{r}_i|)$ nas funções de onda individuais, e em parte por causa da simetria fundamental de permutação. Em efeito qualquer permutação das coordenadas produz uma nova função produto degenerada com a primeira

$$\sigma \in S_N, \hat{O}_\sigma \Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi'(1, 2, \dots, N) = \Psi(\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(N))$$

O que é relevante nesta discussão é o fato que o Hamiltoniano exato ou qualquer forma aproximada dele são invariantes frente à permutações das partículas. Portanto podemos formar combinações lineares de funções de onda tipo $\Psi(\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(N))$ que se classifiquem segundo as RI do grupo simétrico S_N . Desta maneira as regras

básicas de redução (devidas à simetria de permutação) já estarão satisfeitas (usar os projetores de Young).

PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO DE PAULI

Embora o Hamiltoniano aproximado não envolva o spin, este joga um papel muito importante para determinar que tipos de simetrias são permitidas para as funções orbitais. Isto é feito através do princípio de Pauli. Sejam (r_i, σ_i) as variáveis dinâmicas da i-ésima partícula idêntica, com r_i a posição e σ_i a variável de spin.

Pauli:

"As únicas funções de estado permitidas $\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2, \dots, r_N, \sigma_N)$ de um sistema de N elétrons ^(férmions) são aquelas que são antisimétricas frente à uma permutação ^(férmions) qualquer das variáveis dinâmicas de dois elétrons ^(mudando simultaneamente as coordenadas e o spin)"

De acordo com o princípio de exclusão as únicas funções permitidas são as totalmente antisimétricas Ψ

Mas que significa esta exclusão em termos apenas das funções de onda orbitais? Antes de responder esta pergunta mostremos os seguintes teoremas:

229

Sejam $[N]$ e $[1^N]$ as RI totalmente simétrica e totalmente antisimétrica. A definição da RI associada $[\tilde{\lambda}]$ implica

$$[\lambda] \times [1^N] = [\tilde{\lambda}]$$

para o produto Kronecker das RI $[\lambda]$ com a RI unidimensional $[1^N]$ completamente antisimétrica. Daqui segue que os caracteres de $[\tilde{\lambda}]$ (que tem a mesma dimensão que $[\lambda]$) são iguais aos de $[\lambda]$ para as classes pares e mudam de sinal para as classes ímpares.

TEOREMA.

Sejam $[\lambda]$ e $[\nu]$ duas RI de S_N . O produto Kronecker $[\lambda] \times [\nu]$ contém a rep. trivial $[N]$ se e somente se $[\lambda] \equiv [\nu]$, e $[\lambda] \times [\nu]$ contém a rep. ALTERNANTE $[1^N]$ se e somente se $[\lambda] = [\tilde{\nu}]$ e a rep. associada.

Dem. Usamos o fato que as séries de Clebsch Gordan

$$\Gamma^{(\nu)} \times \Gamma^{(\mu)} = \sum_{\lambda} (\nu\mu\lambda) \Gamma^{(\lambda)}$$

tem coeficientes completamente simétricos se os caracteres de um grupo são reais (ver pag. ...).

Sabemos então que

$$(\nu\mu\lambda) = (\lambda\mu\nu) = (\lambda\nu\mu).$$

Também os produtos Kronecker são comutativos e associativos:

$$([\lambda] \times [\nu]) \times [\mu] = ([\mu] \times [\nu]) \times [\lambda] = ([\lambda] \times [\mu]) \times [\nu]$$

Pegamos agora $[\nu] = [1^N]$. Obtemos

$$[\tilde{\lambda}] \times [\mu] = [\tilde{\mu}] \times [\lambda] = [\lambda] \times [\mu]$$

sustituindo $[\lambda]$ por $[\tilde{\lambda}]$ temos

$$[\lambda] \times [\mu] = [\mu] \times [\tilde{\lambda}]$$

$[\lambda] \times [\mu]$ contém a identidade se e somente se $[\lambda] \times [N] = [\lambda]$ contém $[\mu]$, e se e somente se $[\mu] \times [N] = [\mu]$ contém $[\lambda]$.

Obtemos exatamente $[\lambda] \times [\mu]$ contém a rep. trivial uma vez se e somente se $[\lambda] \equiv [\mu]$.

Da mesma maneira $[\lambda] \times [\mu]$ contém a rep. alternante $[1^N]$ se e somente se $[\lambda] \times [1^N] = [\tilde{\lambda}]$ contém $[\mu]$ e se e somente se $[\mu] \times [1^N] = [\tilde{\mu}]$ contém $[\lambda]$. Obtemos exatamente

$$[\mu] \equiv [\tilde{\lambda}]$$

q.e.d.

Mostremos agora as implicações do Princípio de Exclusão de Pauli. Já falamos que o spin joga um papel importante na determinação dos moldes permitidos mesmo que o Hamiltoniano não contenha termos dependentes do spin.

Se $\Psi(x_1\sigma_1, x_2\sigma_2, \dots, x_N\sigma_N)$ é a função estado de nosso sistema de N elétrons, ela deve ser antisimétrica frente à qualquer

transposição de duas partículas.

Sejam $\Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N)$, $i=1, 2, \dots, \nu$ um conjunto de autofunções sem spin, degeneradas e correspondentes à energia E . Seja \hat{H} o Hamiltoniano sem os termos de spin ($\hat{H} \equiv \hat{H}_0 - \hat{H}_0$) do qual as funções Ψ_i são autofunções. Como \hat{H} não envolve o spin as autofunções Ψ_i podem ser multiplicadas por uma função arbitrária $\chi_j(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ das variáveis de spin.

Os produtos $\Psi_i \chi_j$ são também autofunções de \hat{H} com o mesmo autovvalor da energia E . Também podemos formar qualquer combinação linear

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \sum_{i,j} \Psi_i(r_1, r_2, \dots, r_N) \chi_j(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$$

e será autofunção de \hat{H} com autovvalor E .

Sabemos também que o produto direto (Kronecker) de duas RI de S_N contém a rep. alternante $[1^N]$ só no caso de ser o produto de duas rep. associadas. Se as funções $\Psi_i(r_1, \dots, r_N)$ transformam segundo uma RI $[1]$ de S_N , sempre é possível construir funções do spin $(\chi_1^{[1]} \dots \chi_\nu^{[1]})$ que transformem segundo a RI associada $[1]$ frente à permutações das variáveis de spin.

Por combinação lineares dos produtos $\Psi_i^{[1]} \chi_j^{[1]}$ podemos construir a função de onda total $\Psi^{[1^N]}$ que será completamente antisimétrica nas coordenadas espaciais e de spin simultaneamente.

A combinação linear apropriada não é difícil de achar.

O nosso ponto de partida são as 2^2 funções produto $\Psi_i \chi_j$ e sabemos que no produto Kronecker $[2] \times [2]$ a RI $[1^N]$ está contida somente uma vez. Assim com certeza existe uma combinação linear (e só uma) que transforme como $[1^N]$. Esta se constrói com o projetor da Rep. alternante

constrói

$$\chi_{[1^N]} = \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} \delta_P P,$$

onde agora as permutações P agem sobre as coordenadas espaciais e de spin simultaneamente:

$$P = (P_{\alpha_i} P_{\sigma_i}).$$

Podemos pegar um produto arbitrário e projetar

$$\Psi_{[1^N]}(\alpha_1, \dots, \alpha_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N) = \frac{1}{N!} \sum_{P \in S_N} \delta_P P \left[\Psi_{[2]}(\alpha_1, \dots, \alpha_N) \chi_{[2]}(\sigma_1, \dots, \sigma_N) \right]$$

Resultado:

O Princípio de Pauli permite as funções orbitais correspondentes a $[2]$ se e somente se é possível construir as funções de spin correspondentes a $[2]$.

~~Consideramos agora o caso de um sistema de~~
~~partículas.~~

A função spinorial $\chi(\sigma)$ de um elétron da amplitude de probabilidade que a componente z do spin tenha valor $\sigma\hbar/2$. A variável σ só pode assumir dois valores, $\sigma = \pm 1$, correspondentes as projeções observadas do spin do elétron

$$\frac{\hbar}{2} \quad \text{e} \quad -\frac{\hbar}{2}.$$

Como o spin pode tomar apenas dois valores podemos designar a função spinorial de um elétron $\chi(\sigma)$ mediante dois números $\begin{pmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{pmatrix}$, onde χ_+ é para $\sigma = +1$

e χ_- é para $\sigma = -1$. O espaço dos spinores de um elétron é então um espaço bidimensional. Usamos como base deste espaço as funções $\alpha(\sigma)$ e $\beta(\sigma)$ onde

$$\alpha(\sigma) \equiv \begin{pmatrix} \alpha_+ = 1 \\ \alpha_- = 0 \end{pmatrix}, \quad \beta(\sigma) \equiv \begin{pmatrix} \beta_+ = 0 \\ \beta_- = 1 \end{pmatrix}$$

$\alpha(\sigma)$ descreve um estado onde a componente z do spin tem valor $(\hbar/2)$ com certeza (logo $\beta(\sigma)$ é o estado onde a projeção z do spin é $-\hbar/2$ com certeza). Uma função arbitrária $\chi(\sigma)$ do spin se escreve como

$$\chi(\sigma) = \chi_+ \alpha(\sigma) + \chi_- \beta(\sigma) = \begin{pmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{pmatrix}.$$

Para $\chi(\sigma)$ ter o significado probabilístico dado acima precisa estar normalizada

$$\langle \chi(\sigma), \chi(\sigma) \rangle = |\chi(\sigma)|^2 = 1$$

$$\langle \chi(\sigma), \chi(\sigma) \rangle = (\chi_+^*, \chi_-^*) \cdot \begin{pmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{pmatrix} = |\chi_+|^2 + |\chi_-|^2.$$

Para um sistema de N elétrons, o espaço de spin tem dimensão 2^N (devemos formar todos os produtos possíveis de spinores)

$$[\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\dots\alpha(\sigma_N)], [\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\dots\alpha(\sigma_N)], [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_3)\dots\alpha(\sigma_N)], \\ , \dots \text{ etc } \dots, [\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\dots\beta(\sigma_N)].$$

Obviamente este espaço é invariante frente ao grupo S_N de permutações das variáveis de spin e portanto deve ser possível decompor-lo em espaços que servem de base à RI do grupo S_N , porém não é possível construir funções do spin que tenham simetrias correspondentes à moldes de Young com mais de duas linhas. Isto é consequência de que apenas temos duas funções para o spin: $\alpha(\sigma)$ ou $\beta(\sigma)$. Qualquer projetor de Young correspondente a um molde com mais de duas linhas aniquilará qualquer produto de spinores (fazer algum exemplo simples para convencer-se). Então as únicas simetrias possíveis no espaço do spin correspondem a aqueles moldes de Young que tem até duas linhas:

$$\begin{array}{ccccccc} \leftarrow N \rightarrow & & \leftarrow (N-1) \rightarrow & & \leftarrow (N-2) \rightarrow & & \leftarrow (N-i) \rightarrow \\ \square \square \dots \square & & \square \square \dots \square & , & \square \square \dots \square & \dots & \square \square \dots \square \\ & & & & & & \leftarrow i \rightarrow \end{array}$$

Os únicos moldes são então

$$[N] \quad [N-1, 1], \quad [N-2, 2] \dots \text{ até } [N/2, N/2] \text{ se } N \text{ par, ou}$$

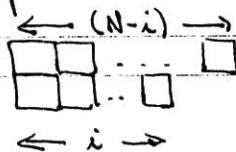
$$\text{até } \left[\frac{N+1}{2}, \frac{N-1}{2} \right] \text{ se } N \text{ ímpar.}$$

Levando este argumento para a parte orbital, podemos dizer que o Princípio de Pauli permite só simetrias espaciais que correspondem a moldes de Young com não mais de duas colunas, ainda quando a eq. de Schrödinger permita também as outras simetrias. Pode mesmo acontecer que alguns dos níveis de energia obtidos na resolução da eq. de Schrödinger $\hat{H} \psi = E \psi$ não sejam permitidos pelo princípio de Pauli.

Dado o molde de Young associado com a parte spinorial $[N-i, i]$, $i \leq \frac{N}{2}$, o spin desse estado fica completamente determinado. Facilmente podemos determinar o spin desse estado conhecendo que a função spinorial é antisimétrica frente a transposições de partículas que ficam numa mesma coluna. Consideremos como exemplo a tabela de Young



A função spinorial $\chi_{\begin{smallmatrix} 12 \\ 3 \end{smallmatrix}}$ é antisimétrica em relação à permutação (13) das variáveis de spin. Dai, para ela não ser identicamente nula, as partículas 1 e 3 devem ter spin diferente. Sobra então uma partícula na primeira linha. Significa que as funções spinoriais construídas com o molde de Young \square não podem ter projeção do spin maior que $\frac{1}{2}$. Isto pode ser generalizado para um número arbitrário de partículas



Os i quadradinhos da segunda linha compensam i quadradinhos da primeira linha. Dai o spin de um estado caracterizado pelo molde de Young $[N-i, i]$ é

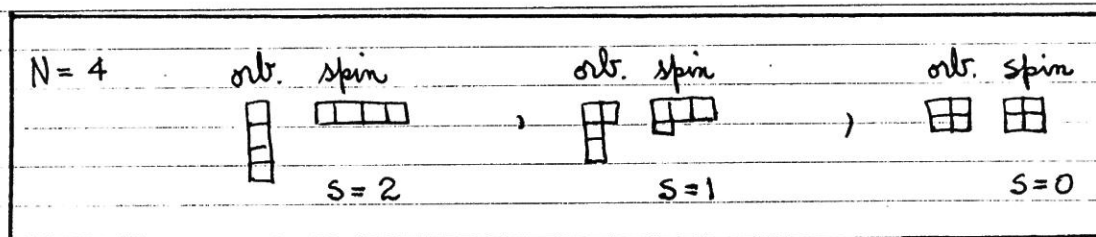
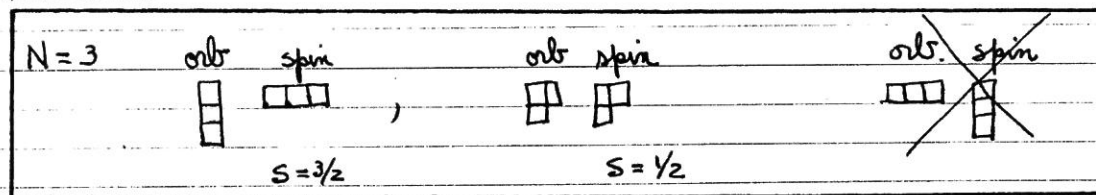
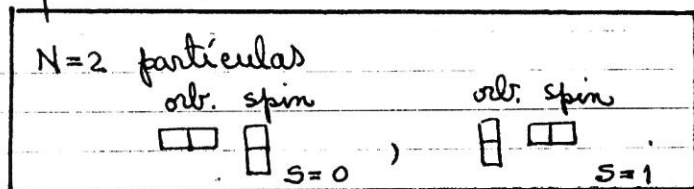
$$S = \frac{(N-i) - i}{2} = \frac{N}{2} - i.$$

Em outras palavras temos decomposto as RI de S_N em RI de $SU(2)$. Mais adiante generalizaremos este processo.

Dada a partição $[\lambda]$ o spin desse estado está completamente determinado. Vemos então que se bem o Hamiltoniano \hat{H} não contém o spin os níveis de energia ficam caracterizados (salvo a degenerescência accidental) pelo spin total (que está em correspondência com o molde $[\lambda]$ permitido pelo princípio de exclusão).

Vejamos então as combinações possíveis para $N=2, 3$ e 4

partículas.



Trabalhemos explicitamente os casos de dois e três elétrons.²³⁷

Consideramos apenas a parte de spin, $s = \frac{1}{2}$, $SU(2)$

$N=2$.

O espaço de spin é de dim 4, gerado pelos produtos $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$, $\alpha(1)\beta(2)$, $\beta(1)\alpha(2)$

Destas 4 funções duas são claramente simétricas e portanto transformam como a rep. \square de S_2 :

$$\Psi_1^S = \alpha(1)\alpha(2), \quad \Psi_2^S = \beta(1)\beta(2)$$

As outras duas funções restantes podem ser combinadas em funções simétricas e antisimétricas

$$\Psi_3^S = \{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\}/2$$

$$\Psi^A = \{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}/2$$

Estas são obtidas aplicando os projetores de Young

$$Y_{\square} = \frac{1}{2!} [e - (12)], \quad Y_{\square\square} = \frac{1}{2!} [e + (12)]$$

nas funções $\alpha(1)\beta(2)$ ou $\beta(1)\alpha(2)$. Ficamos então com três funções simétricas e uma antisimétrica

$$\Psi^{\square} = \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \quad \begin{cases} \Psi_1^{\square\square} = \alpha(1)\alpha(2), & \text{triplete} \\ \Psi_2^{\square\square} = \beta(1)\beta(2), & S=1 \\ \Psi_3^{\square\square} = \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]. \end{cases}$$

$S=0$
singlete

238

Já sabemos que as simetrias correspondem a spin total bem definido. Isto aqui tem sua correspondente lei de adição de momentum angular

$$\Gamma^{(1/2)} \times \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(0)} + \Gamma^{(1)},$$

$$\square \otimes \square = \square + \square,$$

(2) (2) (3) (1)

e portanto está ligado as séries de Clebsch - Gordan. Vejamos como obtemos as bases.

$$M = \begin{matrix} 1 & -1 & 0 \\ \alpha(1)\alpha(2) & \beta(1)\beta(2) & \alpha(1)\beta(2) \\ & & \beta(1)\alpha(2) \end{matrix}$$

A função $\Psi_1^S = \alpha(1)\alpha(2)$ necessariamente está no espaço de spin total $S=1$ (pois tem projeção $M=1$). Mesma coisa com

$\Psi_2^S = \beta(1)\beta(2)$ (tem projeção $M=-1$). Procuremos a outra função com o operador de descida

$$J_{\pm} = J_x \pm i J_y$$

$$J_- |u_{JM}\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} |u_{J(M-1)}\rangle$$

$$J=1, M=1$$

$$\begin{aligned} J_- |\Psi_1^S\rangle &= \sqrt{2} |1,0\rangle = (J_-^1 + J_-^2) \alpha(1)\alpha(2) \\ &= [J_-^1 \alpha(1)] \alpha(2) + \alpha(1) [J_-^2 \alpha(2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1) \alpha(2) + \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1) \beta(2) \end{aligned}$$

Seja $\Psi_3^S = |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$

A função de spin $S=0$ é formada com $\alpha(1)\beta(2)$ e $\beta(1)\alpha(2)$ (funções com $M=0$) de jeito que seja ortogonal com $|10\rangle$.

Função Antisimétrica

	$\alpha(1)\beta(2)$	$\beta(1)\alpha(2)$
$\Psi^S = 1,0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$\Psi^A = 0,0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$

Obtemos exatamente as nossas funções

$$S=1, |11\rangle = \alpha(1)\alpha(2), |1,-1\rangle = \beta(1)\beta(2), |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$S=0, |00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

► Exercício. Normalize as funções Ψ^A e Ψ^S e ache os coeficientes de Clebsch-Gordan.

$N=3$ partículas (elétrons)

No caso de 3 elétrons temos $2^3 = 8$ funções produto que devem ser reduzidas em espaços de simetria definidas

$$\begin{array}{lll} \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) & \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) & \beta(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) & \alpha(1)\beta(2)\beta(3) & \beta(1)\alpha(2)\beta(3) \\ \beta(1)\beta(2)\alpha(3) & \beta(1)\beta(2)\beta(3) & \end{array}$$

As simetrias permitidas neste caso são

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array},$$

pois $\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array}$ não satisfaz o princípio de Pauli

Pela regrinha explicada acima temos spin total

$$S = 3/2 \quad e \quad S = 1/2$$

(a degenerescencia total e 8)

As funçoes $\Psi_1^{\square\square} = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$ e $\beta(1)\beta(2)\beta(3) = \Psi_2^{\square\square}$ são completamente simétricas e transformam como a rep. unidimensional $\square\square$

A função $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ pode tambem ser simetrizada

$$Y_{\square\square} = \frac{1}{3!} \sum_{\sigma \in S_3} \sigma = \frac{1}{6} [e + (123) + (132) + (12) + (13) + (23)]$$

$$Y_{\square\square} \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) = \frac{1}{6} [\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(2)\alpha(3)\beta(1) + \alpha(3)\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\alpha(1)\beta(3) + \alpha(3)\alpha(2)\beta(1) + \alpha(1)\alpha(3)\beta(2)]$$

$$= \frac{1}{3} [\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)]$$

Temos gerado assim uma função completamente simétrica

$$\Psi_3^{\square\square} = \frac{1}{3} [\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)]$$

Mesma coisa pode ser feita simetrizando $\alpha(1)\beta(2)\beta(3)$

$$\Psi_4^{\square\square} = \frac{1}{3} [\alpha(1)\beta(2)\beta(3) + \beta(1)\alpha(2)\beta(3) + \beta(1)\beta(2)\alpha(3)]$$

Assim temos esgotado as possibilidades de simetrização

Devemos construir agora as funções Ψ^{\square} . Neste caso temos

dois projetores correspondentes as tabelas regulares de Young

$$Y_{\left[\begin{smallmatrix} 13 \\ 2 \end{smallmatrix} \right]} = \frac{1}{3} [e + (13) - (12) - (132)] , \quad Y_{\left[\begin{smallmatrix} 12 \\ 3 \end{smallmatrix} \right]} = \frac{1}{3} [e + (12) - (13) - (123)]$$

Projetando agora sobre $\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ obtemos as funções

$$\begin{cases} \Psi_1^{\square} = \frac{2}{3} [\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(2)\alpha(3)\beta(1)] \\ \Psi_2^{\square} = \frac{2}{3} [\alpha(1)\alpha(3)\beta(2) - \alpha(3)\alpha(2)\beta(1)] \end{cases}$$

que geram um espaço de dim 2 (a dim da \square).

Projetando agora sobre $\beta(1)\beta(2)\alpha(3)$ geramos mais duas funções da rep. \square

$$\begin{cases} \Phi_1^{\square} = \frac{2}{3} [\beta(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(2)\beta(3)\alpha(1)] \\ \Phi_2^{\square} = \frac{2}{3} [\beta(1)\beta(3)\alpha(2) - \beta(3)\beta(2)\alpha(1)] \end{cases}$$

que também geram um espaço de rep. bidimensional de S_3 .

Em total temos 4 funções totalmente simétricas que correspondem a spins total $S = 3/2$

$$\begin{matrix} \square\square\square \\ S=3/2 \end{matrix} \begin{cases} \Psi_1^{\square\square\square} = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) \\ \Psi_2^{\square\square\square} = \beta(1)\beta(2)\beta(3) \\ \Psi_3^{\square\square\square} = \frac{1}{3} [\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \alpha(2)\alpha(3)\beta(1)] \\ \Psi_4^{\square\square\square} = \frac{1}{3} [\alpha(1)\beta(2)\beta(3) + \beta(1)\alpha(2)\beta(3) + \beta(1)\beta(2)\alpha(3)] \end{cases}$$

Obtemos também duas vezes a rep. $S = 1/2$ para o molde de Young \square

$$\begin{array}{l}
 \boxplus \\
 S = 1/2
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 \psi_1^{\boxplus} = \frac{2}{3} [\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(2)\alpha(3)\beta(1)] \\
 \psi_2^{\boxplus} = \frac{2}{3} [\alpha(1)\alpha(3)\beta(2) - \alpha(3)\alpha(2)\beta(1)] \\
 \phi_1^{\boxplus} = \frac{2}{3} [\beta(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(2)\beta(3)\alpha(1)] \\
 \phi_2^{\boxplus} = \frac{2}{3} [\beta(1)\beta(3)\alpha(2) - \beta(3)\beta(2)\alpha(1)]
 \end{array} \right.$$

Para procurar os coeficientes de Clebsch-Gordan temos a seguinte tabela (também é preciso normalizar)

	$M = 3/2$	$1/2$	$-1/2$	$-3/2$
$S = 3/2$	ψ_1^{\boxplus}	ψ_3^{\boxplus}	ψ_4^{\boxplus}	ψ_2^{\boxplus}
$S = 1/2$	\otimes	$\psi_1^{\boxplus}, \psi_2^{\boxplus}$	$\phi_1^{\boxplus}, \phi_2^{\boxplus}$	\otimes

Quer dizer que em geral

$$|1/2, 1/2\rangle = a \psi_1^{\boxplus} + b \psi_2^{\boxplus}$$

$$|1/2, -1/2\rangle = c \phi_1^{\boxplus} + d \phi_2^{\boxplus}$$

temos 4 combinações lineares deste tipo

As autofunções de momentum angular (spin) total podem ser formadas simplesmente por ortogonalidade nos respectivos espaços de $M = 1/2, -1/2$. Temos a tabelinha que ilustra uma possibilidade

$M=1/2$	$\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$	$\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$	$\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$
$\psi_3^{\square\square}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
$\psi_{M=1/2}^{S=1/2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$
$\phi_{M=1/2}^{S=1/2}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	0

Dai

$$\psi_{1/2}^{3/2} = \psi_3^{\square\square}$$

$$\psi_{1/2}^{1/2} = 2^{-1} [\psi_1^{\square} + \psi_2^{\square}] = \frac{\psi_1^{\square} + \psi_2^{\square}}{2}$$

$$\phi_{1/2}^{1/2} = \frac{1}{2} [\psi_1^{\square} - \psi_2^{\square}]$$

Da mesma maneira fazemos para $M=-1/2$

$M=-1/2$	$\beta(1)\beta(2)\alpha(3)$	$\beta(1)\alpha(2)\beta(3)$	$\alpha(1)\beta(2)\beta(3)$
$\psi_4^{\square\square}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
$\psi_{-1/2}^{1/2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$
$\phi_{-1/2}^{1/2}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	0

e temos

$$\psi_{-1/2}^{3/2} = \psi_4^{\square\square}$$

$$\psi_{-1/2}^{1/2} = \frac{1}{2} (\phi_1^{\square} + \phi_2^{\square})$$

$$\phi_{-1/2}^{1/2} = \frac{1}{2} (\phi_1^{\square} - \phi_2^{\square})$$

Normalizando podem ser obtidos os coeficientes (para acoplamento de 3 partículas de spin $1/2$)

Em termos de acoplamento de momentum angular temos

$$\Gamma^{(1/2)} \times \Gamma^{(1/2)} \times \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(1/2)} \times (\Gamma^{(0)} + \Gamma^{(1/2)}) \\ = 2\Gamma^{(1/2)} + \Gamma^{(3/2)}$$

Em termo de produtos externos temos

$$\square \otimes \square \otimes \square = (\square + \square) \otimes \square \\ = \square + \square + \square + \cancel{\square}$$

O último molde é jogado fora quando o spin individual é $s = \frac{1}{2}$ (por causa do princípio de Pauli).

Resumo:









O processo seguido pode ser analisado como

- Os spinores (α, β) de um elétron geram um espaço bidimensional de rep. de $SU(2)$
- Para o sistema de 3 elétrons as funções produto $\chi(\sigma_1)\chi(\sigma_2)\chi(\sigma_3)$ geram um espaço de dim 8 que é invariante frente à S_3 o grupo de permutações. Este espaço pode ser resolvido em espaços que transformam como R.I de S_3 e caracterizados por moldes de Young.
- O princípio de exclusão permite apenas aqueles moldes de Young que não tem mais de duas linhas.

D. Estes espaços de rep. de S_3 devem ser decompostos em representações RI de $SU(2)$ para o spin total (das 3 partículas). Neste caso se tem exatamente que o spin do molde $[N-i, i]$

$$e' \quad S = \frac{N}{2} - i$$

Temos então a tabela

N	$[i]$	S
1		$\frac{1}{2}$
2		1
		0
3		$\frac{3}{2}$
		$\frac{1}{2}$
4		2
		1
		0

Este processo pode ser convenientemente generalizado para a parte orbital, só que agora o momentum angular total é inteiro. Tentemos formular as regrinhas análogas para a parte orbital. Consideremos um sistema de N elétrons de momentum angular orbital l

A. As funções Ψ_m^l geram um espaço vetorial de dim

($2l+1$). Na determinação dos níveis do Hamiltoniano de uma partícula \hat{H}_i (pag. 227) existe uma arbitrariedade na escolha da base. Isto é qualquer função que é combinação linear das ψ_m^l (com coeficientes complexos e normalizada) serve. Esta arbitrariedade se traduz como uma invariância frente à uma transformação unitária arb. no espaço de dim ($2l+1$); em outras palavras temos invariância frente ao grupo $SU(2l+1)$.

B. As funções produto de N partículas (elétrons) geram um espaço tensorial dos tensores de ^{ordem} N de $SU(2l+1)$. Este espaço tem dim $(2l+1)^N$ e é um espaço invariante do grupo S_N de permutações. Este espaço pode ser resolvido em espaços de representação de RI (de S_N caracterizadas por determinadas moldes de Young) de $SU(2l+1)$ através de tensores de simetria definida.

C. O princípio de exclusão para a parte orbital nos fala que os únicos moldes de Young permitidos são aqueles que não têm mais de duas colunas (moldes associados dos moldes de spin).

D. Os espaços de rep. de S_N devem ser resolvidos em espaços de rep. de $SO(3)$ com o momentum angular total como bom número quântico. Aqui não existe uma regra tão simples como para o spin. A resolução tem que ser feita explicitamente o bem podemos olhar as tabelas nas pag. 418 à 421 do livro de Hamermesh.

As decomposições podem ser feitas usando o método de escada.

Consideremos como exemplo o caso de N elétrons com $l=1$.

A) Para $N=1$ existe apenas uma possibilidade:

$$\square \longrightarrow L=1, \text{ momentum total.}$$

B) Para $N=2$ elétrons, o problema foi resolvido na lista #8.

Temos dois moldes de s_2 : \square , \square e a resolução em RI de momentum angular total da

$l=1$	$[\lambda]$	L	
	\square	0,2	$\dim \square = \binom{4}{2} = 6$
	\square	1	$\dim \square = \binom{3}{2} = 3$

C) Para 3 partículas com $l=1$ podemos obter o resultado fazendo novos produtos externos:

$$\square \otimes \square = \square + \square$$

$$\square \otimes \square = \square + \square$$

$$(\square \otimes \square) \otimes \square = (\square + \square) \otimes \square = \square + \square + 2\square$$

As correspondentes relações para acoplamento do momentum

angular são

$$(\Gamma^{(0)} + \Gamma^{(2)}) \times \Gamma^{(1)} = 2\Gamma^{(1)} + \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(2)}$$

$$\Gamma^{(1)} \times \Gamma^{(1)} = \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(0)} + \Gamma^{(0)}$$

$$\Gamma^{(1)} \times \Gamma^{(1)} \times \Gamma^{(1)} = 3\Gamma^{(1)} + 2\Gamma^{(2)} + \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(0)}$$

Agora notemos que a rep. \square está ligada com tensores de três índices completamente antisimétricos

$$T_{ijk} = -T_{jik} = -T_{kji} = -T_{ikj}$$

$T_{ijk} \neq 0$ só se os três índices forem diferentes. Neste caso temos apenas uma componente independente T_{123} . Todas as possibilidades são

$$T_{123} = -T_{213} = -T_{321} = -T_{132} = T_{231} = T_{312}$$

Daqui tiramos que a rep. \square é unidimensional. Ela continua unidimensional quando resolvendo em $SO(3)$. Única possibilidade

$$\square \rightarrow \Gamma^{(0)} \text{ em } SO(3)$$

E daqui tiramos as outras decomposições

$$\square \rightarrow \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} \text{ em } SO(3)$$

$$\square \rightarrow \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(3)}$$

D) Para $N=4$ continuamos o processo

$$\square \otimes \square = \cancel{\square} + \square \rightarrow \Gamma^{(0)} \times \Gamma^{(1)} = \Gamma^{(1)}$$

$$\square \otimes \square = \square + \square + \square \rightarrow [\Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)}] \times \Gamma^{(1)} = \Gamma^{(0)} + 2\Gamma^{(1)} + 2\Gamma^{(2)} + \Gamma^{(3)}$$

$$\square \otimes \square = \square + \square \rightarrow [\Gamma^{(1)} + \Gamma^{(3)}] \times \Gamma^{(1)} = \Gamma^{(0)} + \Gamma^{(1)} + 2\Gamma^{(2)} + \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(4)}$$

Daqui deduzimos imediatamente que

$$\square \rightarrow \Gamma^{(1)} \text{ em } SO(3)$$

Isto também pode ser pensado em termos de componentes independentes de um tensor T_{\square} . Os índices das colunas devem ser todos diferentes (por antisimetria). Daí temos apenas 3 componentes independentes:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & 3 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & 3 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array}.$$

Usando esse método pode ser calculada a dimensão de qualquer espaço $T_{[l]}$ para um tensor de simetria $[l]$. Neste caso, como $l=1$ ($m=\pm 1, 0$), os índices disponíveis só podem tomar 3 valores diferentes (correspondentes aos três valores de m).

Calculamos a dimensão do tensor completamente simétrico

$T_{\square\square\square}$.

- i) Se os quatro índices forem iguais temos 3 possibilidades correspondentes aos casos T_{iiii} com $i=1,2,3$;
- ii) Se temos apenas 3 índices iguais, fixe o primeiro em $T_{iii;j}$ ($i \neq j$). O j pode ser escolhido de duas maneiras diferentes. Temos em total $3 \times 2 = 6$ possibilidades;
- iii) Temos finalmente os casos T_{icjj} ($i \neq j$) e $T_{(ijk)mn}$ com $i \neq j \neq k$, com dois índices repetidos. Isto fornece mais 6 componentes independentes. Em total

$$3 + 6 + 6 = 15$$

Então temos que $\dim(T_{\square\square\square}) = 15$.

A dim tem que ser resolvida como soma das dimensões dos $\Gamma^{(e)}$, com $\dim \Gamma^{(e)} = 2l+1$

Temos duas possibilidades

$$\begin{array}{l} \text{□□□} \rightarrow \Gamma^{(0)} + \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(4)} \\ \text{□□□} \rightarrow \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(3)} + \Gamma^{(2)} \end{array}$$

Necessariamente tem que ser aquela composição que contém $\Gamma^{(4)}$ (ver eq. para o momentum angular). Dai obtemos

$$\text{□□□} \rightarrow \Gamma^{(0)} + \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(4)}$$

$$\text{□□} \rightarrow \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(3)}$$

$$\text{□□} \rightarrow \Gamma^{(0)} + \Gamma^{(2)}$$

$$\text{□} \rightarrow \Gamma^{(1)}$$

Podemos preencher então a seguinte tabela

$l=1$			
N (número de partículas)	$[\lambda]$ partição	$N[\lambda]$ dim. da rep. tensorial	L (decomposição em $SO(3)$)
1	□	3	1 P
2	□□	6	0,2 S,D
	□□	3	1 P
3	□□□	10	1,3 P,F
	□□□	8	1,2 P,D
	□□□	1	0 S
4	□□□□	15	0,2,4 S,D,G
	□□□□	15	1,2,3 P,D,F
	□□□□	6	0,2 S,D
	□□□□	3	1 P

Voltemos agora ao problema dos átomos leves. Dada uma configuração do átomo (sem interações) as camadas completas não têm graus de liberdade e contribuem com um termo constante na energia. Também elas têm um efeito negligenciável sobre os elétrons das camadas incompletas comparado com as interações dos próprios elétrons da camada não totalmente preenchida.

Esperamos então que muitas das propriedades características de um átomo (como as suas propriedades elétricas e magnéticas, as suas propriedades químicas, sua estrutura fina e seu espectro) fiquem determinadas pela camada incompleta da sua configuração característica.

Um nível de momentum angular l é $2(2l+1)$ vezes degenerado quando é considerado o spin. Empiricamente a ordem dos níveis tem sido determinada como (usualmente)

1s	2s 2p	3s 3p	4s 3d 4p	5s 4d 5p	6s 4f...
2	2 6	2 6	2 10 6	2 10 6	2 14...
2	8	8	18	18	
(He)	(Ne)	(Ar)	(Kr)	(Xe)	

A ordem pode mudar em alguns casos e depende do potencial particular do átomo considerado.

O Hamiltoniano do sistema de N elétrons da camada incompleta tem a forma geral dada na pag. 225.

Escreveremos este Hamiltoniano como a soma de três termos

(ver as pag. seguintes 226, 227 e 231)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' + \hat{H}_s \quad (1)$$

\hat{H}_0 é o Hamiltoniano não perturbado que é soma de Hamiltonianos de uma partícula

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{ef}}(|\mathbf{r}_i|) \right], \quad (2)$$

onde $V_{\text{ef}}(|\mathbf{r}_i|)$ é o potencial efetivo (campo médio) devido aos outros elétrons na camada. \hat{H}' é a diferença com o potencial Coulombiano verdadeiro

$$\hat{H}' = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j>i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - V_{\text{ef}}(|\mathbf{r}_i|) - \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i|} \right] \quad (3)$$

onde $\frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i|}$ é o potencial blindado do núcleo. Finalmente

o Hamiltoniano \hat{H}_0 contém os termos dependentes do spin (acoplamento spin-órbita).

Nos átomos leves o esquema de Russell-Saunders funciona bastante bem e $|\hat{H}'| \gg |\hat{H}_s|$, e dizer \hat{H}' pode ser tratado como perturbação de \hat{H}_0 e \hat{H}_s como posterior perturbação de \hat{H}' (acoplamento L-S).

Nos átomos pesados é o contrário, $|\hat{H}_s| > |\hat{H}'|$, portanto devemos tratar primeiro o Hamiltoniano

$$\hat{H}_0 + \hat{H}_s$$

que ainda é soma de Hamiltonianos de uma partícula, e no fim tratar \hat{H}' como perturbação (acoplamento $j-j$).

I. Átomos leves N elétrons na camada incompleta

Inicialmente o grupo de simetria é

$$SO_{l_1}(3) \times SO_{l_2}(3) \times \dots \times SO_{l_N}(3) \times SU_{s_1}(2) \times \dots \times SU_{s_N}(2)$$

já que temos invariâncias de rotação separadamente para o espaço e o spin e para cada partícula.

As autofunções do Hamiltoniano \hat{H}_0 são todas as possíveis funções produtos tanto da parte orbital como da parte do spin. Sendo o sistema composto de partículas idênticas ele deve ser invariante frente a S_N o grupo de permutações. Podem portanto ser feitas combinações lineares das funções produtos que geram espaços invariantes de S_N (tensores de simetria definida). Os estados do sistema classificam-se como as RI $[\lambda]$ do grupo S_N .

O princípio de exclusão de Pauli dá um critério para obter as partições $[\lambda]$ (ou moldes de Young) permissíveis.

Quando \hat{H}' é considerado (perturbação), a simetria do sistema desce passando simplesmente para o grupo

$$SO_L(3) \times SU_S(2)$$

onde as coordenadas espaciais e de spin das partículas

podem ser rotadas separadamente. Os estados podem ser

agora classificados com os números (L, S) de momentum angular total e spin total da camada. Finalmente ao considerar o termo \hat{H}_0 de acoplamento spin-órbita o grupo final é

$$SO_J(3)$$

e os estados devem ser classificados segundo o número J do momentum angular total.

II. Átomos pesados

O Hamiltoniano inicial é neste caso $(\hat{H}_0 + \hat{H}_0)$, e o spin e o momentum angular orbital devem ser acoplados individualmente para cada elétron. O grupo de simetria inicial é então

$$SO_{J_1}(3) \times SO_{J_2}(3) \times \dots \times SO_{J_N}(3)$$

Com as funções de onda de momentum angular total J_i ($i=1 \dots N$) devem-se formar os produtos (tensores de ordem N) e arranjar as combinações lineares que transformem como as RI do grupo de permutações S_N . Finalmente, quando introduzida a perturbação \hat{H}' , o grupo final é

$$SO_J(3),$$

portanto devem ser achadas as resoluções dos espaços de tensores de rango N em espaços de momentum angular J total da camada. Mas neste caso, o único tensor permitido é o completamente antisimétrico: $\chi_{\frac{N}{2}}$

Aqui trabalharemos em detalhe o caso dos átomos leves quando os elétrons da camada incompleta correspondem à uma configuração com o mesmo momentum angular individual l .

Posteriormente mostraremos as regrinhas para a escolha do estado fundamental. Estas recebem o nome de regras de Hund e servem para determinar a ordem dos níveis mais próximos do estado base (incluindo o mesmo).

O processo que temos descrito na pag. 253 pode ser analisado mais em detalhe (esquema de RUSSELL-SAUNDERS)

i) Quando considerado apenas o Hamiltoniano \hat{H}_0 da relação (2)

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(|\vec{r}_i|) \right\}$$

O grupo de simetria é o produto direto

$$\underbrace{SO_2(3) \times SO_2(3) \times \dots \times SO_2(3)}_{\text{órbita}} \times \underbrace{SU_2(2) \times \dots \times SU_2(2)}_{\text{spin}}$$

$\longleftarrow \quad N \quad \longrightarrow \quad \longleftarrow \quad N \quad \longrightarrow$

e as funções próprias de \hat{H}_0 são todos os possíveis produtos das funções de onda individuais (da órbita e do spin).

ii) Consideremos um elétron individual. Para o Hamiltoniano \hat{H}_i (com grupo de simetria $SO(3) \times SU(2)$). Para o nível de momentum angular l (de degeneracência $2l+1$) existe para a parte orbital uma arbitrariedade na escolha da base. Esta arbitrariedade se traduz numa invariância do Hamiltoniano

\hat{H}_i frente a combinações lineares com coeficientes complexos que mantenham a normalização da base num espaço de dimensão $(2l+1)$. O grupo gerado é então $SU(2l+1)$.

A mesma coisa acontece com o spin. Como $s=1/2$ o grupo gerado por combinações lineares é $SU(2)$. Como o Hamiltoniano \hat{H}_0 não contém o spin, podemos tratar sempre separadamente a parte orbital da parte de spin;

iii) com as funções produto geramos um espaço linear para a parte orbital que é o N -produto tensorial de $SU(2l+1)$. É dizer o espaço gerado é de dim $(2l+1)^N$ e corresponde aos tensores de ^(orden) N sobre $SU(2l+1)$. Como as partículas são idênticas este espaço é invariante frente ao grupo S_N de permutação, e o espaço dos tensores de ^(orden) N pode ser resolvido em espaços invariantes de tensores de simetria de índices bem definida de acordo com as RI de S_N (caracterizadas por moldes típicos de Young). Os diferentes moldes [2] tipificam os diferentes níveis de energia do sistema.

A mesma coisa é feita com o spin para o espaço tensorial $\otimes_N SU(2)$. Os N -produtos de espinores podem ser classificados segundo as RI de S_N (olhar os exemplos para $N=2,3$ desenvolvidos acima);

iv) O princípio de exclusão de Pauli fala-nos que não todos

os moldes de Young são possíveis. Como a função de onda total deve ser totalmente antisimétrica (nas variáveis espaciais e de spin) ela deve ser formada por produtos de funções correspondentes a RI associadas ($[\lambda]$ e $[\tilde{\lambda}]$). Como o spin é $s = 1/2$ (não temos mais de duas funções individuais de spin) os moldes da parte de spin não podem ter mais de duas linhas, $[\lambda] = [N-i, i]$, com $i \leq \frac{N}{2}$. Portanto os correspondentes moldes associados $[\tilde{\lambda}]$ da parte orbital não podem ter mais de duas colunas. Estes estados assim formados por $[\tilde{\lambda}] \times [\lambda]$ são compatíveis com o princípio de Pauli e tem spin total bem definido caracterizado por $[\lambda]$:

$$S = \frac{N}{2} - i$$

Caracterizamos os níveis de energia por

$$E_{m \in N[\lambda]},$$

onde m é um número quântico que denota a dinâmica do problema de uma partícula de Hamiltoniano \hat{H}_i ;

») incluindo agora o Hamiltoniano \hat{H}' como perturbação o grupo de simetria passa à ser $SO_L(3) \times SU_S(2)$, onde os níveis devem ser classificados pelos números (L, S) do momentum angular total e do spin total. As rep. tensoriais devem então ser resolvidas em RI de momentum angular total L e de spin total S . Este processo já está

feito para a parte de spin. Para a parte orbital deve ser feito segundo as instruções dadas nos exemplos para construir a tabela da pag. 250 para $l=1$. Caracterizamos agora os níveis por $E_{m \ell N [l] S}$;

vi) finalmente o efeito do Hamiltoniano H_0 é de acoplar o spin e a órbita. O grupo de simetria já não é mais $SO_L(3) \times SU_S(2)$, e sim $SO_J(3)$. Portanto os níveis devem ser classificados pelo número J do momento total e simbolizados como

$$E_{m \ell N [l] S J}$$

► Vejamos como exemplo os casos de $N=2,3$ para $l=1$

1. $N=2$ elétrons com $l=1$

Temos as partições $[2]$ possíveis: $\square \square$ \square

Temos então os estados compatíveis com o princípio de exclusão

$$\begin{array}{c} \ell & s \\ \square & \square \end{array} \text{ com } S=1, \quad \begin{array}{c} \ell & s \\ \square & \square \end{array} \text{ com } S=0$$

Revolvemos agora os moldes orbitais em RI de $SO(3)$

$$\begin{array}{l} \square \rightarrow \Gamma^{(1)} \rightarrow E_{m \ell=1, N=2, \tilde{\square}, L=1, S=1} \quad \mathbb{P} \\ \square \square \rightarrow \Gamma^{(0)} + \Gamma^{(2)} \rightarrow \begin{cases} E_{n \ell=1, N=2, \tilde{\square}, L=0, S=0} & \mathbb{S} \\ E_{m \ell=1, N=2, \tilde{\square}, L=2, S=0} & \mathbb{D} \end{cases} \end{array}$$

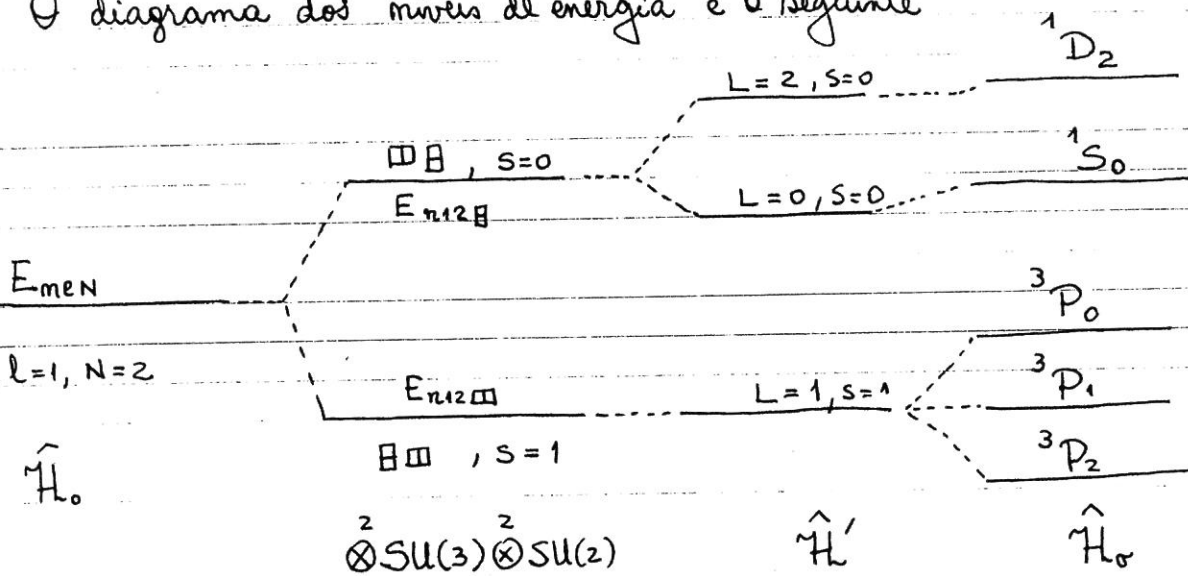
Devemos agora acoplar o spin e a órbita

$$\Gamma^{(1)} \times \Gamma^{(1)} = \Gamma^{J=0} + \Gamma^{J=1} + \Gamma^{J=2}$$

$$\Gamma^{(0)} \times \Gamma^{(0)} = \Gamma^{(0)}$$

$$\Gamma^{(2)} \times \Gamma^{(0)} = \Gamma^{(2)}$$

O diagrama dos níveis de energia é o seguinte



2. N=3 electrons. Temos também duas possibilidades

$$\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \uparrow \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \uparrow \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array} S=3/2, \quad \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \uparrow \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \uparrow \\ \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \text{ com } S=1/2$$

Resolvemos a parte orbital

$$\Gamma^g \rightarrow \Gamma^{(0)}$$

$$\Gamma^u \rightarrow \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)}$$

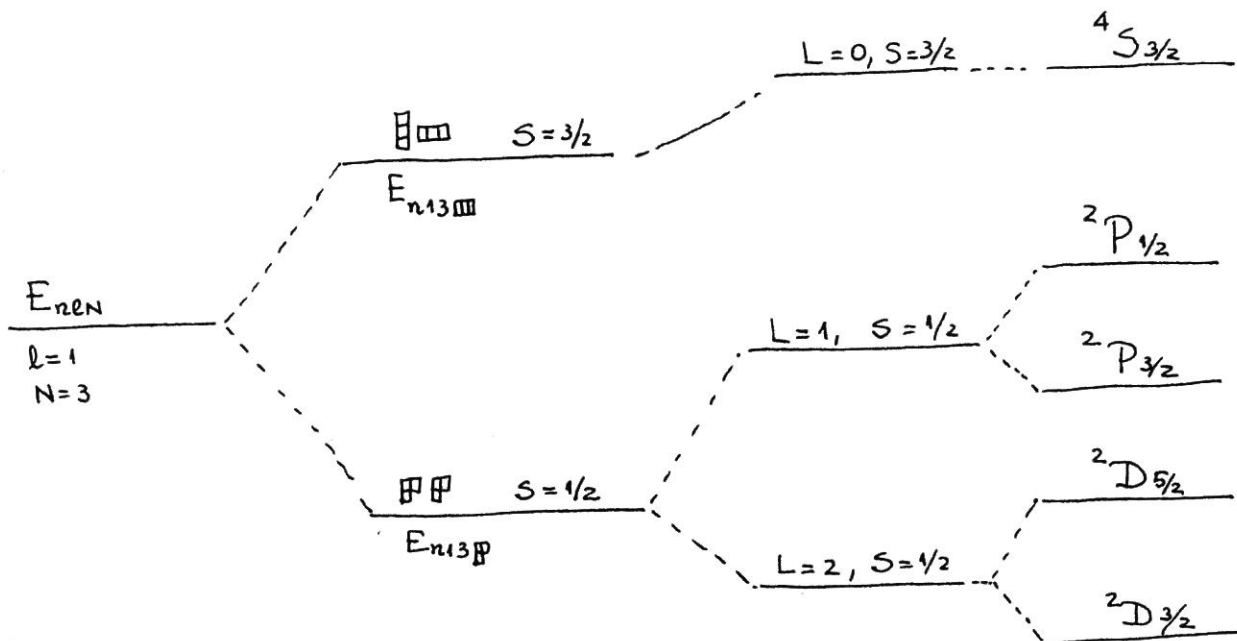
Acoplamos agora o spin e a órbita

$$\Gamma^{(0)} \times \Gamma^{(3/2)} = \Gamma^{(3/2)}$$

$$\Gamma^{(1)} \times \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(1/2)} + \Gamma^{(3/2)}$$

$$\Gamma^{(2)} \times \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(3/2)} + \Gamma^{(5/2)}$$

O esquema dos níveis é então



Sabemos que a paridade do estado final fica determinada pela parte orbital, neste caso pelo acoplamento de N elétrons com $l=1$,

$$P = [(-1)^l]^N = (-1)^{lN} = (-1)^N, \text{ para } l=1.$$

O conceito de valência usado pelos químicos corresponde a $V=2J$, onde J é o momentum angular total do estado fundamental. As valências possíveis para $l=1$ são

$$N=2, \quad V=0, 2, 4;$$

$$N=3, \quad V=1, 3, 5.$$

Devemos agora tentar determinar o estado fundamen-

tal.

Para isso usamos as regras de Hund

REGRAS DE HUND

1. De todos os níveis determinados compatíveis com o princípio de exclusão de Pauli escolhemos aqueles que têm o máximo valor do spin total S .
2. Dos que passaram pela peneira 1 selecionamos aqueles que têm o máximo valor de L .
3. Finalmente, de todos os escolhidos por 1 e 2 o estado base é aquele que tem J

$$\begin{cases} J = |L - S| & \text{se } N < (2l + 1), \quad J \text{ mínimo,} \\ J = L + S & \text{se } N > (2l + 1), \quad J \text{ máximo.} \end{cases}$$

No caso do nível estar preenchido até a metade $N = 2l + 1$ exatamente, temos que $L = 0$ e as duas escolhas reduzem-se à uma só (Exercício)

Uma vez separado o estado base, as Regras de Hund podem ser aplicadas sucessivamente para os primeiros estados excitados. Elas perdem validade quando muito longe do estado fundamental.

► Exemplo . Determinemos a ordem dos níveis nos exemplos trabalhados

$$l = 1, N = 2$$

$$1. S \text{ máximo} \Rightarrow \square \quad S = 1$$

$$2. L \text{ máximo} \Rightarrow L = 1$$

$$3. \quad N=2 < (2l+1) = 3, \quad J = |L-S| = 0$$

A ordem dos níveis é então

$${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^1D_2, {}^1S_0$$

$$l=1, N=3$$

A ordem dada pelas regras de Hund é

$${}^4S_{3/2}, ({}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2}), ({}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2})$$

Neste último caso aparece uma indeterminação na ordem dos níveis P e D, pois a camada está justo preenchida até a metade. Parece que neste caso apareceria uma degenerescência extra, pelo menos em primeira ordem de teoria de perturbações

$$N < 3$$

$$N = 3$$

$$N > 3$$

$${}^2D_{3/2}, {}^2D_{5/2}$$

$$\text{degenerescência?}$$

$${}^2D_{3/2} = {}^2D_{5/2}$$

$${}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2}$$

(Ver livro de Condon & Shortley)

As duas primeiras regras de Hund têm sua origem na repulsão coulombiana dos elétrons modificada pelo princípio de exclusão. Se os elétrons têm spins paralelos eles não podem ficar muito perto e minimizam assim a energia da repulsão coulombiana. Para L máximo os elétrons se movimentam em fase na mesma direção e ficam próximos menos frequentemente conduzindo assim à um termo de interação Coulombiana menor. A terceira regra tem origem magnética e vem

do cálculo explícito do splitting de spin-órbita em primeira ordem de teoria de perturbações (Ver livro de Tinkham ou livro de Condon & Shortley)

§ ACOPLAMENTO $j-j$

Para átomos pesados, a contribuição dos termos dependentes do spin é importante. Uma descrição melhor destes átomos é obtida através do acoplamento $j-j$, em vez do acoplamento $L-S$ (Russell-Saunders).

Nesta aproximação, a função de onda orbital de cada elétron é acoplada internamente com a função spinorial. Isto é os produtos diretos

$$\Gamma^{(l)} \times \Gamma^{(1/2)}$$

do grupo $SO(3) \times SU(2)$ são resolvidos (via produtos Kronecker) em $RI \Gamma^{(j)}$ de $SO(3)$. Neste caso o teorema de adição de momentum angular fornece:

$$\Gamma^{(l)} \times \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(l+1/2)} + \Gamma^{(l-1/2)},$$

exceto no caso $l=0$, $\Gamma^{(0)} \times \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(1/2)}$. Devido ao acoplamento spin-órbita forte, os níveis com diferentes j 's estão separados no espectro. As representações $\Gamma^{(j)}$ têm bases $(\psi_{-j}^{(j)} \psi_{-j+1}^{(j)} \dots \psi_{j-1}^{(j)} \psi_j^{(j)})$,

e neste subespaço existe invariância em relação à $SU(2j+1)$. Em efeito, qualquer combinação linear:

$$\psi^{(j)} = \sum_{-j \leq m \leq j} c_m^{(j)} \psi_m^{(j)}, \quad \sum_m |c_m^{(j)}|^2 = 1,$$

é degenerada com a base. Se temos N elétrons na configuração $(j)^N$, devemos construir a função de onda total através de produtos:

$$\psi_{m_1}^{(j)} \psi_{m_2}^{(j)} \dots \psi_{m_N}^{(j)} = \Psi_{m_1 m_2 \dots m_N}^{(j)}(1, 2, \dots, N),$$

com $m_i = \pm j, \pm (j-1), \dots$

Para partículas (fermions) idênticas, o Princípio de Exclusão de Pauli requer que a função de onda total seja o tensor completamente antisimétrico:

$$\Psi_{(12\dots N)} \begin{matrix} m_1 \\ m_2 \\ \vdots \\ m_N \end{matrix}$$

Esta RI tensorial de ordem N (totalmente antisimétrica) deve ser resolvida em RI de $SO(3)$ uma vez que a interação entre as partículas é considerada. Precisamos então resolver a RI $[1^N]$ em RI de $SO(3)$, para classificar os níveis com o momentum angular total J . Para fazer isso procedemos da maneira seguinte. Para um tensor totalmente antisimétrico todos os índices m_i têm que ser diferentes (na coluna única). Certamente não podemos colocar mais partículas no nível que $(2j+1)$

$$\underbrace{2(l+\frac{1}{2})+1}_{\# \text{ max. partículas num nível}} + \underbrace{2(l-\frac{1}{2})+1}_{\# \text{ max. partículas no outro nível}} = \underbrace{(2 \cdot 2l + 2)}_{\text{degenerescência original}} = 2(2l+1)$$

A projeção M do momentum angular total certamente satisfaz:

$$M = \sum_{i=1}^N m_i$$

M é autovalor do operador J_2 , com

$$J_2 = \sum_{i=1}^N J_2^{(i)}$$

Para encontrar os valores possíveis de J para a configuração $(j)^N$, listamos todos os possíveis conjuntos $\{m_1, m_2, \dots, m_N\}$, com

$$m_1 > m_2 > m_3 \dots > m_N$$

e tomamos a soma $M_{\{m_i\}} = \sum_i m_i$ de cada configuração. Se a maior soma é J_1 , a resolução de \mathbb{F} contém J_1 , com as $(2J_1+1)$ funções base correspondentes às projeções

$M = \pm J_1, \pm (J_1-1), \dots$. Todas estas projeções são eliminadas da tabela. Repetimos o processo e escolhemos a maior soma dos índices restantes. Este J_2 também está contido na resolução de \mathbb{F} ; etc... Se continua com o processo até esgotar a tabela.

► Ex. Consideramos o caso $(j)^2$, com $j = \frac{3}{2}$, $\ell = 2$

m_1	m_2	M
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	2
	$-\frac{1}{2}$	\times
	$-\frac{3}{2}$	\emptyset
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0
	$-\frac{3}{2}$	$-\times$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	-2

$$J_1 = 2, J_2 = 0$$

Temos $\mathbb{H} \rightarrow \Gamma^{(0)} + \Gamma^{(2)}, J=0,2$

A dimensão do espaço do tensor completamente antisimétrico num espaço de dimensão 4 é

$$\dim T_{\mathbb{H}} = 3+2+1 = 6.$$

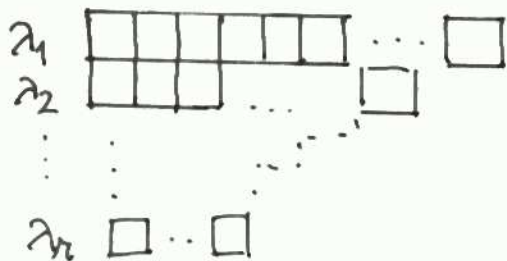
Uma maneira de checar o resultado é contar rotados (como feito acima). O tensor antisimétrico $[1^N]$ com respeito a $SU(2j+1)$ tem

$$\binom{2j+1}{N}$$

componentes independentes. Como uma rep. $\Gamma^{(J)}$ de $SO(3)$ tem dimensão $(2J+1)$, devemos ter:

$$\sum_{J \text{ em } [1^N]} (2J+1) = \binom{2j+1}{N}$$

Molde ou diagrama de Young



$$[\lambda] = (\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_m)$$

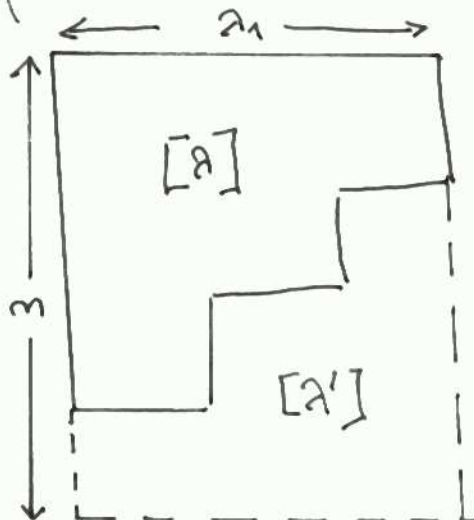
$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m$$

$$\sum_i \lambda_i = m$$

$[\lambda]$ é chamada de partição de n

$\{[\lambda]\}$ são as rep. irredutíveis de S_m (permutações).

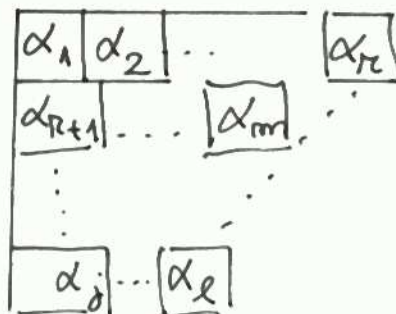
Na redução de tensores para $SU(m)$, os moldes abaixo são equivalentes



$$[\lambda] \equiv [\lambda']$$

$[\lambda']$ é obtido de $[\lambda]$ completando um retângulo de lados $(\lambda_1 \times m)$.

Tabela de Young



Uma tabela de Young pode representar:

- Componentes de tensores de uma dada simetria
- projetores de Young

TABLE 11-2
ANGULAR-MOMENTUM ANALYSIS OF THE $(j)^r$ -CONFIGURATION
 $j = 1, SU(3)$

r	$[\lambda]$	J	$N([\lambda])$
0	[0]	0 = S	1
1	[1]	1 = P	3
2	[2]	0, 2 = $S D$	6
	[11] \equiv [1]	1 = P	3
3	[3]	1, 3 = $P F$	10
	[21]	1, 2 = $P D$	8
	[111] \equiv [0]	0 = S	1
4	[4]	0, 2, 4 = $S D G$	15
	[31]	1, 2, 3 = $P D F$	15
	[22] \equiv [2]	0, 2 = $S D$	6
	[211] \equiv [1]	1 = P	3
5	[41]	1, 2, 3, 4 = $P D F G$	24
	[32] \equiv [31]	1, 2, 3 = $P D F$	15
	[311] \equiv [2]	0, 2 = $S D$	6
	[221] \equiv [1]	1 = P	3
6	[42]	0, (2) ² , 3, 4 = $S D^2 F G$	27
	[411] \equiv [3]	1, 3 = $P F$	10
	[33] \equiv [3]	1, 3 = $P F$	10
	[321] \equiv [21]	1, 2 = $P D$	8
	[222] \equiv [0]	0 = S	1

TABLE 11-3
ANGULAR-MOMENTUM ANALYSIS OF THE $(j)^r$ -CONFIGURATION
 $j = \frac{3}{2}, SU(4)$

r	$[\lambda]$	J	$N([\lambda])$
0	[0]	0	1
1	[1]	$\frac{3}{2}$	4
2	[2]	1, 3	10
	[11]	0, 2	6
3	[21]	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$	20
4	[22]	0, (2) ² , 4	20
	[211]	1, 2, 3	15

TABLE 11-4
 ANGULAR-MOMENTUM ANALYSIS OF THE $(j)^r$ -CONFIGURATION
 $j = 2, SU(5)$

r	$[\lambda]$	$S P D F G H I K L M N O Q$												$N([\lambda])$			
		$J = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12		
0	[0]	1															1
1	[1]	·	·	1													5
2	[2]	1	·	1	·	1											15
	[11]	·	1	·	1												10
3	[3]	1	·	1	1	1	·	1									35
	[21]		1	2	1	1	1										40
4	[4]	1	·	2	·	2	1	1	·	1							70
	[31]	·	2	2	3	2	2	1	1								105
	[22]	2	·	2	1	2	·	1									50
5	[211]	·	2	1	2	1	1										45
	[41]	1	2	3	4	4	3	3	2	1	1						224
	[32]	1	2	4	3	4	3	2	1	1							175
	[311]	·	3	2	4	2	3	1	1								126
	[221]	1	1	3	2	2	1	1									75
6	[2111]	·	1	1	1	1											24
	[42]	3	2	7	5	8	5	6	3	3	1	1					420
	[411]	·	4	3	6	4	5	3	3	1	1						280
	[33]	·	3	1	5	2	3	2	2	·	1						175
	[321]	1	4	6	6	6	5	3	2	1							280
	[3111]	1	1	2	2	2	1	1									70
7	[43]	1	4	7	7	8	8	6	5	4	2	1	1				560
	[421]	3	6	10	11	12	10	9	6	4	2	1					700
	[331]	·	5	4	7	5	6	3	3	1	1						315
	[4111]	·	2	3	3	3	3	2	1	1							160
	[322]	2	2	5	4	5	3	3	1	1							210
	[3211]	1	3	4	5	4	3	2	1								175
8	[44]	4	1	6	4	8	4	7	3	4	2	2	·	1			490
	[431]	2	9	12	16	15	15	12	10	6	4	2	1				1050
	[422]	4	3	10	7	11	7	8	4	4	1	1					560
	[4211]	1	6	6	9	8	8	5	4	2	1						450
9	[441]	4	5	11	11	14	11	12	8	7	4	3	1	1			980
	[432]	3	9	14	16	17	16	13	10	7	4	2	1				1120
	[4311]	2	7	10	12	12	11	9	6	4	2	1					720
	[4221]	2	5	8	9	9	8	6	4	2	1						480
10	[442]	6	5	15	12	18	13	15	9	9	4	4	1	1			1176
	[4411]	·	7	7	11	9	11	7	7	4	3	1	1				700
	[4321]	4	10	14	18	18	15	13	9	5	3	1					1024
	[4222]	2	1	5	3	5	3	3	1	1							200

TABLE 11-5

ANGULAR-MOMENTUM ANALYSIS OF THE $(j)^r$ -CONFIGURATION

$$j = \frac{5}{2}, SU(6)$$

r	$[\lambda]$	J	$N([\lambda])$
0	[0]	0	1
1	[1]	$\frac{5}{2}$	6
2	[2]	1, 3, 5	21
	[11]	0, 2, 4	15
3	[21]	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, (\frac{5}{2})^2, (\frac{7}{2})^2, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}$	70
	[111]	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{9}{2}$	20
4	[22]	$(0)^2, (2)^3, 3, (4)^3, 5, (6)^2, 8$	105
	[211]	$(1)^2, (2)^2, (3)^3, (4)^2, (5)^2, 6, 7$	105
5	[221]	$(\frac{1}{2})^2, (\frac{3}{2})^3, (\frac{5}{2})^4, (\frac{7}{2})^4, (\frac{9}{2})^4, (\frac{11}{2})^3, (\frac{13}{2})^2, \frac{15}{2}, \frac{17}{2}$	210
	[2111]	$\frac{1}{2}, (\frac{3}{2})^2, (\frac{5}{2})^2, (\frac{7}{2})^2, (\frac{9}{2})^2, \frac{11}{2}, \frac{13}{2}$	84
6	[222]	$(1)^3, 2, (3)^5, (4)^2, (5)^3, (6)^2, (7)^2, 9$	175
	[2211]	$(0)^2, 1, (2)^5, (3)^3, (4)^5, (5)^2, (6)^3, 7, 8$	189
	[21111]	1, 2, 3, 4, 5	35

TABLE 11-6

ANGULAR-MOMENTUM ANALYSIS OF THE $(j)^r$ -CONFIGURATION

$$j = 3, SU(7), \text{ for } r \leq 4$$

r	$[\lambda]$	$J = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \ 8 \ 9 \ 10 \ 11 \ 12$	$N([\lambda])$
0	[0]	1	1
1	[1]	· · · 1	7
2	[2]	1 · 1 · 1 · 1	28
	[11]	· 1 · 1 · 1	21
3	[3]	· 1 · 2 1 1 1 1 · 1	84
	[21]	· 1 2 2 2 2 1 1 1	112
	[111]	1 · 1 1 1 · 1	35
4	[4]	2 · 2 1 3 1 3 1 2 1 1 · 1	210
	[31]	· 3 3 5 4 5 4 4 2 2 1 1	378
	[22]	2 · 4 1 4 2 3 1 2 · 1	196
	[211]	· 3 2 4 3 4 2 2 1 1	210

TABLE 11-7
ANGULAR-MOMENTUM ANALYSIS OF THE $(j)^r$ -CONFIGURATION
 $j = \frac{7}{2}$, $SU(8)$, for $r \leq 4$

r	$[\lambda]$	J	$N([\lambda])$
0	[0]	0	1
1	[1]	$\frac{7}{2}$	8
2	[2]	1, 3, 5, 7	36
	[11]	0, 2, 4, 6	28
3	[21]	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, (\frac{5}{2})^2, (\frac{7}{2})^3, (\frac{9}{2})^2, (\frac{11}{2})^2, (\frac{13}{2})^2, \frac{15}{2}, \frac{17}{2}, \frac{19}{2}$	168
	[111]	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{15}{2}$	56
4	[22]	$0^3, 2^4, 3^2, 4^5, 5^2, 6^5, 7^2, 8^3, 9, 10^2, 12$	336
	[211]	$1^3, 2^3, 3^5, 4^4, 5^5, 6^4, 7^4, 8^2, 9^2, 10, 11$	378
	[1111]	$0, 2^2, 4^2, 5, 6, 8$	70

wave functions form the basis for an irreducible representation $D^{(j)}$ of $O^+(3)$, with j half-integral]. For systems of identical particles having *integral* spin, the total wave function must be *symmetric* under any interchange.

For many-electron atoms, we start from the single-particle orbits in some averaged central field. The state of a single electron is characterized by quantum numbers n, l, m_l, m_s . The first quantum number gives the energy, l and m_l label the basis functions of the representation $D^{(l)}$ of the rotation group which is provided by the orbital (external) motion, and m_s labels the basis functions of the representation $D^{(1/2)}$ of the rotation group which is provided by the internal motion (spin). The perturbation consists of the Coulomb interaction between the electrons and of terms involving the electron spins.

For light atoms, the terms containing the electron spins make a contribution to the energy which is small compared to that from the Coulomb repulsion. The approximation procedure which starts from this assumption is called Russell-Saunders coupling (L-S coupling). In L-S coupling, we treat the orbital wave functions and the spin functions of the electrons separately. If there are r electrons in single-particle orbits with angular momentum l , the product of the orbital wave functions will be an r th-rank tensor with respect to $SU(2l+1)$. Since the Coulomb repulsion is symmetric in the coordinates of all the electrons, the Coulomb energy will depend strongly on the symmetry of the coordinate wave function. Thus the appropriate linear combinations are the irreducible r th-rank tensors.

TABLE 11-8
TERMS FOR ELECTRON CONFIGURATION $(p)^r$

	Orbital	Spin	Multiplet
$r = 1$	[1] $L = 1$	[1] $S = \frac{1}{2}$	2P
$r = 2$	[2] $L = 2, 0$	[1 ²] $S = 0$	$^1S, ^1D$
	[1 ²] $L = 1$	[2] $S = 1$	3P
$r = 3$	[21] $L = 2, 1$	[21] $S = \frac{1}{2}$	$^2P, ^2D$
	[1 ³] $L = 0$	[3] $S = \frac{3}{2}$	4S

TABLE 11-9
TERMS FOR ELECTRON CONFIGURATION $(d)^r$

	Orbital	Spin	Multiplet
$r = 1$	[1] $L = 2$	[1] $S = \frac{1}{2}$	2D
$r = 2$	[2] $L = 4, 2, 0$	[1 ²] $S = 0$	$^1S, ^1D, ^1G$
	[1 ²] $L = 3, 1$	[2] $S = 1$	$^3P, ^3F$
$r = 3$	[21] $L = 5, 4, 3, (2)^2, 1$	[21] $S = \frac{1}{2}$	$^2P, (^2D)^2, ^2F, ^2G, ^2H$
	[1 ³] $L = 3, 1$	[3] $S = \frac{3}{2}$	$^4P, ^4F$
$r = 4$	[1 ⁴] $L = 2$	[4] $S = 2$	5D
	[21 ²] $L = 5, 4, (3)^2, 2, (1)^2$	[31] $S = 1$	
	[2 ²] $L = 6, (4)^2, 3, (2)^2, (0)^2$	[2 ²] $S = 0$	
$r = 5$	[1 ⁵] $L = 0$	[5] $S = \frac{5}{2}$	6S
	[21 ³] $L = 4, 3, 2, 1$	[41] $S = \frac{3}{2}$	
	[2 ² 1] $L = 6, 5, (4)^2, (3)^2, (2)^3, 1, 0$	[32] $S = \frac{1}{2}$	

Problems. (1) Use Table 11-6 to construct the table of terms arising from the configuration $(f)^r$ ($l = 3$).

(2) The arguments used here can also be applied to the classification of rotational states of homonuclear diatomic molecules. Apply them to the classification of the states of ortho- and para-hydrogen and ortho- and para-deuterium. Write the partition function for these molecules in their ground-electronic and vibrational state.

The next step in the perturbation procedure would be to include the spin-dependent terms in the Hamiltonian. The product of the representations D^J and D^S then splits into representations D^J . The spin-dependent terms cause a splitting of the multiplets.

11-4 Seniority in atomic spectra. For the configuration $(p)^r$, the symmetry pattern $[\lambda]$ and the angular momentum L completely characterized the state: a multiplet occurred only once for a given symmetry.

TABLE 11-14
TOTAL ANGULAR MOMENTA IN THE CONFIGURATION $(j)^r$

		J
$j = \frac{3}{2}$	$r = 1$	$\frac{3}{2}$
	2	2, 0
$j = \frac{5}{2}$	$r = 1$	$\frac{5}{2}$
	2	4, 2, 0
	3	$\frac{9}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$
$j = \frac{7}{2}$	$r = 1$	$\frac{7}{2}$
	2	6, 4, 2, 0
	3	$\frac{15}{2}, \frac{11}{2}, \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$
	4	8, 6, 5, $(4)^2, (2)^2, 0$
$j = \frac{9}{2}$	$r = 1$	$\frac{9}{2}$
	2	8, 6, 4, 2, 0
	3	$\frac{21}{2}, \frac{17}{2}, \frac{15}{2}, \frac{13}{2}, \frac{11}{2}, (\frac{9}{2})^2, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$
	4	12, 10, 9, $(8)^2, 7, (6)^3, 5, (4)^3, 3, (2)^2, (0)^2$
	5	$\frac{25}{2}, \frac{21}{2}, \frac{19}{2}, (\frac{17}{2})^2, (\frac{15}{2})^2, (\frac{13}{2})^2, (\frac{11}{2})^2, (\frac{9}{2})^3, (\frac{7}{2})^2, (\frac{5}{2})^2, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$

$\frac{3}{2}$, and hence $J = \frac{3}{2}$ is contained in the representation. Striking out $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$, we exhaust the table, so the configuration $(\frac{5}{2})^3$ contains $J = \frac{9}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$.

There is a simple check on the angular-momentum analysis. The tensor of symmetry $[1^r]$ with respect to $SU(2j+1)$ has $\binom{2j+1}{r}$ independent components. (This is the number of ways of selecting the r indices $i_1 > i_2 > \dots > i_r$ from the $2j+1$ values $j, j-1, \dots, -j$.) Since a representation $D^{(J)}$ of the rotation group has dimension $2J+1$, we must have

$$\sum_{J \text{ in } [1^r]} (2J+1) = \binom{2j+1}{r}. \quad (11-14)$$

In the last example,

$$\binom{2j+1}{r} = \binom{6}{3} = 20 = \left(2 \cdot \frac{9}{2} + 1\right) + \left(2 \cdot \frac{5}{2} + 1\right) + \left(2 \cdot \frac{3}{2} + 1\right).$$

We tabulate the results through $j = \frac{9}{2}$ (Table 11-14).