

Capitolo 8

Atomi

La ricerca di una spiegazione della struttura atomica è stata da una parte una delle principali concause nella genesi della meccanica quantistica (modello di Bohr, righe spettrali etc.) dall'altra ha rappresentato il primo vero test della teoria: la spiegazione dell'esistenza dei livelli atomici, ed il loro calcolo effettivo, la comprensione della struttura periodica degli elementi, l'interpretazione del legame chimico etc. possono senz'altro essere considerate come una delle più grandi conquiste del pensiero scientifico del ventesimo secolo. Gli stessi concetti e metodi matematici della meccanica quantistica hanno trovato origine, in massima parte, nello sforzo di comprensione di questo problema.

In questo capitolo esporremo lo studio della struttura atomica cercando di mettere in luce alcune di queste questioni.

A nostro parere una comprensione non superficiale della materia richiede che il lettore abbia un'idea almeno qualitativa di *come* si possano ottenere dei risultati quantitativi. A questo scopo nei programmi numerici che accompagnano questo volume vengono forniti una serie di programmi per la soluzione dell'equazione di Hartree, di Hartree Fock e di Thomas Fermi, ed alcuni esempi di applicazione di queste tecniche. Questi programmi sono leggermente più complicati di quelli dei capitoli precedenti ma sono stati scritti in modo tale da poter essere utilizzati anche da un lettore non interessato ai dettagli dell'algoritmo. Per i lettori interessati le informazioni sulle tecniche numeriche, le approssimazioni etc., sono raccolte in alcuni programmi, sotto forma di *guide*, es. `guidaHartree_Fock.nb`. Un elenco completo dei programmi e del loro scopo è fornito in fondo a questo capitolo.

8.1 Configurazioni elettroniche

In prima approssimazione l'Hamiltoniana di un sistema atomico ha la forma

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (8.1)$$

Nella (8.1) il nucleo è supposto di massa infinita, \mathbf{r}_i sono le coordinate dell'elettrone i -esimo rispetto al nucleo; sono inoltre trascurate tutte le correzioni relativistiche e le interazioni dipen-

denti dallo spin: questi termini producono delle correzioni $\mathcal{O}(m/M)$ e $\mathcal{O}(\alpha^2)$, con M massa del nucleo e $\alpha \sim 1/137$ costante di struttura fine.

Gli autovalori di H corrispondono agli stati stazionari dell'atomo, i *livelli atomici*, le corrispondenti autofunzioni $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z)$ sono gli autostati in rappresentazione di Schrödinger.

È irrealistico pensare di risolvere, anche numericamente, il problema agli autovalori relativo all'operatore H : se anche si decidesse di approssimare ogni coordinata con una griglia discreta, diciamo di 100 punti, solo per scrivere la funzione d'onda occorrerebbero 100^{3Z} numeri. Occorre quindi elaborare una procedura di approssimazione. L'idea di base è considerare in prima approssimazione il moto di ogni elettrone in un potenziale *medio*, a simmetria sferica, generato dal nucleo e da una "densità di carica media" dovuta agli altri elettroni. In questo modo l'equazione di Schrödinger per il singolo elettrone ha la forma

$$h_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i; \quad h_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Z}{r_i} + V_i(r_i). \quad (8.2)$$

Il problema originario può essere trattato in modo perturbativo scrivendo

$$H = \sum_i h_i + (H - \sum_i h_i) \equiv H_0 + H_{ee} = H_0 + \left(\sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i V_i(r_i) \right), \quad (8.3)$$

il secondo termine è la perturbazione, ed è la *deviazione* dell'interazione dal campo centrale.

Numeri quantici L'approssimazione di campo centrale consiste nell'assumere H_0 , come Hamiltoniana. H_0 è a variabili separabili perchè ogni addendo h_i dipende solo dalle coordinate della particella i -esima. I numeri quantici degli stati sono fissati dai numeri quantici dei singoli elettroni. Questi sono quelli noti per un potenziale centrale: il numero quantico principale, n , i numeri quantici angolari, ℓ, ℓ_z e la proiezione s_z per lo spin. Gli autostati di H_0 vengono costruiti tenendo conto del principio di Pauli: ogni stato (di singola particella) non può essere occupato da più di un elettrone. Osserviamo che questo procedimento è del tutto generale, vale per un qualunque sistema di fermioni identici in approssimazione di interazione con un solo campo esterno (qui i potenziali V_i).

Lo stato fondamentale di un sistema di Z elettroni si ottiene quindi riempiendo, dal basso, i livelli disponibili di singola particella. Al variare di Z si descrivono i vari possibili atomi ed abbiamo lo schema, abbastanza intuitivo:

1	H	$1s$	1 elettrone, spin s_z
2	He	$1s^2$	2 elettroni, spin: \uparrow, \downarrow
3	Li	$1s^2 2s$	3 elettroni, spin: $\uparrow, \downarrow, s_z$

Un insieme di numeri quantici del tipo $1s^2 2s^2 2p^2 \dots$ è chiamato *configurazione elettronica*. Si usa una notazione mutuata dalla descrizione dell'atomo di idrogeno:

$$na^b; \quad n = 1, 2, \dots, \quad a = s, p, d, \dots; \quad b = 1, 2, \dots, 2(2\ell + 1) \quad (8.4)$$

b è il numero di elettroni per fissato numero quantico principale (n) e momento angolare (identificato da a). La classificazione può essere estesa agli stati eccitati, ad esempio $1s2s$ rappresenta una configurazione eccitata dell'atomo di elio.

Questo schema indica che le configurazioni elettroniche, al variare del numero atomico Z , hanno una struttura a gusci (*shell*) mutuata dai numeri quantici di singola particella in potenziale centrale. Ci si aspetta quindi una regolarità corrispondente al riempimento dei vari gusci elettronici. Se il potenziale fosse coulombiano l'energia sarebbe determinata dal solo numero quantico principale n , quindi ogni guscio dovrebbe avere una degenerazione $2n^2$ (il 2 è dovuto alla degenerazione di spin, il fattore n^2 alla degenerazione coulombiana). Nel caso di un potenziale centrale generico i diversi momenti angolari non sono degeneri, quindi il riempimento dei gusci dovrebbe seguire lo schema:

$$1s^2, (1s^2, 2s^2), (1s^2, 2s^2, 2p^6), \\ (1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2), (1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6), (1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}), \dots$$

Quello che si verifica è che le configurazioni ns ed np sono quasi degeneri ottenendo perciò uno schema del tipo

Config.	elettr. esterni	Atomo
$1s^2$	2	He
$[\text{He}]2s^2 2p^6$	8	Ne
$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	8	Ar

Uno sguardo alla tabella periodica degli elementi convincerà immediatamente il lettore che questo schema di riempimento corrisponde esattamente alle periodicità osservate nel comportamento chimico. In particolare il riempimento degli strati s - p dà luogo a delle configurazioni particolarmente stabili, ed inerti dal punto di vista chimico, i *gas nobili*.

Un tratto molto caratteristico è la procedura di riempimento del guscio d . Come si evince dalla tabella in fondo al capitolo prima vengono occupati gli orbitali $4s$, negli elementi potassio (K) e calcio (Ca) (che hanno caratteristiche tipiche degli alcalini e alcalino terrosi, analoghi, rispettivamente, al Na ed al Mg), quindi si ha il riempimento del guscio d , con i dieci elementi Sc-Zn, ed infine l'orbitale $4p$, con i sei elementi Ga-Kr. Gli elementi corrispondenti al riempimento del guscio $3d$ vengono chiamati *metalli di transizione* ed hanno in comune diverse proprietà chimiche e magnetiche. Questa somiglianza induce a ritenere che gli elettroni $3d$ corrispondano a orbite "più interne" nell'atomo, gli elettroni periferici restano quelli negli orbitali $4s$ e determinano, grossolanamente, le proprietà chimiche.

Nota: Il lettore tenga presente che non è lecito a rigore parlare di elettroni periferici o centrali, visto l'indistinguibilità delle particelle, ma solo di stati occupati o meno. Pensiamo comunque che l'uso di questa terminologia semi - classica aiuti a visualizzare i fenomeni e quindi continueremo ad usarla nel seguito.

La stessa situazione si ripresenta per la sequenza Y-Cd corrispondente al riempimento dell'orbitale $4d$. Una situazione analoga, sebbene ancora più marcata, avviene nel corso del riempimento del guscio $4f$, corrispondente al gruppo delle terre rare (La-Lu), e del guscio $5f$, Ac-Lr. In teoria la tavola periodica potrebbe continuare ma di fatto i nuclei al di sopra dell'uranio, con $Z=92$, sono instabili per cui le specie chimiche corrispondenti non si trovano in natura e, quando questi atomi vengono prodotti artificialmente, decadono.

Degenerazione Un punto importante nello schema di classificazione usato è la degenerazione dei livelli. Questa può essere determinata sperimentalmente attraverso campi esterni, elettrici e magnetici, che rimuovono la degenerazione, ed il numero di livelli ottenuti è in accordo con lo schema fin qui adottato.

Si chiama *guscio chiuso* una configurazione in cui tutti gli stati possibili relativi ad un numero quantico principale fissato sono occupati, ad esempio $1s^2, 2p^6$ etc. Questa configurazione evidentemente non è degenera. È questa la situazione per i gas nobili. Negli altri atomi la degenerazione sarà determinata dal numero di modi in cui si possono disporre gli elettroni dei gusci *non completi*, rispettando il principio di Pauli. Si chiamano *elettroni equivalenti* quelli appartenenti allo stesso orbitale atomico. Ad esempio il carbonio nel livello fondamentale ha una configurazione $1s^2 2s^2 2p^2$, con due gusci completi ed uno incompleto occupato da due elettroni equivalenti. Un orbitale p corrisponde a sei stati possibili, determinati dai tre possibili valori di ℓ_z e dai due valori di s_z . I modi in cui si possono distribuire 2 elettroni in 6 stati è $\binom{6}{2} = 15$. È chiaro che per la degenerazione l'unica cosa importante sono i gusci incompleti, e nel seguito elencheremo solo questi. Come secondo esempio consideriamo l'azoto: nel livello fondamentale, $2p^3$, si ha una degenerazione $\binom{6}{3} = 20$ mentre nella configurazione eccitata $2p^2 3s$ si ha $\binom{6}{2} \times 2 = 30$. Altri esempi sono proposti negli esercizi di questo capitolo.

Notiamo che in virtù della nota proprietà $\binom{n}{k} = \binom{n}{n-k}$ per il conteggio della degenerazione si possono considerare gli elettroni oppure le *lacune*, cioè gli elettroni che mancano per formare un guscio completo. Così l'ossigeno, $2p^4$ ha la stessa degenerazione del carbonio; il fluoro, $2p^5$ a stessa degenerazione del boro $2p$, cioè 6. Questa simmetria fra proprietà degli elettroni e delle lacune comparirà spesso nel seguito.

Indichiamo ora brevemente i principali punti sperimentali che confermano la validità dello schema che abbiamo delineato.

1. Potenziali di ionizzazione: Una misura quantitativa della stabilità di un sistema atomico è fornita dalla misura del *potenziale di ionizzazione*, I , definito come la minima energia necessaria per estrarre un elettrone da un atomo. I valori sperimentali (in eV) sono riportati nella tabella in fondo al capitolo. In figura 8.1 viene riportato I in funzione del numero atomico. È evidente la struttura a *shell* e la forte stabilità dei gas nobili. I tratti relativamente orizzontali nella figura indicano il riempimento degli orbitali d ed f .

Intuitivamente la situazione può essere delineata in questo modo: immaginiamo di passare da un elemento al successivo aumentando di 1 la carica nucleare ed aggiungendo un elettrone.

Nel passare da He e Li ($Z = 2 \rightarrow Z = 3$), se i due elettroni $1s$ schermassero perfettamente il nuovo elettrone dovrebbe avere un'energia $-1/(2 \cdot 2^2)$ a.u. corrispondente ad un livello $2s$ dell'atomo di idrogeno, quindi un potenziale di ionizzazione dell'ordine di $13.6/4 \sim 3.4$ eV. Invece l'energia di ionizzazione del Li è circa 5.39 eV, quindi i due elettroni $1s$ non schermano completamente la carica nucleare ed il terzo elettrone si trova in presenza di una carica effettiva un pò maggiore di 1, $Z_1^2 \sim 5.39/3.4 \sim 1.584$, cioè $Z_1 \sim 1.3$. A maggior ragione il prossimo elettrone troverà come carica effettiva non Z_1 , ma $Z_2 \sim (1 + \alpha)Z_1$, dove $\alpha > 0$ rappresenta l'inefficienza dello schermaggio del primo elettrone $2s$. Per α abbastanza piccolo e per un dato guscio le energie dell'elettrone aggiunto, proporzionali a Z_k^2 si comportano allora come

$$E_k \propto -Z_k^2 \sim -(C_1 + C_2 k); \quad I_k \sim C_1 + C_2 k.$$

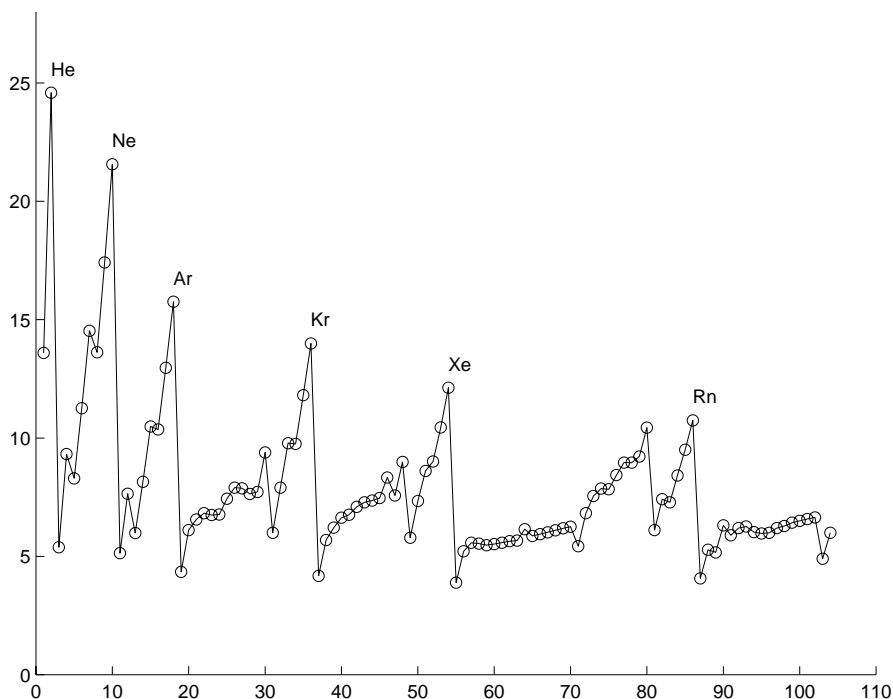


Figura 8.1: Potenziale di ionizzazione in Ry al variare del numero atomico Z .

Quindi per fisso guscio ci aspettiamo un aumento dei potenziali di ionizzazione grossolanamente lineare al crescere di Z . Quando il guscio è completo l'elettrone successivo deve posizionarsi in un'orbita con numero quantico principale più grande, quindi potenziale di ionizzazione più piccolo e si ricomincia il ciclo. Questa descrizione intuitiva è confermata a grandi linee nella figura 8.1. Si noti la grande discontinuità corrispondente al completamento dei gusci p (gas nobili) e la relativamente piccola discontinuità corrispondente al completamento del guscio s (Be, Mg etc.).

Dalla figura 8.1 si nota un'altra discontinuità in presenza di gusci p e d *semicompleti*, cioè configurazioni p^3, d^5 : questo effetto è legato al principio di Pauli. In un dato orbitale (quindi con funzione d'onda radiale fissa) al massimo la metà degli stati possibili ha la stessa proiezione di spin s_z , per il principio di Pauli. Ad esempio se 4 elettroni p avessero $s_z = +1/2$ allora almeno due di loro avrebbero in comune l'autovalore di ℓ_z , che ha solo 3 valori possibili in onda p . La configurazione con uno shell semipieno è quindi quella con il massimo valore possibile di S , $n_g/2$ se n_g è il massimo numero di elettroni possibili. La funzione d'onda di spin è in questo caso completamente simmetrica ed il principio di Pauli impone allora che la funzione d'onda orbitale sia completamente antisimmetrica, quindi si annulli per variabili spaziali coincidenti. Per continuità, la probabilità di trovare due elettroni "vicini" è perciò piccola. Ma l'interazione elettrone - elettrone è repulsiva, quindi se gli elettroni sono "distanti" l'energia diminuisce. Come verificheremo (regola di *Hund*) per un dato atomo lo

stato fondamentale corrisponde al massimo spin possibile, quindi la configurazione con tutti gli spin paralleli per un guscio semi - completo è quella del fondamentale. Per le ragioni appena dette ci aspettiamo che questa configurazione, riuscendo a minimizzare la repulsione coulombiana, sia particolarmente stabile e quindi corrisponda ad un potenziale di ionizzazione anomalmente alto, cosa che in effetti si verifica.

Questo stesso meccanismo è il responsabile di una “stranezza” nel riempimento del guscio $3d$: nel passaggio dal Vanadio ($3d^3 4s^2$) al Cromo si passa non ad una configurazione $3d^4 4s^2$ ma a $3d^5 4s$, cioè la configurazione con l'orbitale d^5 ha energia minore. Una situazione simile si ha per l'orbitale $4f^7$ del Gadolinio, vedi tabella degli elementi.

2. Spettro dei metalli alcalini Come ci si aspetta intuitivamente per i gusci chiusi l'approssimazione di campo centrale è particolarmente buona. Per i metalli alcalini allora lo spettro ottico deve essere ben descritto dalle transizioni dell'elettrone periferico, un elettrone s , che si muove in un campo coulombiano nucleare schermato da una distribuzione di carica sferica. Questa approssimazione deve essere particolarmente buona per gli stati eccitati, corrispondenti classicamente ad orbite “grandi”. I livelli energetici di queste sostanze sono in effetti ben descritti da una formula, dovuta a Rydberg, che ricalca la struttura dei livelli dell'idrogeno:

$$E = -\frac{1}{(n - \delta)^2} \text{Ry}. \quad (8.5)$$

Il fattore δ , chiamato *difetto*, descrive la deviazione dal campo puramente coulombiano e dipende dal tipo di orbita, cioè dal momento angolare ℓ . Un esempio della formula (8.5) è fornito nella tabella 8.1.

Orb.	E	δ	Orb.	E	δ	Orb.	E	δ
1s	-79.4		2p	-2.80		3d	-0.112	0.010
2s	-5.2		3p	-0.223	0.883	4d	-0.063	0.012
3s	-0.378	1.373	4p	-0.101	0.867	5d	-0.040	0.013
4s	-0.143	1.357	5p	-0.058	0.861	6d	-0.027	0.014
5s	-0.075	1.353	6p	-0.037	0.859			
6s	-0.046	1.351						
7s	-0.031	1.350						

Tabella 8.1: Energie dei livelli del sodio e corrispondenti difetti.

Questo tipo di accordo fornisce un forte indizio a favore dell'idea di campo centrale ed è stato, insieme allo spettro da raggi X, una delle motivazioni cruciali per l'elaborazione di questa approssimazione.

3. Raggi X I raggi elettromagnetici di lunghezza d'onda estremamente corta, $10^{-2} - 10^2$ Å, noti come raggi X, vengono emessi quando varie sostanze sono bombardate da un fascio di elettroni di elevate energie. Tra lo spettro di tali raggi ci sono serie di righe discrete, *specifiche* per ogni sostanza, chiamate raggi X caratteristici. Queste righe spettrali formano delle serie indicate con $K, L, M \dots$ (un po' come la serie di Lyman, di Balmer, etc., delle righe nella zona visibile dello spettro dell'atomo di idrogeno). I raggi X del gruppo K appaiono chiaramente

chiaramente nel Sodio ($Z = 11$), il gruppo di raggi del gruppo L comincia ad apparire negli elementi con $Z \geq 30$, e così via. A parte la lunghezza d'onda molto più corta rispetto a quella di una luce visibile (che ha una lunghezza d'onda di $3000 - 8000 \text{ \AA}$), questi gruppi di righe spettrali hanno alcune proprietà notevoli. Il primo è che la radice quadrata della frequenza di un determinato gruppo (per es. K) dipende linearmente da Z e sostanzialmente *universale*, in forte contrasto con la caratteristica periodica dello spettro nella zona visibile. (Per aver un'idea generale, si veda l'andamento dell'energia di ionizzazione - l'energia di legame dell'elettrone ottico più esterno - indicato nella Fig. (8.1)). Un'altra proprietà curiosa è che queste righe appaiono nello spettro di emissione, ma non come righe nere dello spettro di assorbimento, un fatto che suggerisce un meccanismo diverso da quello in gioco nel caso dello spettro di luce visibile.

Assumendo sempre che il fotone venga emesso nella transizione di un singolo elettrone da un livello i a un altro f , con la frequenza,

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}, \quad (8.6)$$

queste proprietà misteriose dei raggi X si spiegano (Kossel) supponendo che tali raggi vengano emessi quando uno degli elettroni nelle orbite più interne viene rimosso (per es., dal bombardamento di un fascio di elettroni) e successivamente un elettrone in un'orbita più alta cade nell'orbita resa così vacante. Se in un atomo viene estratto in questo modo, ad esempio, un elettrone $1s$, questo sarà seguito da una transizione che porta l'elettrone $2p$ (o $3p, 4p, \dots$) allo stato $1s$ con emissione di un fotone. L'energia in gioco è normalmente molto superiore all'eV, e questo si comprende perché l'elettrone interno sente il potenziale Coulombiano del nucleo, $V \sim -\frac{Z^2 e^2}{r}$, piuttosto che il potenziale schermato $V \sim -\frac{e^2}{r}$ dell'elettrone più esterno: la sua energia di legame è più grande di un Ry , di un fattore Z^2 circa. La frequenza della radiazione emessa quindi cade naturalmente nel dominio dei raggi X , per $Z \geq 10$. Per motivi storici gli elettroni (le orbite) più interni vengono indicati con $K, L, M \dots$ corrispondenti ai numeri quantici principali $n = 1, 2, 3 \dots$. Si avranno, in corrispondenza, appunto, delle serie di righe $K, L \dots$ a seconda dello stato di energia minore coinvolto nella transizione. Seguendo la separazione dei livelli $2s, 2p$ si avrà analogamente una molteplicità di righe L , etc. L'energia dell'elettrone è, come nel caso ottico, legata al *limite della serie*, ad esempio si avrà una serie K corrispondente alle transizioni

$$2p \rightarrow 1s, 3p \rightarrow 1s, 4p \rightarrow 1s \dots np \rightarrow 1s$$

e la frequenza limite di questa serie corrisponde all'energia di estrazione dell'elettrone $1s$, che si verifica essere uguale all'energia misurata col metodo del bombardamento elettronico.

Come già accennato, la struttura delle righe di raggi X è approssimativamente universale, riflettendo il fatto che il meccanismo coinvolge gli elettroni più interni, e quindi il problema deve ridursi in prima approssimazione ad un problema coulombiano. In effetti i livelli energetici degli elettroni $K, L \dots$ sono ben rappresentati dall'espressione

$$E_K = -\frac{(Z-s)^2}{1^2} Ry \quad E_L = -\frac{(Z-s')^2}{2^2} Ry \dots \quad (8.7)$$

$s, s' \dots$ rappresentano lo schermaggio residuo e sono quantità quasi costanti in Z , ovviamente s' è sensibilmente maggiore di s . La quantità $Z - s$ si chiama normalmente carica effettiva.

Ad esempio dai livelli del sodio riportati in tabella 8.1 si ricava

$$Z_{eff}(1s) = 8.91; \quad Z_{eff}(2s) = 4.56; \quad Z_{eff}(2p) = 3.35.$$

Nella tabella 8.2 sono riassunti¹ i risultati sperimentali per gli orbitali degli elementi leggeri, ottenuti con tecniche ottiche o di raggi X. Nella figura 8.2 sono riportati i dati relativi a $\sqrt{|E|/Ry}$ per i livelli più interni in funzione di Z , l'andamento lineare previsto dalla (8.7) è ben verificato. Le curve sono state tracciate usando la tabella 8.2 (dati sperimentali): K indica i valori dell'energia per l'elettrone $1s$, le due linee L sono gli elettroni $2s$ e $2p$, M gli elettroni $3s, 3p, 3d$. I punti sono il risultato del calcolo numerico effettuato con uno dei programmi di Mathematica, forniti nei problemi numerici in fondo a questo capitolo. L'accordo è piuttosto buono.

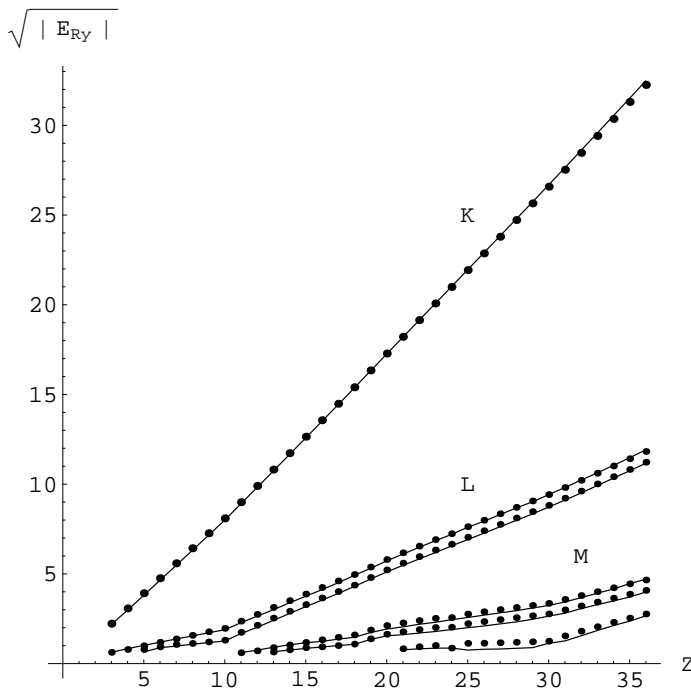


Figura 8.2: $\sqrt{|E|/Ry}$ in funzione di Z .

8.2 L'approssimazione di Hartree

Le proprietà fondamentali del modello di campo centrale sono contenute in un modello estremamente intuitivo elaborato da Hartree. Classicamente si può supporre che ogni elettrone

¹Si consulti J.C. Slater *Phys. Rev.* **98**, 1039, (1955) e J.C. Slater, *Quantum theory of atomic structure*, vol.1.

	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
H	1								
He	2	1.81							
Li	3	4.77	0.40						
Be	4	8.9	0.69						
B	5	14.5	1.03	0.42					
C	6	21.6	1.43	0.79					
N	7	30.0	1.88	0.95					
O	8	39.9	2.38	1.17					
F	9	51.2	2.95	1.37					
Ne	10	64.0	3.56	1.59					
Na	11	79.4	5.2	2.80	0.38				
Mg	12	96.5	7.0	4.1	0.56				
Al	13	115.3	9.0	5.8	0.83	0.44			
Si	14	135.9	11.5	7.8	1.10	0.57			
P	15	158.3	14.1	10.1	1.35	0.72			
S	16	182.4	17.0	12.5	1.54	0.86			
Cl	17	208.4	20.3	15.3	1.86	1.01			
Ar	18	236.2	24.2	18.5	2.15	1.16			
K	19	266.2	28.2	22.2	3.0	1.81		0.32	
Ca	20	297.9	32.8	26.1	3.7	2.4		0.45	
Sc	21	331.1	37.3	30.0	4.2	2.6	0.59	0.55	
Ti	22	366.1	42.0	34.0	4.8	2.9	0.68	0.52	
V	23	402.9	46.9	38.3	5.3	3.2	0.74	0.55	
Cr	24	441.6	51.9	43.0	6.0	3.6	0.75	0.57	
Mn	25	482.0	57.7	47.8	6.6	4.0	0.57	0.50	
Fe	26	524.3	63.0	52.8	7.3	4.4	0.64	0.53	
Co	27	568.3	69.0	58.2	8.0	4.9	0.66	0.53	
Ni	28	614.1	75.3	63.7	8.7	5.4	0.73	0.55	
Cu	29	662.0	81.3	69.6	9.6	6.1	0.79	0.57	
Zn	30	712.0	88.7	76.2	10.5	7.0	1.28	0.69	
Ga	31	764.0	96.4	83.0	11.8	7.9	1.6	0.93	0.44
Ge	32	818.2	104.6	90.5	13.5	9.4	2.4	1.15	0.55
As	33	874.5	113.0	98.5	15.4	10.8	3.4	1.30	0.68
Se	34	932.6	122.1	106.8	17.3	12.2	4.5	1.54	0.80
Br	35	993.0	131.7	115.6	19.9	13.8	5.6	1.80	0.93
Kr	36	1055.5	142.0	124.7	22.1	15.9	7.1	2.0	1.03

Tabella 8.2: Energie degli orbitali, (valore assoluto, in Rydberg) ricavate dagli spettri ottici e dagli spettri X.

si muova in un campo elettrostatico generato dal nucleo e dalla densità di carica degli altri elettroni, quindi una approssimazione ragionevole all'equazione di Schrödinger per l'*i*-esimo

elettrone dovrebbe essere

$$-\frac{1}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) - \frac{Ze^2}{r}\psi_i(\mathbf{r}) + e^2\int d^3\mathbf{r}'\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}); \quad (8.8a)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j\neq i} |\psi_j(\mathbf{r})|^2. \quad (8.8b)$$

Cerchiamo soluzioni corrispondenti ad un campo centrale: questo è ottenuto considerando una densità *media* degli elettroni, cioè integrando sugli angoli (o sommando sulle proiezioni del momento angolare):

$$\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rightarrow \overline{\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}} = \int \frac{d\Omega_{\mathbf{r}'}}{4\pi} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (8.9)$$

Con questa sostituzione si può scrivere la soluzione delle (8.8) nella forma

$$\psi(\mathbf{r}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\Omega)\chi_s(\sigma), \quad (8.10)$$

e le (8.8) diventano un sistema di equazioni per le sole parti radiali. È molto semplice effettuare la media sommando sulle proiezioni del momento angolare (invece di integrare sulle variabili angolari): ogni elettrone contribuisce al potenziale con

$$\int d^3\mathbf{r}' R_{n\ell}^2(r')|Y_{\ell m}|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rightarrow \frac{1}{2\ell+1} \sum_m \int d\Omega' r'^2 dr' R_{n\ell}^2(r')|Y_{\ell m}|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}.$$

Usando l'identità

$$\frac{1}{2\ell+1} \sum_m |Y_{\ell m}(\Omega)|^2 = \frac{1}{4\pi},$$

si ottiene il potenziale coulombiano di una distribuzione sferica:

$$\int d^3\mathbf{r}' \frac{R_{n\ell}^2(r')}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}.$$

La “carica” contenuta entro un guscio di raggio r è

$$Q(r) = \int_{r'<r} d^3\mathbf{r}' \frac{R_{n\ell}^2(r')}{4\pi} = \int_0^r dx P_{n\ell}^2(x). \quad (8.11)$$

$P_{n\ell}$ è la funzione d'onda radiale ridotta: $R_{n\ell} = P_{n\ell}/r$. Il campo elettrico radiale associato alla carica (8.11) è $Q(r)/r^2$ ed il corrispondente potenziale che si annulla all'infinito è:

$$V_{n\ell}(r) = \int_r^\infty ds \frac{Q(s)}{s^2} = \int_r^\infty ds \frac{1}{s^2} \int_0^s dt P_{n\ell}^2(t). \quad (8.12)$$

Avremo allora per ogni orbitale un'equazione. Passando a coordinate radiali, ed usando unità di misura atomiche, con $m = 1, e = 1$, le (8.8) hanno allora la forma

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} P_a(r) + \left(\frac{\ell_a(\ell_a+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) P_a(r) + \\ + \left(\sum_{b\neq a} q_b V_b(r) + (q_a-1)V_a(r) \right) P_a(r) = \varepsilon_a P_a(r). \end{aligned} \quad (8.13)$$

q_a indica il numero di elettroni nell'orbitale a .

NOTA: Nel seguito spesso occorrerà distinguere fra somme sulle particelle e somme sugli orbitali. useremo le lettere $i, j \dots$ per le particelle, le lettere $a, b \dots$ per gli orbitali.

Ad esempio per un atomo come il carbonio il sistema (8.13) si scrive

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}P''_{1s}(r) - \frac{Z}{r}P_{1s}(r) + (V_{1s} + 2V_{2s} + 2V_{2p}) P_{1s}(r) &= \varepsilon_{1s}P_{1s}(r) ; \\ -\frac{1}{2}P''_{2s}(r) - \frac{Z}{r}P_{2s}(r) + (2V_{1s} + V_{2s} + 2V_{2p}) P_{2s}(r) &= \varepsilon_{2s}P_{2s}(r) ; \\ -\frac{1}{2}P''_{2p}(r) + \left(\frac{2}{2r^2} - \frac{Z}{r}\right) P_{2p}(r) + (2V_{1s} + 2V_{2s} + V_{2p}) P_{2p}(r) &= \varepsilon_{2p}P_{2p}(r) . \end{aligned}$$

Il sistema (8.13) è un sistema di equazioni integro-differenziali (le funzioni incognite concorrono a formare il potenziale) che può essere risolto numericamente: si parte da una stima iniziale per le funzioni P_{nl} , ad esempio da funzioni idrogenoidi, con queste si calcolano i potenziali e si risolve il sistema di equazioni lineari risultanti. Con la soluzione si riaggiorna il valore dei potenziali e si ricomincia il ciclo; in pochi passi si raggiunge una soluzione stabile.

Un punto delicato è la definizione di energia del livello. Per una normale equazione di Schrödinger a variabili separabili l'autovalore dell'Hamiltoniana dovrebbe essere la somma delle energie delle singole particelle, ma la (8.8a) non è l'usuale equazione di Schrödinger (non è nemmeno lineare) in quanto la funzione d'onda gioca il doppio ruolo di soluzione e di sorgente del potenziale stesso. Se moltiplichiamo la (8.8a) per ψ_i^* (normalizzate) e integriamo si ottiene:

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right\rangle + \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 V_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i .$$

Il secondo termine della parte a sinistra è l'interazione della distribuzione di carica $|\psi_i|^2$ nel potenziale generato dagli altri elettroni. Se ora sommiamo su tutti gli elettroni e scriviamo esplicitamente V_i questo contributo produce

$$\sum_i \int_{\mathbf{r}_i} \rho(\mathbf{r}_i) \sum_{j \neq i} \sum_{\mathbf{r}_j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}_j) .$$

L'interazione per ogni coppia $i-j$ compare due volte: una volta quando l'elettrone i è nel campo creato dall'elettrone j un'altra volta nel viceversa, otteniamo quindi il doppio dell'energia potenziale. In conclusione²

$$\sum_i \varepsilon_i = E + \frac{1}{2} \int \rho_i(\mathbf{r}) V_i(\mathbf{r}) . \quad (8.14)$$

Il senso della (8.14) è quello di considerare il valor medio dell'Hamiltoniana "vera", (8.1), sullo stato fattorizzato soluzione dell'equazione di Hartree. Essendo $H = H_0 + H_I$ questo equivarrebbe ad un calcolo al primo ordine perturbativo se i potenziali V_i fossero usuali potenziali esterni.

²Questo fattore aggiuntivo è esattamente lo stesso per cui in fisica classica l'energia di un dipolo indotto in un campo elettrico E è $-\frac{1}{2}\alpha E^2$ con $d = \alpha E$ mentre l'energia di un dipolo permanente è $-dE$.

Tenendo conto che le funzioni d'onda radiali sono identiche a parità di orbitale, la somma sulle particelle può essere sostituita da una somma sugli orbitali e si ha facilmente:

$$\begin{aligned}\Psi &= \prod_i \psi_i(\mathbf{r}_i); \\ \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= E = \sum_i \langle i | \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_i|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} |\psi_j|^2 = \\ &= \sum_a q_a \mathcal{L}_a + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} q_a q_b U_{ab} + \sum_a \frac{q_a(q_a - 1)}{2} U_{aa}.\end{aligned}\quad (8.15)$$

q_a il numero di elettroni nell'orbitale a , $q_a(q_a - 1)/2$ è il numero di coppie di elettroni dell'orbitale, \mathcal{L}_a il valor medio degli operatori di singola particella e U_{ab} il valor medio, mediato sulle orientazioni di ℓ_z , dell'energia potenziale di coppia.

Dalle (8.13) moltiplicando ogni equazione per $q_a P_a$ e integrando si ottiene

$$\begin{aligned}\sum_{i \in \text{partic.}} \varepsilon_i &= \sum_a q_a \varepsilon_a = \sum_a q_a \mathcal{L}_a + \sum_{a \neq b} q_a q_b U_{ab} + \sum_a q_a(q_a - 1)U_{aa} = \\ &= E + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} q_a q_b U_{ab} + \frac{1}{2} \sum_a q_a(q_a - 1)U_{aa} \equiv E + \frac{1}{2} \sum_i \int \rho_i V_i,\end{aligned}\quad (8.16)$$

confermando il risultato (8.14).

8.2.1 Campo autocompatibile e principio variazionale

Le equazioni di Hartree (8.8a) possono essere ricavate da un principio variazionale che chiarisce il concetto di *campo autocompatibile*. Supponiamo di voler approssimare il nostro problema a N corpi (qui l'atomo) per mezzo di un sistema descritto da particelle *indipendenti* in un campo medio esterno: qual'è fra tutti i campi possibili quello che approssima meglio il problema? Se le particelle sono indipendenti la funzione d'onda è scrivibile in modo fattorizzato:

$$\Psi = \psi_{i_1}(q_1) \dots \psi_{i_N}(q_N); \quad (8.17)$$

i_k è un indice che descrive gli stati nel campo che dobbiamo ancora trovare e q_k indica l'insieme delle variabili orbitali e di spin della particella k -esima. La (8.17) non tiene conto del principio di Pauli e quindi è sicuramente una approssimazione non compatibile con la meccanica quantistica, ma a questo porremo rimedio facilmente nei prossimi paragrafi.

Sappiamo che gli autostati dell'equazione di Schrödinger sono le soluzioni di un principio variazionale (vedi cap.5), la posizione (8.17) può allora essere interpretata come una restrizione dello spazio delle funzioni su cui agisce tale principio. In altre parole il migliore campo possibile per il nostro problema, capace di generare una funzione d'onda del tipo (8.17), è quello definito dal principio variazionale *ristretto* a funzioni del tipo (8.17).

Data l'Hamiltoniana (8.1) si ha:³

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_i \int_q \psi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \psi_i \\ &+ \sum_{i < j} \int_{q, q'} \psi_i^*(q) \psi_j^*(q') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(q) \psi_j(q'). \end{aligned} \quad (8.18)$$

Il principio variazionale si ottiene variando nella (8.18) le funzioni ψ_i soggette al vincolo $\|\psi_i\| = 1$, che si può imporre con un moltiplicatore di Lagrange:

$$\frac{\delta H}{\delta \psi_i^*} - \varepsilon_i \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left(\int_q |\psi_i|^2 - 1 \right) = 0. \quad (8.19)$$

Effettuando la variazione si ottiene subito:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i - \frac{Z}{r_i} \psi_i + \sum_{j \neq i} \int_{q'} |\psi_j(q')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(q) = \varepsilon_i \psi_i(q). \quad (8.20)$$

che coincide con la (8.8), la parte di spin della funzione d'onda è fattorizzata e non gioca alcun ruolo. Il principio variazionale ci dice allora che fra tutti i campi possibili quelli ottimali sono

$$V_i(r_i) = \sum_{j \neq i} \int_{q'} |\psi_j(q')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|}.$$

Le "energie" ε_i compaiono quindi come moltiplicatori di Lagrange. un calcolo identico a quello che ha portato alla (8.14) e alla (8.16) mostra che il valor medio di H sullo stato variazionale così definito è proprio quello indicato con E in quelle formule.

L'approssimazione di campo centrale è una specializzazione della (8.20) ottenuta, come già visto, mediando sugli angoli. Il principio variazionale ci suggerisce un altro sistema per ottenere lo stesso risultato: se cerchiamo un campo centrale le autofunzioni devono essere della forma (8.10), con una parte radiale fattorizzata; possiamo allora inserire direttamente questa forma nel principio variazionale e ottenere direttamente le equazioni per le funzioni d'onda radiali. Questo punto di vista sarà quello adottato nello studio dell'equazione di Hartree Fock.

8.2.2 Alcuni risultati

Gli autovalori ε_a nella (8.13) sono, approssimativamente, le energie di legame degli elettroni quindi vanno confrontati con i dati della tabella 8.2. A titolo di esempio riportiamo nella tabella 8.3 alcuni valori calcolati⁴ con uno dei programmi dedicati all'equazione di Hartree forniti alla fine del capitolo:

Il confronto fra le due serie di risultati è incoraggiante: i risultati vengono riprodotti con un'approssimazione media del 5-10% che, visto lo schema, può essere considerata soddisfacente. Il punto più importante è comunque quello qualitativo: l'approssimazione di campo centrale coglie in effetti la struttura a "grana grossa" dei livelli.

³D'ora in avanti a meno di avvisi contrari useremo sempre unità atomiche.

⁴Per la discussione della parte numerica e per i programmi rimandiamo al contenuto del CD allegato al testo.

Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
Li	-4.99	-0.35						
Be	-9.50	-0.58						
B	-15.49	-0.89	-0.45					
C	-22.84	-1.21	-0.61					
N	-31.55	-1.57	-0.75					
O	-41.63	-1.97	-0.90					
F	-53.11	-2.40	-1.07					
Ne	-65.97	-2.87	-1.25					
Na	-81.27	-4.35	-2.44	-0.33				
Ar	-237.13	-22.20	-17.84	-1.91	-0.84			
K	-266.80	-26.28	-21.54	-2.69	-1.47	-0.26		
Zn	-706.14	-84.61	-75.59	-9.33	-6.23	-0.99	-0.54	

Tabella 8.3: Energie elettroniche, in Rydberg, calcolate in approssimazione di Hartree.

Un altro aspetto da sottolineare è la verifica della sequenza di riempimento dei livelli d . A titolo di esempio riportiamo in figura 8.3 il grafico delle funzioni d'onda $4s$ e $3d$ per lo Zinco. Si vede come la funzione d'onda $3d$ corrisponda ad una distribuzione elettronica più interna rispetto al $4s$, come aspettato. Come altro esempio consideriamo il potassio, K , con una struttura elettronica esterna $3p^6 4s$. Dal calcolo riportato in tabella 8.3 l'energia dell'elettrone $4s$ è -0.265 Ry. Se calcoliamo le energie per una configurazione elettronica $3p^6 3d$ troviamo $\epsilon_{3d} = -0.113$ Ry, cioè un'energia maggiore. In realtà bisogna verificare che l'energia totale del sistema è minore nel caso $4s$ rispetto al caso $3d$: questo è verificato numericamente ma la maggior parte del contributo alla differenza di energia proviene dai termini legati al principio di Pauli che fin qui abbiamo trascurato, ritorneremo più avanti su questo caso.

Nella figura 8.4 vengono riportati i potenziali effettivi per gli elettroni $3p$ e $3d$ dello Zinco. Si noti la buca di potenziale relativamente profonda per l'orbitale $3d$: la posizione della buca determina approssimativamente la zona in cui la funzione d'onda è sensibilmente differente da zero. Per l'orbitale $3p$ ovviamente la buca è molto più profonda e spostata verso r più piccoli: si tratta di un elettrone molto legato ed interno.

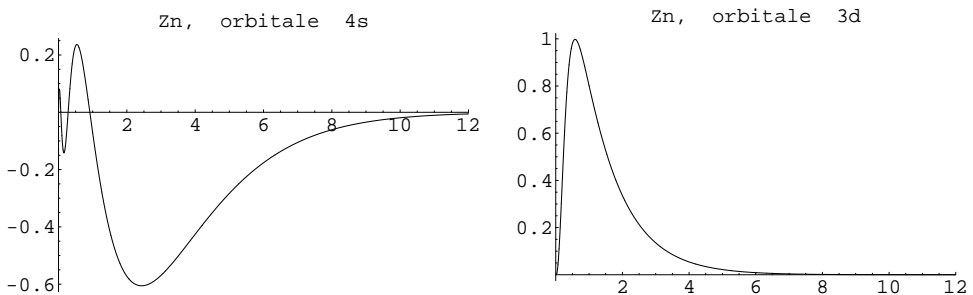


Figura 8.3: Funzioni d'onda per gli orbitali $4s$ e $3d$ dello Zinco.

Infine calcoliamo in approssimazione di Hartree i livelli del sodio. Usando i programmi

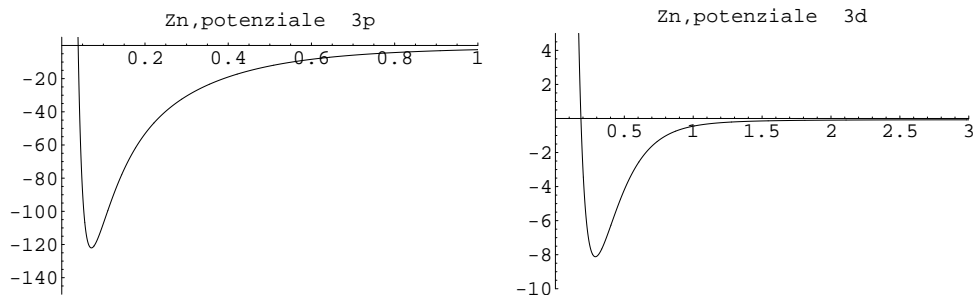


Figura 8.4: Potenziali effettivi per gli orbitali $3p$ e $3d$ dello Zinco.

numerici il lettore si può convincere facilmente che i livelli energetici dell'elettrone esterno possono essere calcolati in due modi: o effettuando ogni volta il calcolo ab-initio oppure tenendo fisse le funzioni d'onda del "core" $1s^2 2s^2 2p^6$ e risolvendo l'equazione di Schrödinger per l'elettrone periferico, si ottengono risultati compatibili fra loro. Questo conferma l'idea intuitiva che in prima approssimazione il core sia una struttura "chiusa" attorno a cui orbitano gli elettroni periferici.

La tabella 8.4 riassume i risultati ottenuti mantenendo il "core" fisso e va confrontata con i valori sperimentali della tabella 8.1. Anche in questo caso c'è un accordo qualitativo e viene verificata la bontà della descrizione attraverso la formula di Rydberg, (8.5).

Orb.	E	δ	Orb.	E	δ	Orb.	E	δ
1s	-81.270		2p	-2.440		3d	-0.111	0.001
2s	-4.350		3p	-0.193	0.725	4d	-0.063	0.002
3s	-0.325	1.245	4p	-0.093	0.713	5d	-0.040	0.002
4s	-0.131	1.235	5p	-0.054	0.708	6d	-0.028	0.002
5s	-0.070	1.232	6p	-0.036	0.706	7d	-0.020	0.002
6s	-0.044	1.231	7p	-0.025	0.705	8d	-0.016	0.002
7s	-0.030	1.230	8p	-0.019	0.705	9d	-0.012	0.002

Tabella 8.4: Energie dei livelli del sodio e corrispondenti difetti in approssimazione di Hartree.

8.3 Multipli

In questa sezione analizziamo la struttura dei livelli atomici concentrando l'attenzione sui numeri quantici, rimandiamo al prossimo paragrafo l'analisi delle funzioni d'onda.

Per fare il passo successivo nella comprensione degli spettri atomici occorre precisare alcune cose sull'Hamiltoniana del sistema. Le correzioni relativistiche, come sappiamo, danno luogo a due principali termini di correzione: l'interazione $\ell \cdot s$ e le interazioni di tipo magnetico

spin-spin. L'Hamiltoniana del sistema, tenendo conto dell'approssimazione di campo centrale, è allora scrivibile nella forma

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + H_{rel} = \quad (8.21)$$

$$= \sum_{i=1}^N h_i + \left(\sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i V_i \right) + H_{rel} = H_0 + H_{ee} + H_{rel} ;$$

$$h_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i . \quad (8.22)$$

V_i è il campo centrale medio che simula la repulsione elettronica. La perturbazione H_{ee} è di natura puramente elettrostatica.

Ad una data configurazione elettronica abbiamo associato un livello atomico, con una degenerazione d_g . Questa degenerazione viene rimossa dalle correzioni al campo centrale, i livelli risultanti vengono chiamati *multipletti*. Formalmente si tratta di applicare la teoria delle perturbazioni su livelli degeneri, in cui la perturbazione è $H_{ee} + H_{rel}$. I due casi limite sono quelli in cui l'interazione elettrostatica è dominante oppure è dominante la correzione relativistica. La velocità degli elettroni cresce al crescere di Z , essendo più forte l'attrazione del nucleo, quindi per atomi leggeri sicuramente H_{rel} è trascurabile, per atomi pesanti, normalmente, le due interazioni sono dello stesso ordine. I due casi danno luogo a due diverse strategie per la diagonalizzazione dell'Hamiltoniana, l'accoppiamento di Russel Saunders (detto anche LS), per atomi leggeri, e l'accoppiamento jj per atomi pesanti. In questo testo ci occuperemo quasi esclusivamente del primo.

8.3.1 Struttura dei multipletti

Trascuriamo H_{rel} . L'Hamiltoniana diventa

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{i=1}^N h_i + \left(\sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i V_i \right) . \quad (8.23)$$

H è invariante per rotazioni globali, quindi commuta con il momento angolare totale \mathbf{L} , e non dipende dallo spin, quindi commuta con lo spin totale \mathbf{S} . Possiamo allora prendere come insieme di osservabili complete H, L^2, L_z, S^2, S_z . Per fissa configurazione elettronica (cioè per fissi numeri quantici radiali n_i e fissi ℓ_i) l'invarianza per rotazioni ci assicura allora che ogni livello energetico sarà individuato da

$$E = E(\alpha, L, S) , \quad (8.24)$$

ed ognuno di questi livelli avrà una degenerazione residua $(2L + 1)(2S + 1)$, rimuovibile eventualmente con campi esterni. α è un indice aggiuntivo per distinguere eventuali livelli multipli per dati L, S .

Ovviamente si avrà, per data degenerazione d_g della configurazione:

$$d_g = \sum (2L + 1)(2S + 1) . \quad (8.25)$$

Questo ci suggerisce immediatamente come trovare livelli ed autostati: basta diagonalizzare L^2, S^2, L_z, S_z : se non c'è degenerazione residua abbiamo automaticamente gli autostati di H , altrimenti dovremo diagonalizzare le sottomatrici corrispondenti ai livelli degeneri.

Nota 1: La conservazione dei numeri quantici L, S, L_z, S_z , è una proprietà esatta dell'Hamiltoniana (8.23) e *non dipende* dal considerare una singola configurazione elettronica come stato di ordine zero. Nel caso di mixing di configurazioni si può considerare la configurazione di ordine zero come un'etichetta per distinguere stati diversi a parità di L, S, L_z, S_z .

Nota 2: Un altro numero quantico esattamente conservato dalla (8.23) è la parità. Partendo da una configurazione data la parità è scrivibile come

$$P = (-1)^{\ell_1 + \dots + \ell_n} . \quad (8.26)$$

Naturalmente in generale $\sum \ell_i \neq L$. Nel seguito useremo quasi esclusivamente stati costruiti su una singola configurazione quindi il valore della parità sarà assegnato implicitamente. La conservazione della parità implica che nel caso di mixing solo configurazioni con la stessa parità possono concorrere a formare gli autostati di H . Inoltre quando un livello viene risolto in multipletti dall'interazione elettrostatica degli elettroni, come vedremo nel seguito, tutti i membri del multipletto hanno la stessa parità, questo in particolare rende proibite le transizioni di dipolo elettrico fra questi stati.

Nella prossima sezione dimostreremo che i numeri quantici dipendono solo dagli elettroni dei gusci non completi, si tratta quindi di costruire i possibili L, S a partire dai momenti angolari e spin di questi ultimi, tenendo conto del principio di Pauli.

Per elettroni inequivalenti, ad esempio lo stato eccitato $1s^2 2s^2 2p 3p$ del Carbonio, non ci sono problemi particolari: i possibili valori di L, S si ottengono applicando le note regole di somma del momento angolare, questo perché avendo gli elettroni funzione d'onda radiale diversa il principio di Pauli non impone particolari restrizioni, si avrà in generale l'antisimmetrizzazione di una funzione del tipo $\varphi_{2p}\varphi_{3p}$, cosa sempre possibile. Così nel caso citato ogni elettrone ha $\ell = 1, s = 1/2$ e si avranno gli stati $L = 0, 1, 2, S = 0, 1$. Ad esempio lo stato $L = 0, S = 1, S_z = 1$ avrà la forma, per quanto riguarda le variabili degli elettroni p :

$$\{R_{21}(r_1)R_{31}(r_2) - R_{21}(r_2)R_{31}(r_1)\} \hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2 \chi_+(1)\chi_+(2), \quad (8.27)$$

in cui è evidente che l'antisimmetrizzazione non è dovuta ai numeri quantici azimutali ma alla parte radiale della funzione d'onda.

Per controllo calcoliamo le degenerazioni: due elettroni in 2 stati p inequivalenti hanno $6 \times 6 = 36$ stati possibili. Ogni livello con L dato ha quattro stati possibili di spin, un singoletto $S = 0$ e i tre stati del tripletto $S = 1$ per un totale di

$$\sum 4 \cdot (2L + 1) = 4 \times 1 + 4 \times 3 + 4 \times 5 = 36,$$

come aspettato. L'Hamiltoniana H è quindi diagonalizzata su questi stati ed il livello si suddivide nei *multipletti*

$${}^1D, {}^3D, {}^1P, {}^3P, {}^1S, {}^3S.$$

In generale, per i multipletti si usa la notazione

$${}^{2S+1}A \quad A = S, P, D, F, G, \dots \text{ per } L = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots \quad (8.28)$$

Il caso di elettroni equivalenti è più complicato: il principio di Pauli esclude l'esistenza di alcuni stati, ad esempio nella (8.27) se i due elettroni avessero lo stesso numero quantico principale la funzione d'onda sarebbe identicamente nulla.

Per costruire gli stati possibili di elettroni equivalenti possiamo procedere per gradi. Per due elettroni s , orbitale ns^2 , non ci sono problemi: la funzione d'onda orbitale è ovviamente la stessa quindi il principio di Pauli impone che la funzione d'onda di spin sia antisimmetrica, quindi l'unico multipletto possibile è 1S .

Nel caso di momento angolare più elevato la cosa forse più semplice è scrivere gli stati e elencare i possibili modi di occupazione. Consideriamo ad esempio 2 elettroni p . I 6 stati possibili di singola particella sono (indicando i numeri quantici m, s):

$$\begin{array}{llll} a) & 1 & 1/2 & b) & 0 & 1/2 & c) & -1 & 1/2 \\ a') & 1 & -1/2 & b') & 0 & -1/2 & c') & -1 & -1/2 \end{array} \quad (8.29)$$

Scriviamo ora i possibili modi di occupazione indicando il valore di M_L, M_S , autovalori di L_z, S_z (basta limitarci ai valori non negativi, quelli negativi si deducono immediatamente da quelli positivi):

$$\begin{array}{lll} a + a'; (2, 0) & a + b; (1, 1) & a + c; (0, 1) \\ & a' + b; (1, 0) & a' + c; (0, 0) \\ & a + b'; (1, 0) & b + b'; (0, 0) \end{array}$$

Si ha quindi uno stato con $M_L = 2$. Questo stato ha l'unica componente $M_S = 0$, quindi $S = 0$, cioè si ha un multipletto 1D . Nella seconda colonna uno dei due stati $(1, 0)$ serve a completare il multipletto D i due rimanenti sono le componenti non negative di uno stato 3P (possiamo anche cancellare dalla matrice tutti gli stati che servono a completare i multipletti già trovati). Due stati nell'ultima colonna servono a completare i multipletti precedenti, quello rimanente è uno stato 1S .

Per esercizio si può provare che con 3 elettroni p si ha la tabella

$$\begin{array}{lll} a + a' + b; (2, 1/2) & a + a' + c; (1, 1/2) & a + b + c; (0, 3/2) \\ & a + b = b'; (1, 1/2) & a + b + c'; (0, 1/2) \\ & & a + b' + c; (0, 1/2) \\ & & a' + b + c; (0, 1/2) \end{array}$$

corrispondente ai tre multipletti $^4S, ^2D, ^2P$.

Procedendo in questo modo, e ricordando che le lacune sono equivalenti agli elettroni, si arriva alla struttura di multipletti riportata in tabella 8.5.

I prefattori [2] (oppure [3]) che compaiono nella tabella a partire dall'orbitale d^3 stanno ad indicare che si trovano due multipletti con quei numeri quantici. Una tabella più completa si trova nel libro di Slater *Quantum theory of atomic structure* e tabelle simili possono essere generate con i programmi simbolici elencati alla fine del capitolo.

Ad ogni multipletto corrisponde un livello atomico: l'interazione elettrostatica tra gli elettroni ha scisso l'autovalore di H_0 nei vari livelli corrispondenti a L, S fissati. Come si può verificare nella tabella 8.10 riportata in fondo al capitolo le separazioni in energia fra i vari multipletti sono dell'ordine di $10^4 \hbar c/cm \simeq 1.2 \text{ eV}$ in accordo con quanto aspettato per una perturbazione elettrostatica di ordine e^2/a_B .

p, p^5	2P	
p^2, p^4	${}^1S, {}^1D;$	3P
p^3, p^5	${}^2P, {}^2D;$	4S
d, d^9	2D	
d^2, d^8	${}^1S, {}^1D, {}^1G;$	${}^3P, {}^3F$
d^3, d^7	${}^2P, [2]{}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^2H$	${}^4P, {}^4F$
d^4, d^6	$[2]{}^1S, [2]{}^1D, {}^1F, [2]{}^1G, {}^1I$	$[2]{}^3P, {}^3D, [2]{}^3F, {}^3G, {}^3H, {}^5D$
d^5	${}^2S, {}^2P, [3]{}^2D, [2]{}^2F, [2]{}^2G, {}^2H, {}^2I$	${}^4P, {}^4D, {}^4F, {}^4G, {}^6S$
f, f^{13}	2F	
f^2, f^{12}	${}^1I, {}^1G, {}^1D, {}^1S$	${}^3H, {}^3F, {}^3P$

Tabella 8.5: Multipletti

Ricordiamo che le correzioni relativistiche (di cui una è l'interazione spin-orbita discussa nella sezione 8.6; l'altra è l'interazione spin-spin) eliminano la degenerazione del livello corrispondente ad un multipletto (struttura fina). Ogni singolo sottolivello è caratterizzato da L , S e il momento angolare totale J , indicato con il simbolo

$${}^{2S+1}A_J \quad (8.30)$$

e chiamato *termine spettrale*. Lo stato di un atomo è dunque determinato dalla configurazione elettronica, insieme al numero quantico totale, Eq. (8.30). Per es., per alcuni elementi leggeri, lo stato fondamentale è descritto da:

$$\begin{aligned}
 He : & 1s^2 & & {}^1S_0; \\
 Na : & 1s^2 2s^2 2p^6 3s & & {}^2S_{1/2}; \\
 Cl : & 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 & & {}^2S_{1/2}; \\
 Ar : & 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 & & {}^1S_0; \\
 Fe : & 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 & & {}^5D_4;
 \end{aligned}$$

etc. L'unica degenerazione che resta è quella dovuta alla conservazione del momento angolare totale, tra i $2J+1$ stati $J_z = J, J-1, \dots, -J$. Una discussione dettagliata della struttura fina e struttura iperfina dell'atomo di idrogeno è stata data nel Capitolo 3.D.

Due elettroni equivalenti Per due elettroni equivalenti i valori di L, S permessi sono:

$$L + S = \text{pari} \quad (8.31)$$

Consideriamo due orbitali ℓ . Gli stati di tripletto di spin hanno necessariamente una funzione d'onda orbitale pari, mentre quelli di singoletto una dispari. Si consideri allora lo stato con $\{\ell_z = \ell, \ell_z = \ell\}$ per i due elettroni, questo è necessariamente simmetrico orbitalmente, ha

$L = 2\ell$, e sicuramente $S = 0$ (antisimmetrico). Quindi la (8.31) è verificata. Si agisca con L_- , si ha ancora uno stato simmetrico orbitale $|\ell, \ell - 1\rangle + |\ell - 1, \ell\rangle$, il suo ortogonale è antisimmetrico, $|\ell, \ell - 1\rangle - |\ell - 1, \ell\rangle$, e, avendo $L_z = 2\ell - 1$ ed essendo l'unico altro stato possibile con questo valore con questo valore, ha $L = 2\ell - 1$. La sua funzione d'onda di spin deve allora essere simmetrica, cioè $S = 1$ e la (8.31) è di nuovo soddisfatta. La procedura si estende agli altri stati in modo ovvio operando con L_- .

Regola di Hund Come si può verificare dai dati sperimentali, e come è confermato dai calcoli teorici, il livello fondamentale atomico corrisponde al multipletto con lo spin più alto e, a parità di spin, al multipletto con L maggiore. È questo il contenuto della *regola di Hund*. Notiamo esplicitamente che questa regola vale solo per lo stato fondamentale.

Intuitivamente la si può giustificare dicendo che lo stato con spin massimo è completamente simmetrico nello spin quindi deve essere il più possibile antisimmetrico dal punto di vista orbitale: gli elettroni tendono ad occupare zone "distanti". in questo modo la repulsione coulombiana è minimizzata e l'energia si abbassa.

Il mixing di configurazioni È importante capire i limiti di quanto esposto finora. Pensiamo in astratto di avere a disposizione tutte le soluzioni di singola particella, con queste si possono costruire gli autostati di H_0 , Ψ_k (vedi prossima sezione). Queste sono un insieme completo quindi la soluzione *esatta* dell'equazione di Schrödinger ad n elettroni è scrivibile nella forma

$$\Psi = \sum_k \Psi_k . \quad (8.32)$$

Finora abbiamo considerato solo un piccolo sottospazio, di dimensione pari alla degenerazione d_g di una data configurazione elettronica. L'Hamiltoniana H avrà in generale elementi di matrice non nulli anche fra funzioni corrispondenti a configurazioni diverse fra loro, il che significa che la funzione d'onda (8.32) è scrivibile come una "somma su configurazioni". Ad esempio per il carbonio nello stato fondamentale ci si può aspettare una situazione del tipo

$$c_0 |1s^2 2s^2 2p^2\rangle + c_1 |1s^2 2s^2 2p 3p\rangle + \dots$$

Se l'approssimazione di Hartree, o l'approssimazione di Hartree-Fock che vedremo in seguito, è buona, allora i coefficienti $c_1 \dots$ saranno piccoli, ma ovviamente se si desidera ottenere le energie dei livelli con una grande precisione occorre calcolarli. L'esistenza di questo mixing di configurazioni, assieme all'accoppiamento di spin, ha conseguenze qualitative importanti: serve a spiegare alcune transizioni elettromagnetiche che altrimenti sarebbero proibite.

8.4 Determinanti di Slater

Per una trattazione del problema dei livelli atomici in accordo con le leggi della meccanica quantistica è necessario tenere conto del principio di Pauli. In questo paragrafo analizziamo come, a partire da funzioni d'onda di singola particella, si possano costruire degli stati antisimmetrici: i determinanti di Slater già incontrati nel capitolo 2.

L'hamiltoniana di singola particella (8.2) non dipende esplicitamente dallo spin. La soluzione dell'equazione di Schrödinger di singola particella in campo centrale ha perciò la forma

$$\psi = R_{n\ell}(r) Y_{\ell,m}(\Omega) \chi_s(\sigma). \quad (8.33)$$

L'elettrone ha spin $1/2$, fissato una volta per tutte, quindi i numeri quantici necessari a descrivere lo stato sono i 4 indicati nella (8.33): n è il numero quantico principale, ℓ indica il momento angolare e m l'autovalore di ℓ_z ; s l'autovalore di s_z . Abbiamo indicato con Ω la coppia di variabili θ, φ , mentre σ indica la variabile di spin (a due valori). χ_s è la funzione d'onda spinoriale. Ad esempio, se $s = \pm$ indicano le componenti dello spinore:

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

La configurazione elettronica è determinata dai valori di n, ℓ , le varie funzioni d'onda possibili dai valori di ℓ_z, s_z .

Nell'approssimazione di ordine 0, considerando cioè l'Hamiltoniana totale come la somma delle hamiltoniane di campo centrale delle singole particelle, la funzione d'onda di N elettroni si ottiene dal determinante di Slater costruito a partire dalle singole funzioni d'onda:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(q_1) & \psi_{a_1}(q_2) & \dots \\ \psi_{a_2}(q_1) & \psi_{a_2}(q_2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{a_n}(q_1) & \psi_{a_n}(q_2) & \dots \end{vmatrix} \quad (8.34)$$

a_i sono gli stati e q_i le variabili delle n particelle in questione.

Se le funzioni d'onda $\psi_{a_i}(q_i)$ sono quelle di una particella in campo centrale a_i indica $\{n \ell m s\}$.

Se costruiamo un determinante seguendo la struttura a shell vista nell'approssimazione di Hartree avremo tutti i numeri quantici possibili per gli shell chiusi, e ciò fissa le righe corrispondenti nel determinante (8.34), mentre per gli shell non completi i numeri $n\ell$ sono fissi mentre variano i numeri azimutali m, s . L'unica libertà è l'assegnazione dei numeri m, s per gli elettroni dei gusci incompleti. Come abbiamo già detto il numero di assegnazioni possibili determina la degenerazione del livello. Deve essere ben chiaro al lettore che ad ogni assegnazione corrisponde un determinante di Slater diverso. Ad esempio per il carbonio, con configurazione $1s^2 2s^2 2p^2$ occorre scegliere due "set" di numeri quantici ms sui 6 a disposizione (2 per lo spin e 3 per la proiezione di ℓ_z), questo si può fare in $\binom{6}{2} = 15$ modi diversi e di conseguenza si hanno 15 diversi determinanti. Ad esempio per i due stati con assegnazioni $(+1, +1/2, +1, -1/2)$ e $(+1, +1/2, -1, -1/2)$ degli elettroni $2p$ si hanno i determinanti:

$$\Psi_1 = \begin{vmatrix} R_{10}(r_1)Y_{00}\chi_+(\sigma_1) & R_{10}(r_2)Y_{00}\chi_+(\sigma_2) & \dots & R_{10}(r_6)Y_{00}\chi_+(\sigma_6) \\ R_{10}(r_1)Y_{00}\chi_-(\sigma_1) & R_{10}(r_2)Y_{00}\chi_-(\sigma_2) & \dots & R_{10}(r_6)Y_{00}\chi_-(\sigma_6) \\ R_{20}(r_1)Y_{00}\chi_+(\sigma_1) & R_{20}(r_2)Y_{00}\chi_+(\sigma_2) & \dots & R_{20}(r_6)Y_{00}\chi_+(\sigma_6) \\ R_{20}(r_1)Y_{00}\chi_-(\sigma_1) & R_{20}(r_2)Y_{00}\chi_-(\sigma_2) & \dots & R_{20}(r_6)Y_{00}\chi_-(\sigma_6) \\ R_{21}(r_1)Y_{11}\chi_+(\sigma_1) & R_{21}(r_2)Y_{11}\chi_+(\sigma_2) & \dots & R_{21}(r_6)Y_{11}\chi_+(\sigma_6) \\ R_{21}(r_1)Y_{11}\chi_-(\sigma_1) & R_{21}(r_2)Y_{11}\chi_-(\sigma_2) & \dots & R_{21}(r_6)Y_{11}\chi_-(\sigma_6) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_2 = \begin{vmatrix} R_{10}(r_1)Y_{00}\chi_+(\sigma_1) & R_{10}(r_2)Y_{00}\chi_+(\sigma_2) & \dots & R_{10}(r_6)Y_{00}\chi_+(\sigma_6) \\ R_{10}(r_1)Y_{00}\chi_-(\sigma_1) & R_{10}(r_2)Y_{00}\chi_-(\sigma_2) & \dots & R_{10}(r_6)Y_{00}\chi_-(\sigma_6) \\ R_{20}(r_1)Y_{00}\chi_+(\sigma_1) & R_{20}(r_2)Y_{00}\chi_+(\sigma_2) & \dots & R_{20}(r_6)Y_{00}\chi_+(\sigma_6) \\ R_{20}(r_1)Y_{00}\chi_-(\sigma_1) & R_{20}(r_2)Y_{00}\chi_-(\sigma_2) & \dots & R_{20}(r_6)Y_{00}\chi_-(\sigma_6) \\ R_{21}(r_1)Y_{11}\chi_+(\sigma_1) & R_{21}(r_2)Y_{11}\chi_+(\sigma_2) & \dots & R_{21}(r_6)Y_{11}\chi_+(\sigma_6) \\ R_{21}(r_1)Y_{1-1}\chi_-(\sigma_1) & R_{21}(r_2)Y_{1-1}\chi_-(\sigma_2) & \dots & R_{21}(r_6)Y_{1-1}\chi_-(\sigma_6) \end{vmatrix}$$

Sottolineiamo ora alcuni punti importanti:

- 1) Se d_g è la degenerazione della configurazione il calcolo degli autovalori dell'energia sarà un tipico problema di teoria delle perturbazioni degeneri, con matrici $d_g \times d_g$ corrispondenti alla configurazione elettronica in esame.
- 2) I determinanti di Slater, funzioni d'onda all'ordine 0, *non sono* autostati di ℓ_z e s_z per le singole particelle. Si pensi ad esempio allo spin della particella 1. Sviluppando il determinante in generale compariranno nei vari addendi sia lo spinore $\chi_+(\sigma_1)$ sia quello $\chi_-(\sigma_1)$, quindi il determinante non è autostato di $s_z^{(1)}$. Lo stesso ragionamento vale per ℓ_z . Questa è una conseguenza del principio di Pauli su cui è bene commentare. Gli operatori ℓ_z e s_z commutano con l'Hamiltoniana di campo centrale, quindi, per le singole particelle i loro autovalori sono buoni numeri quantici, ad esempio per la particella 1, $\ell_z^{(1)}$ è diagonalizzabile simultaneamente con l'hamiltoniana h_1 . Per N particelle questi operatori sarebbero ancora diagonalizzabili nello spazio di Hilbert esteso \mathcal{H}^N ma il principio di Pauli impone che gli stati fisici non sono tutti i possibili prodotti di funzioni di singola particella ma solo quelli antisimmetrici, cioè lo spazio $\mathcal{A}(\mathcal{H}^N)$, su questo spazio gli operatori di singola particella non sono, in generale, diagonalizzabili. Questo naturalmente non è un problema perché le osservabili fisiche sono solo quelle simmetriche nelle N particelle. Il lettore riconoscerà in questo fenomeno un esempio di superselezione: la scelta della statistica fa sì che non tutti gli operatori hermitiani siano osservabili.

Facciamo un esempio esplicito, uno stato p^2 con $\ell_z = 0, 1$ e $s_z = 1/2$:

$$\begin{aligned} \Psi &= \begin{vmatrix} R(r_1)Y_{11}(\Omega_1)\chi_+(\sigma_1) & R(r_2)Y_{11}(\Omega_2)\chi_+(\sigma_2) \\ R(r_1)Y_{10}(\Omega_1)\chi_+(\sigma_1) & R(r_2)Y_{10}(\Omega_2)\chi_+(\sigma_2) \end{vmatrix} = \\ &= R(r_1)R(r_2)\chi_+(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2) [Y_{11}(\Omega_1)Y_{10}(\Omega_2) - Y_{10}(\Omega_1)Y_{12}(\Omega_2)] . \end{aligned}$$

Applicando $\ell_z^{(1)}$ si ha

$$\ell_z^{(1)}\Psi = R(r_1)R(r_2)\chi_+(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2)Y_{11}(\Omega_1)Y_{10}(\Omega_2) ,$$

il risultato non è proporzionale a Ψ , quindi Ψ non è un autostato di $\ell_z^{(1)}$.

- 3) I singoli determinanti di Slater, in generale, non sono autostati nemmeno delle osservabili simmetriche

$$\mathbf{L} = \ell_1 + \dots + \ell_N ; \quad \mathbf{S} = s_1 + \dots + s_N , \quad (8.35)$$

ma come vedremo nel prossimo paragrafo è possibile diagonalizzare L^2, L_z, S^2, S_z con una combinazione lineare di determinanti, questo è cruciale per la classificazione degli spettri.

8.4.1 Proprietà di trasformazione

Per gli sviluppi successivi è utile analizzare le proprietà di trasformazione dei determinanti di Slater per rotazioni orbitali e di spin. Supponiamo, per fissare le idee, di avere un atomo con una serie di gusci completi ed un guscio incompleto. Le funzioni d'onda radiali ed il momento angolare ℓ sono fissate una volta detto di che guscio si tratta, le uniche libertà sono i numeri quantici azimutali, m_ℓ, s . Possiamo allora identificare un determinante di Slater fissando un ordinamento, ad esempio quello lessicografico, e scrivendo in fila i numeri quantici. Ad esempio per la configurazione $1s^2 2s^2 2p^2$ del Carbonio un determinante⁵ è

$$\nu \left\{ \left[0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right], \left[0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right], -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right\} . \quad (8.36)$$

Le parentesi quadre (che ometteremo spesso nel seguito) indicano i gusci completi $1s^2$ e $2s^2$, le ultime due componenti indicano i due elettroni p con, rispettivamente, $m_\ell = -1, 0$ e $s_z = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. All'interno di ogni guscio gli elettroni hanno la stessa funzione d'onda radiale. Le coppie m_ℓ, s compaiono una sola volta per gruppo, vista l'antisimmetria dei determinanti e, ad esempio

$$\nu \left\{ \left[0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right], \left[0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right], 0, \frac{1}{2}, -1, -\frac{1}{2} \right\} = -\nu \left\{ \left[0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right], \left[0, \frac{1}{2}, 0, -\frac{1}{2} \right], -1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right\} .$$

Per data configurazione elettronica la parte relativa ai gusci completi è sempre la stessa e, come già osservato, il numero di determinanti possibili è individuato da quante "stringhe" ν si possono scrivere per i gusci incompleti.

Il momento angolare totale è

$$\mathbf{L} = \ell_1 + \ell_2 + \dots , \quad (8.37)$$

ed agisce sugli stati (8.36) in modo distributivo, ogni operatore ℓ_i agisce solo sui numeri quantici dell' i -esima particella, quindi, ad esempio (indichiamo solo i numeri quantici orbitali)

$$L_z \nu \{ \ell_1 m_1 \dots \} = \sum_i m_i \nu \{ \dots, m_i, \dots \} ; \quad (8.38a)$$

$$L_+ \nu \{ \ell_1 m_1 \dots \} = \sum_i \sqrt{\ell_i(\ell_i + 1) - m_i(m_i + 1)} \nu \{ \dots, m_i + 1, \dots \} . \quad (8.38b)$$

Analoghe relazioni valgono per lo spin. Dalle equazioni (8.38) seguono tre importanti proprietà.

Proprietà 1. *Il determinante di Slater di un guscio completo ha $L = 0$ e $S = 0$.*

Infatti su un guscio completo la somma dei valori di m_i è nulla (ogni valore compare una volta assieme al suo opposto), quindi $L_z |\Psi\rangle = 0$. Agendo con L_+ ogni singolo ℓ_+ fa aumentare di 1 il corrispondente autovalore m generando così uno stato già occupato che si annulla per antisimmetria, quindi $L_+ \Psi = 0$. Lo stesso ragionamento vale per L_- e per lo spin totale \mathbf{S} . Ψ è allora invariante per rotazioni spaziali e di spin.

⁵La scrittura è semplicemente una stringa per indicare gli stati che compaiono nel determinante, la lettera ν è usata per consistenza con la notazione usata nei programmi di manipolazione algebrica esposti alla fine del capitolo.

Proprietà 2. *Le proprietà di trasformazione per rotazioni di un determinante di Slater dipendono solo dai numeri quantici degli elettroni nei gusci non completi.*

Questa è una banale conseguenza della distributività degli operatori: dalle (8.38) discende che quando L agisce sui gusci completi dà zero per la proprietà 1, quando agisce su quelli incompleti genera una combinazione lineare costituita da determinanti di Slater della stessa configurazione. In altre parole i numeri quantici dei gusci incompleti dei ket della forma (8.36) costituiscono una rappresentazione (in generale riducibile) del gruppo delle rotazioni, Quali e quanti momenti angolari compaiono dipende dalle regole di addizione del momento angolare e dal principio di Pauli.

Proprietà 3. *Le proprietà di trasformazione di una configurazione con N_1 elettroni esterni equivalgono a quelle di una configurazione con $N_0 - N_1$ elettroni esterni.*

N_0 indica il numero di orbitali del guscio completo. Questa proprietà segue dalle due precedenti: invece di indicare gli orbitali occupati possiamo univocamente fissare il determinante di Slater indicando gli orbitali *mancanti* per fare un guscio completo, ad esempio in uno stato p^5 possiamo o indicare i numeri quantici dei 5 elettroni p o dire quali sono i numeri quantici che dovrebbe avere il sesto per completare il guscio. Questi stati mancanti, detti anche *lacune* costituiscono anch'essi una rappresentazione del gruppo, equivalente a quella di partenza perché c'è una corrispondenza biunivoca fra le due descrizioni dell'orbitale.

Queste proprietà possono anche essere dimostrate in modo più formale utilizzando alcune proprietà algebriche dei determinanti o il formalismo degli operatori di creazione e distruzione, il lettore può consultare a tal proposito i complementi al capitolo.

8.5 Approssimazione di Hartree-Fock

A partire da un insieme di funzioni d'onda di singola particella con i metodi del paragrafo precedente possiamo costruire un insieme di determinanti di Slater che hanno i corretti numeri quantici L, S e considerare le funzioni così ottenute come un'approssimazione delle funzioni d'onda esatte. Ad esempio le ψ_i possono essere le soluzioni dell'equazione di Hartree.

Un metodo più efficiente è quello di Hartree-Fock: le funzioni ψ_i sono scelte da un principio variazionale. In questo paragrafo analizzeremo le idee generali del metodo e un esempio elementare, nei complementi daremo una trattazione più completa.

Per approssimazione di Hartree-Fock si intende in generale uno schema in cui un sistema di N particelle interagenti è descritto tramite l'introduzione di un campo medio effettivo, le funzioni d'onda sono costruite attraverso i determinanti di Slater formati dalle autofunzioni di singola particella in questo campo medio.

Partiamo dal caso più semplice: supponiamo di voler descrivere il sistema con un singolo determinante di Slater, Ψ , formato da funzioni d'onda $\psi_i(q_i)$. Qual'è la migliore scelta possibile per le funzioni ψ_i ? La risposta si ottiene considerando la questione come un problema variazionale: nell'ambito della *classe di funzioni* scrivibili come Ψ , la "migliore" è quella che minimizza il funzionale dell'energia. Supponiamo per semplicità di considerare insiemi di funzioni ortonormali, in questo caso il vincolo di normalizzazione può essere scritto come un

moltiplicatore di Lagrange $\varepsilon_i(\|\psi_i\|^2 - 1)$ ed il principio di minimo si scrive

$$\frac{\delta}{\delta\psi_i(q_i)} \left(\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_k \varepsilon_k (\|\psi_k\|^2 - 1) \right) = 0. \quad (8.39)$$

Usualmente l'hamiltoniana ha una forma operatoriale del tipo

$$H = \sum_i f_i + \sum_{i < j} g_{ij}, \quad (8.40)$$

dove f_i sono operatori che agiscono sulle variabili di una singola particella e g_{ij} il termine di interazione a due particelle. Ad esempio per un atomo, in unità atomiche:

$$f_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}; \quad g_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}. \quad (8.41)$$

Come abbiamo visto nel capitolo 2 l'elemento di matrice di H si scrive

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \langle i | f | i \rangle + \sum_{i < j} (\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle). \quad (8.42)$$

NOTA Nella (8.42) la somma è sugli stati che compongono il determinante Ψ . Per il principio di Pauli in ogni stato c'è solo una particella quindi sommare sugli stati o sulle particelle è la stessa cosa.

Esplicitamente per un atomo:

$$\langle i | f | i \rangle = \int_q \psi_i^*(q) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi_i(q); \quad (8.43a)$$

$$(\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle) = \quad (8.43b)$$

$$\int_{q_1 q_2} \psi_i^*(q_1) \psi_j^*(q_2) \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi_i(q_1) \psi_j(q_2) - \int_{q_1 q_2} \psi_i^*(q_1) \psi_j^*(q_2) \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi_j(q_1) \psi_i(q_2).$$

q indica l'insieme delle coordinate e dello spin, l'integrale significa integrale spaziale e somma sulle variabili di spin. Il primo termine nella (8.43b) viene normalmente chiamato termine diretto, il secondo termine di *scambio*, o integrale di scambio.

Usando le (8.43) il principio variazionale si scrive immediatamente, variando rispetto a $\psi_i^*(q)$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \psi_i(q) &= \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi_i(q) + \\ &+ \sum_{j \neq i} \int_{q'} \left[\psi_j^*(q') \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \psi_j(q') \psi_i(q) - \psi_j^*(q') \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \psi_i(q') \psi_j(q) \right]. \end{aligned} \quad (8.44)$$

Notiamo che nel termine di scambio l'incognita, ψ_i , compare sotto il segno di integrale. Nella somma si può anche includere il termine $i = j$ in quanto il termine diretto e quello di scambio si cancellano.

Le equazioni (8.44) costituiscono un sistema agli autovalori di equazioni integro-differenziali, e sono le equazioni di Hartree-Fock per un singolo determinante di Slater, nei complementi vedremo come si possono risolvere. Ora notiamo alcune proprietà di questo sistema.

Termine di scambio L'interazione coulombiana nell'integrale di scambio

$$\psi_j^*(q') \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \psi_i(q') ,$$

non dipende dallo spin. L'integrale quindi è proporzionale al prodotto delle funzioni d'onda di spin

$$\sum_{\sigma'} \chi_{s_j}^*(\sigma') \chi_{s_i}(\sigma') = \delta_{s_i s_j} , \quad (8.45)$$

cioè l'integrale di scambio è nullo per orbitali con diverso autovalore di s_z : solo per gli spin "paralleli" il principio di Pauli provoca un'interazione effettiva aggiuntiva.

Ortogonalità Non abbiamo imposto un vincolo esplicito di ortogonalità fra le funzioni ψ_i , ma questa è una conseguenza del sistema (8.44). Si procede come nella dimostrazione usuale di ortogonalità per le autofunzioni di H : moltiplicando l'equazione di ψ_i per ψ_j^* e quella di ψ_j per ψ_i^* , integrando e sottraendo dalla prima equazione il complesso coniugato della seconda si ottiene

$$(\varepsilon_i - \varepsilon_j) \langle \psi_j | \psi_i \rangle = 0 ,$$

quindi autofunzioni relative ad autovalori diversi sono ortogonali.

Autovalori ε_i I moltiplicatori di Lagrange ε_i hanno una interpretazione come energia di estrazione (approssimativa) dell' i -esimo elettrone.

Numeriamo le particelle in modo che quella a cui siamo interessati sia l' N -esima, moltiplichiamo la relativa equazione (8.44) per $\psi_N^*(q)$ e integriamo. Usando la notazione (8.43) si ottiene

$$\varepsilon_N = \langle N | f | N \rangle + \sum_{j < N} (\langle jN | g | jN \rangle - \langle jN | g | Nj \rangle) . \quad (8.46)$$

L'energia per un sistema di N particelle è la (8.42), isolando i termini che dipendono da ψ_N si può isolare l'energia di $N - 1$ particelle ed il resto:

$$U_N = U_{N-1} + \langle N | f | N \rangle + \sum_{j < N} (\langle jN | g | jN \rangle - \langle jN | g | Nj \rangle) . \quad (8.47)$$

cioè, formalmente

$$\varepsilon_N = U_N - U_{N-1} . \quad (8.48)$$

Supponiamo ora che, in prima approssimazione, estraendo la particella N -esima le altre funzioni d'onda (approssimativamente) restino invariate, in questo caso U_{N-1} è effettivamente l'energia del sistema di $N - 1$ particelle e ε_N l'energia di estrazione. Questa affermazione, approssimata, ha anche il nome di *teorema di Koopman*.⁶

Moltiplichiamo ora le (8.44) per $\psi_i(q)$, integriamo e sommiamo sulle particelle, si ottiene

$$\sum_i \varepsilon_i = \sum_i \langle i | f | i \rangle + \sum_{i \neq j} (\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle) = \langle \Psi | H \Psi \rangle + \sum_{i < j} (\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle) ,$$

⁶Il teorema di Koopman afferma molto di più ma al riguardo rimandiamo alla sezione 8.F.2.

cioè

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \varepsilon_i - \sum_{i < j} (\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle) . \quad (8.49)$$

Esattamente come nel caso dell'approssimazione di Hartree il secondo termine nella (8.49) è la correzione al primo ordine in teoria delle perturbazioni rispetto al problema con particelle indipendenti.

8.5.1 Esempi

La forma relativamente semplice dell'equazione di Hartree-Fock (HF nel seguito) (8.44) si applica quando un singolo determinante di Slater è sufficiente, è il caso degli atomi con solo gusci chiusi o degli atomi con un solo elettrone periferico (come vedremo in questo caso la molteplicità di spin e momento angolare non è un problema). Per capire meglio come funziona l'approssimazione di HF consideriamo in questo paragrafo alcuni casi semplici. Incominciamo dall'elio nella configurazione $1s^2$. Si ha un solo determinante di Slater

$$\begin{aligned} \Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} & \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)\chi_+(\tilde{\sigma}_1) & \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)\chi_+(\tilde{\sigma}_2) \\ \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)\chi_-(\tilde{\sigma}_1) & \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)\chi_-(\tilde{\sigma}_2) \end{vmatrix} = \\ & \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)\psi_{1s}(\mathbf{x}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(\tilde{\sigma}_1)\chi_-(\tilde{\sigma}_2) - \chi_+(\tilde{\sigma}_2)\chi_-(\tilde{\sigma}_1)) . \end{aligned}$$

I due elettroni sono in stato di singoletto di spin, quindi hanno spin opposto e per la (8.45) nell'equazione di HF non c'è termine di scambio. In effetti è facile calcolare che

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = 2 \int d^3\mathbf{x} \psi_{1s}^*(\mathbf{x}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{x}|} \right) \psi_{1s}(\mathbf{x}) + \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{x}' |\psi_{1s}(\mathbf{x})|^2 \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} |\psi_{1s}(\mathbf{x}')|^2 ,$$

ed il principio variazionale porta all'equazione di Hartree senza termine di scambio:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{x}|} \right) \psi_{1s}(\mathbf{x}) + \int d^3\mathbf{x}' |\psi_{1s}(\mathbf{x}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \psi_{1s}(\mathbf{x}) = \varepsilon \psi_{1s}(\mathbf{x}) . \quad (8.50)$$

Un caso più interessante si ha per la configurazione⁷ eccitata $1s2s$ dell'elio. Sappiamo che devono esserci due termini, il tripletto 3S ed il singoletto 1S . Vediamo in dettaglio come vengono selezionati questi stati e come l'interazione elettrone - elettrone provoca la separazione dei livelli.

Si hanno 4 determinanti:

$$\begin{aligned} \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} & \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)|+ & \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)|+ \\ \psi_{2s}(\mathbf{x}_1)|+ & \psi_{2s}(\mathbf{x}_2)|+ \end{vmatrix} ; & \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} & \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)|- & \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)|- \\ \psi_{2s}(\mathbf{x}_1)|- & \psi_{2s}(\mathbf{x}_2)|- \end{vmatrix} ; \\ \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} & \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)|+ & \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)|+ \\ \psi_{2s}(\mathbf{x}_1)|- & \psi_{2s}(\mathbf{x}_2)|- \end{vmatrix} ; & \Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} & \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)|- & \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)|- \\ \psi_{2s}(\mathbf{x}_1)|+ & \psi_{2s}(\mathbf{x}_2)|+ \end{vmatrix} . \end{aligned}$$

È ovvio che Ψ_1, Ψ_2 corrispondono ai due stati di tripletto con $S_z = \pm 1$ rispettivamente. Ψ_3, Ψ_4 sono combinazioni lineari dei due stati (tripletto e singoletto) con $S_z = 0$.

⁷In questa esposizione introduttiva assumiamo implicitamente che le funzioni dei due orbitali siano ortogonali, questo in realtà va imposto come vincolo, come vedremo nei complementi.

Consideriamo l'equazione di HF per Ψ_1 . La (8.44) dà, moltiplicando le funzioni d'onda di spin e semplificando:

$$\varepsilon_{1s}\psi_{1s}(\mathbf{x})\chi_+(\sigma) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{x}|}\right)\psi_{1s}(\mathbf{x})\chi_+(\sigma) + \sum_{\sigma'} \int_{\mathbf{x}'} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \left(\psi_{2s}^*(\mathbf{x}')\chi_+(\sigma')\psi_{2s}(\mathbf{x}')\chi_+(\sigma) - \psi_{2s}^*(\mathbf{x}')\chi_+(\sigma')\psi_{1s}(\mathbf{x}')\chi_+(\sigma')\psi_{2s}(\mathbf{x})\chi_+(\sigma) \right).$$

Sommando su σ' e semplificando:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1s}\psi_{1s}(\mathbf{x}) &= \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{x}|}\right)\psi_{1s}(\mathbf{x}) + \int_{\mathbf{x}'} \frac{|\psi_{2s}(\mathbf{x}')|^2\psi_{1s}(\mathbf{x}) - \psi_{2s}^*(\mathbf{x}')\psi_{1s}(\mathbf{x}')\psi_{2s}(\mathbf{x})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}; \\ \varepsilon_{2s}\psi_{2s}(\mathbf{x}) &= \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{x}|}\right)\psi_{2s}(\mathbf{x}) + \int_{\mathbf{x}'} \frac{|\psi_{1s}(\mathbf{x}')|^2\psi_{2s}(\mathbf{x}) - \psi_{1s}^*(\mathbf{x}')\psi_{2s}(\mathbf{x}')\psi_{1s}(\mathbf{x})}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}. \end{aligned}$$

Abbiamo anche scritto l'equazione per ψ_{2s} , che si ottiene nello stesso modo. Supponiamo di aver risolto queste equazioni. Possiamo allora scrivere l'energia dello stato usando la (8.42):

$$\langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle = I_{1s} + I_{2s} + J - K; \quad (8.51)$$

$$I_a \equiv \int_{\mathbf{x}} \psi_a^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{x}|} \right) \psi_a;$$

$$J \equiv \int_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} |\psi_{1s}(\mathbf{x})|^2 \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} |\psi_{2s}(\mathbf{x}')|^2; \quad K \equiv \int_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} \psi_{1s}^*(\mathbf{x}')\psi_{2s}^*(\mathbf{x}') \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \psi_{1s}(\mathbf{x})\psi_{2s}(\mathbf{x}).$$

J, K sono gli integrali diretto e di scambio. Lo stesso risultato si ottiene per Ψ_2 .

Passiamo ora ai determinanti Ψ_3, Ψ_4 . In questo caso non c'è termine di scambio in quanto gli spin sono opposti e si ricava subito:

$$\langle \Psi_3 | H | \Psi_3 \rangle = \langle \Psi_4 | H | \Psi_4 \rangle = I_{1s} + I_{2s} + J. \quad (8.52)$$

I 4 determinanti sono autofunzioni degeneri in approssimazione di particelle indipendenti, quindi occorre valutare gli elementi di matrice di H fuori diagonale. Poichè S^2, S_z commutano con l'Hamiltoniana, l'unico elemento di matrice non nullo può essere $\langle \Psi_3 | H | \Psi_4 \rangle$ (ed il complesso coniugato).

Per calcolare questo elemento di matrice *non possiamo* applicare la (8.42) che vale solo per elementi diagonali, ma possiamo sviluppare gli stati e scrivere, in forma compatta:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_3 | H | \Psi_4 \rangle &= \sum \psi_{1s}^*(\mathbf{x}_1)\psi_{2s}^*(\mathbf{x}_2)\chi_+(\sigma_1)\chi_-(\sigma_2) H \\ &\left(\psi_{1s}(\mathbf{x}_1)\psi_{2s}(\mathbf{x}_2)\chi_-(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2) - \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)\psi_{2s}(\mathbf{x}_1)\chi_-(\sigma_2)\chi_+(\sigma_1) \right). \end{aligned}$$

Il primo termine in parentesi si annulla per l'ortogonalità delle funzioni di spin. nel secondo termine il termine di singola particella si annulla per l'ortogonalità delle funzioni d'onda orbitali, ad esempio l'energia cinetica della associata alla variabile \mathbf{x}_1 è moltiplicata per

$$\int_{\mathbf{x}_2} \psi_{2s}(\mathbf{x}_2)\psi_{1s}(\mathbf{x}_2) = 0.$$

Il termine di interazione coulombiana è proprio l'integrale di scambio, quindi

$$\langle \Psi_3 | H | \Psi_4 \rangle = -K . \quad (8.53)$$

Nel sottospazio Ψ_3, Ψ_4 quindi l'Hamiltoniana si scrive

$$\begin{pmatrix} I_{1s} + I_{2s} + J & -K \\ -K & I_{1s} + I_{2s} + J \end{pmatrix} , \quad (8.54)$$

con autofunzioni ed autovalori

$$I_{1s} + I_{2s} + J - K : \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 + \Psi_4) ; \quad (8.55a)$$

$$I_{1s} + I_{2s} + J + K : \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 - \Psi_4) . \quad (8.55b)$$

Con un pò di algebra, in notazione compatta:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 + \Psi_4) &= \frac{1}{2} \left(\psi_{1s}(1)\chi_+(1)\psi_{2s}(2)\chi_-(2) - \psi_{1s}(2)\chi_+(2)\psi_{2s}(1)\chi_-(1) \right. \\ &\quad \left. + \psi_{1s}(1)\chi_-(1)\psi_{2s}(2)\chi_+(2) - \psi_{1s}(2)\chi_-(2)\psi_{2s}(1)\chi_+(1) \right) = \\ &= \frac{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)}{\sqrt{2}} ; \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 - \Psi_4) &= \frac{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) + \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)}{\sqrt{2}} . \end{aligned}$$

Cioè come aspettato, uno stato è il completamento del tripletto di spin, l'altro il singoletto.

Si può dimostrare facilmente che $K > 0$ quindi per l'elio eccitato il tripletto (stato fondamentale di ortoelio) ha energia minore del singoletto (stato eccitato del paraelio).

Questo esercizio dovrebbe aver chiarito due cose al lettore:

- 1) Con quale meccanismo l'interazione elettrostatica rompe la degenerazione sui livelli, vedi eq.(8.54).
- 2) Come vengono selezionati gli autostati di L^2, S^2 . È chiaro che se fossimo partiti direttamente dai due autostati di singoletto e tripletto avremmo trovato un'Hamiltoniana diagonale.

Un'ultima osservazione che tornerà utile nei casi più complessi. Abbiamo calcolato in modo semplice l'autovalore di H sugli stati non degeneri $S_z = \pm 1$, vedi eq.(8.51). Negli stati con $S_z = 0$ uno dei due autovalori deve completare il tripletto, quindi deve essere ancora dato dalla (8.51). La traccia della matrice H nel sottospazio $S_z = 0$ è invariante per trasformazioni unitarie, quindi la somma degli autovalori si può calcolare *prima* di diagonalizzare H , ed è data dalla somma

$$\langle \Psi_3 | H | \Psi_3 \rangle + \langle \Psi_4 | H | \Psi_4 \rangle = 2 (I_{1s} + I_{2s} + J) ,$$

quindi l'altro autovalore si ricava per differenza con l'autovalore noto:

$$\langle \Psi_3 | H | \Psi_3 \rangle + \langle \Psi_4 | H | \Psi_4 \rangle - (I_{1s} + I_{2s} + J - K) = (I_{1s} + I_{2s} + J + K) .$$

Questa osservazione, generalizzata a casi più complicati, prende il nome di *teorema di Slater* e permette in diversi casi di valutare gli autovalori senza diagonalizzare H .

8.6 Interazione spin-orbita

Le interazioni dovute allo spin elettronico sono in generale abbastanza complesse, vedi eq.(1.93):

$$U_{so} = \sum_a \frac{Ze^2}{2m^2c^2r_a^3} \boldsymbol{\ell}_a \cdot \mathbf{s}_a ; \quad (8.56a)$$

$$U_{soo} = \sum_{a<b} \frac{e^2}{2m^2c^2r_{ab}^3} [-(\mathbf{s}_a + 2\mathbf{s}_b) \cdot (\mathbf{r}_{ab} \wedge \mathbf{p}_a) + (\mathbf{s}_b + 2\mathbf{s}_a) \cdot (\mathbf{r}_{ab} \wedge \mathbf{p}_b)] ; \quad (8.56b)$$

$$U_{ss} = \sum_{a<b} \frac{e^2}{m^2c^2r_{ab}^3} \left[\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b - \frac{3(\mathbf{s}_a \cdot \mathbf{r}_{ab})(\mathbf{s}_b \cdot \mathbf{r}_{ab})}{r_{ab}^2} \right]. \quad (8.56c)$$

La (8.56a) è l'interazione spin - orbita con il campo elettrico nucleare, la (8.56b) l'interazione fra lo spin e le altre orbite elettroniche, la (8.56c) l'interazione spin - spin. Nella (8.56c) abbiamo trascurato un termine di contatto proporzionale a $\mathbf{s}_a \mathbf{s}_b \delta^3(\mathbf{r}_{ab})$ che è invariante sia sotto rotazioni spaziali che di spin e non influenza i risultati seguenti.

Ordini di grandezza

È importante capire i diversi ordini di grandezza delle interazioni (8.56) e soprattutto la loro dipendenza da Z . L'interazione spin - orbita, U_{so} , risente direttamente del campo nucleare. Come sappiamo la lunghezza caratteristica in un campo coulombiano di carica Z è $a_Z = a_B/Z$, quindi l'ordine di grandezza degli elementi di matrice di U_{so} è

$$\frac{Ze^2}{m^2c^2} \frac{\hbar^2}{a_Z^3} |\psi(a_Z)|^2 a_Z^3. \quad (8.57)$$

L'ultimo fattore è la probabilità di trovare un elettrone a distanze $r \sim a_Z$. $\psi(a_Z)$ si può valutare o da ragionamenti semiclassici, vedi paragrafo 8.B, oppure dal seguente ragionamento di scala. Se nell'equazione di Hartree - Fock, o di Hartree, passiamo a variabili riscalate $x = Zr$, $\tilde{\psi} = \psi/\sqrt{Z}$ abbiamo un'equazione in cui tutti i termini sono di ordine 1, in Z , ed i termini di interazione elettronica sono di ordine $1/Z$, ma sono in numero di Z . Il range caratteristico in queste variabili, in unità atomiche, è $x \sim 1$ ed in questa regione $\tilde{\psi} \sim 1$, il che corrisponde, in variabili usuali, a $r \sim 1/Z$ e $\psi \sim 1/\sqrt{Z}$. Quindi $|\psi(a_Z)|^2 a_Z^3 \sim 1/Z^2$, cioè la probabilità di trovare un elettrone nelle vicinanze del nucleo decresce come $1/Z^2$. Sostituendo nella (8.57) si ottiene

$$\langle U_{so} \rangle \sim Z^4 \frac{1}{Z^2} \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 a_B^3} = Z^2 \alpha^2 \frac{e^2}{a_B}. \quad (8.58)$$

La costante *adimensionale*

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}, \quad (8.59)$$

è chiamata *costante di struttura fine* e caratterizza la grandezza della disintegrazione dei livelli. Come vedremo agli elementi di matrice responsabili della separazione di struttura fine dei multipletti contribuiscono solo gli elettroni periferici, quindi non c'è un ulteriore fattore Z dovuto alla somma sugli elettroni.

I termini U_{soo} e U_{ss} sono grandi per $r \sim a_B$, non hanno fattori Z a moltiplicare, quindi⁸

$$\langle U_{soo} \rangle \sim \langle U_{ss} \rangle \sim \alpha^2 \frac{e^2}{a_B} \quad (8.60)$$

Vediamo quindi che tutti i contributi danno correzioni relativistiche, $\mathcal{O}(\alpha^2)$, alle energie ma il contributo di interazione LS è quello dominante a grandi Z . Per Z grandi, cioè $Z\alpha \sim 1$, la correzione di spin orbita diventa dello stesso ordine di una energia coulombiana e questo provoca la perdita di validità del modello di Russel - Saunders usato nella costruzione degli stati.

Notiamo anche che per stati altamente eccitati le orbite elettroniche esterne sono praticamente in un potenziale coulombiano non schermato con energie tipiche $e^2/n^2 a_B$, dove n è il numero quantico principale; in questo regime sicuramente l'interazione spin orbita (8.58) prevale sull'interazione coulombiana.

Nel seguito tratteremo solo il caso di Russel - Saunders in cui semplici considerazioni di simmetria permettono di ricavare l'effetto delle interazioni di spin sugli spettri atomici.

Nell'approssimazione puramente elettrostatica ogni livello energetico (multipletto) ha una degenerazione $d_{LS} = (2S + 1)(2L + 1)$, questa perturbazione sarà rimossa da H_{LS} .

Siamo di fronte ad un classico problema di teoria delle perturbazioni degeneri: dobbiamo diagonalizzare H_{LS} nel sottospazio con E_{LS} fissata, dobbiamo cioè trovare una base in cui H_{LS} è diagonale.

All'interno di ogni multipletto possono essere scelte due basi "naturali": la prima è data da $|L, S, L_z, S_z\rangle$ la seconda può essere ottenuta combinando L, S in modo da formare i vari possibili momenti angolari totali J , secondo le note regola di composizione dei momenti angolari, si avrà allora una base $|L, S, J, J_z\rangle$. Comunque sia complicata H_{LS} essa commuta con \mathbf{J} , per l'invarianza sotto rotazioni, e siccome nel sottospazio in questione J^2, J_z sono un insieme completo di osservabili, H_{LS} sarà automaticamente diagonale nella base $|L, S, J, J_z\rangle$. Ad ogni autovalore di J corrisponde uno spazio di dimensione $(2J + 1)$ ed in ognuno di questi spazi l'hamiltoniana H_{LS} è degenere: fisicamente questo riflette l'invarianza sotto rotazioni, cioè il fatto che commutando H_{LS} con tutte le componenti di \mathbf{J} , i suoi autovalori non possono dipendere da J_z , formalmente è una conseguenza del fatto che H_{LS} commuta con un insieme di osservabili non commutanti fra loro, J_+, J_-, J_z .

In conclusione la base $|L, S, J, J_z\rangle$ è quella che diagonalizza H , gli autovalori dipendono⁹ da $J, E(L, S, J)$. La degenerazione residua può essere rimossa solo da termini che non commutano con le rotazioni (delle variabili elettroniche).

I livelli energetici in cui si è disintegrato il multipletto iniziale vengono chiamati *termini* e sono indicati con la notazione

$$^{2S+1}L_J . \quad (8.61)$$

I termini possibili corrispondono ai valori possibili di J , e dalla teoria del momento angolare sappiamo che

$$|L - S| \leq J \leq L + S .$$

Nel caso $S \leq L$ quindi il numero di termini è la quantità $2S + 1$, che è chiamata, in generale *moltiplicità* del multipletto. Si parla allora di singoletti, doppietti, tripletti etc. per multipletti

⁸Anche qui gli elettroni che contano sono quelli nei gusci incompleti, non c'è un fattore $Z(Z - 1)/2$ dovuto al numero di coppie elettroniche.

⁹Spesso daremo per scontato il tipo di multipletto in esame e scriveremo semplicemente E_J .

del tipo $^1L, ^2L, ^3L$ etc. Normalmente si usa la classificazione dei livelli con i simboli $^{2S+1}L_J$ anche se l'approssimazione di Russel Saunders è quantitativamente insufficiente: J è in ogni caso un buon numero quantico, L, S invece no e gli autostati di H sono sovrapposizioni di stati con L, S differenti. In questo caso la notazione è formale.

Campo centrale

Come caso semplice trattiamo innanzitutto l'approssimazione di campo centrale e trascuriamo l'interazione spin spin degli elettroni. In questa approssimazione ogni elettrone si muove in un campo medio generato dal nucleo e dallo schermo degli altri elettroni, sia V_i il potenziale totale che risente l'elettrone i -esimo. Possiamo ricavare la parte dipendente¹⁰ dallo spin dell'Hamiltoniana applicando direttamente la (1.27) e scrivere

$$H_{LS} = \sum_i \frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV_i}{dr} \mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_i \wedge \mathbf{p}_i) \equiv \sum_i A_i(r) \boldsymbol{\ell}_i \cdot \mathbf{s}_i . \quad (8.62)$$

In questa hamiltoniana effettiva sono conglobati gli effetti dei termini (8.56a) e (8.56b).

All'interno di ogni multipletto il teorema di Wigner Eckart ci assicura che gli elementi di matrice di un vettore dipendente dalle variabili orbitali sono proporzionali agli elementi di matrice di \mathbf{L} , mentre gli elementi di matrice di \mathbf{s}_i sono proporzionali a quelli di \mathbf{S} , quindi a livello effettivo l'Hamiltoniana prende la forma molto semplice

$$H_{LS} = A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} , \quad (8.63)$$

ed usando la relazione (valida all'interno del multipletto)

$$2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 , \quad (8.64)$$

si ha, per gli autovalori di H_{LS} :

$$E_J = \frac{A}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] . \quad (8.65)$$

All'interno di un multipletto L, S sono costanti quindi la (8.65) è un'affermazione sulla *differenza* di energia tra i vari termini di struttura fine:

$$E_{J+1} - E_J = AJ . \quad (8.66)$$

chiamata *regola di Landè*.

In una configurazione con solo gusci chiusi non si hanno multipletti di struttura fina, perchè $S = 0, L = 0$. Questo significa che su ogni guscio completo

$$\sum_{i \in \text{orb. compl.}} \boldsymbol{\ell}_i \cdot \mathbf{s}_i = 0 \quad (8.67)$$

quindi è facile intuire che gli elementi di matrice (8.62) dipendono, in approssimazione di campo centrale, solo dagli orbitali incompleti.

¹⁰Tralasciamo cioè le correzioni relativistiche non dipendenti dallo spin, come quelle proporzionali a p^4 .

A seconda che $A > 0$ o $A < 0$ le energie dei termini del multipletto crescono o diminuiscono con J , nel primo caso si parla di *multipletto normale*, nel secondo di *multipletto invertito*.

Per ogni elettrone $e < 0$ e, per un campo attrattivo, $e dV/dr > 0$; quindi il segno della costante A dipende dal segno dell'elemento di matrice $\ell_i \cdot \mathbf{s}_i$ sommato sugli orbitali incompleti.

È semplice determinare il segno di A per atomi con un solo guscio incompleto nel fondamentale (è uno dei casi più comuni). Sia $d_\ell = 2(2\ell + 1)$ il numero di particelle che può ospitare l'orbitale. Se il numero di particelle, n , è tale che $n \leq d_\ell/2$ la regola di Hund ci dice che tutti gli spin sono "paralleli", quindi a tutti gli effetti $\mathbf{s}_a = \mathbf{S}/n$. Siccome tutte le particelle hanno la stessa funzione d'onda radiale tutti gli elementi di matrice di $A_i(r)$ nella (8.62) sono uguali ed il loro valore può essere fattorizzato, quindi

$$\langle U_{so} \rangle = \langle A_i \rangle \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \boldsymbol{\ell}_i = \langle A_i \rangle \frac{1}{n} \mathbf{S} \cdot \sum_i \boldsymbol{\ell}_i = \langle A_i \rangle \frac{1}{n} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L},$$

quindi $A > 0$. Per orbitali con $n > d_\ell$ basta aggiungere e sottrarre la somma sugli orbitali "vuoti", cioè le lacune:

$$\sum_i A_i \boldsymbol{\ell}_i \cdot \mathbf{s}_i = \sum_{orb.compl.} A_i \boldsymbol{\ell}_i \cdot \mathbf{s}_i - \sum_{lacune} A_i \boldsymbol{\ell}_i \cdot \mathbf{s}_i$$

i coefficienti A_i dipendono solo dall'orbitale, mentre per le lacune lo spin ed il momento angolare sono invertiti rispetto agli elettroni. Il primo termine è nullo per la (8.67), quindi resta il solo termine negativo e $A < 0$.

Confronto con i dati

Un modo per verificare la regola di Landè è quello di considerare i rapporti

$$\Delta_J = \frac{E_J - E_{J-1}}{J}. \quad (8.68)$$

Questi rapporti devono rimanere costanti se vale la regola di Landè.

I dati per alcuni casi tipici sono riportati nella tabella 8.6 Le energie sono riportate in cm^{-1} . Si possono notare i multipletti normali, con $\Delta_J > 0$, e quelli invertiti, con $\Delta_J < 0$, a seconda della configurazione elettronica. Come si vede c'è un accordo qualitativo. Le correzioni principali sono dovute alla inadeguatezza dell'accoppiamento di Russel Saunders ed al "mixing" fra varie configurazioni elettroniche.

Il lettore può trovare negli esercizi un approfondimento di alcune questioni, come la scrittura esplicita dell'accoppiamento LS in approssimazione di H.F., nel caso di una coppia di elettroni.

8.6.1 Atomo di idrogeno

L'atomo di idrogeno presenta alcune particolarità dovute alla degenerazione accidentale dei livelli. Questa degenerazione non ha influenza sul calcolo degli elementi di matrice per l'accoppiamento LS ma la degenerazione coulombiana permane in una certa misura anche dopo le

conf.	Elem.	multipl.	Δ_J	Δ_{J-1}
$2p^2$	C	3P	13.5	16.42
$2p^4$	O	3P	-79.13	-68.71
$3p^2$	Si	3P	73.02	77.11
$3p^4$	S	3P	-198.	-177.6
$3d^2 4s^2$	Ti	3F	54.19	56.71
$3d^8 4s^2$	Ni	3F	-333.	-294.8
$4s^2 4p^2$	Ge	3P	426.4	557.1

Tabella 8.6: Stime del coefficiente A per tripletti di struttura fina.

correzioni relativistiche e fa sì che i livelli energetici con ℓ, s diversi ma con lo stesso momento angolare totale j continuino ad essere degeneri, a parità di numero quantico principale n . Una discussione abbastanza dettagliata della situazione si può trovare nel complemento 3.D. Occupiamoci qui per semplicità del solo stato $2p$. Questo stato, tenendo conto dello spin ha una degenerazione $(2S+1)(2L+1) = 6$. In presenza dell'interazione LS il numero quantico conservato è j che può assumere i valori $1/2, 3/2$ si avranno così due livelli, uno con degenerazione 2, l'altro con degenerazione 4, indicati con $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$. L'interazione (8.56a), nel caso di un atomo idrogenoide ha la forma

$$H_{FS} = Z \frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3} \boldsymbol{\ell} \cdot \mathbf{s}, \quad (8.69)$$

e lo spostamento dei livelli è dato dalla (8.63) con $L = 1, S = 1/2$

$$\Delta E(2p_{1/2}) = -A; \quad \Delta E(2p_{3/2}) = \frac{A}{2}; \quad A = Z \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2} \langle 2p | \frac{1}{r^3} | 2p \rangle. \quad (8.70)$$

Per gli stati idrogenoidi

$$\langle nl | \frac{1}{r^3} | nl \rangle = \frac{Z^3}{a_B^3} \frac{1}{n^3} \frac{1}{\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)},$$

e quindi, per $n = 2, \ell = 1$

$$A = Z^4 \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 a_B^3} \frac{1}{24} = \frac{1}{24} Z^4 \alpha^2 \left[\frac{e^2}{2a_B} \right].$$

L'energia fattorizzata è il Rydberg. Si noti la caratteristica dipendenza $Z^2 \alpha^2$ delle correzioni rispetto all'energia imperturbata, $Z^2 \text{Ry}$. Poichè $A > 0$ il livello con j maggiore viene innalzato mentre quello con j più piccolo viene abbassato dall'interazione. La separazione fra i due, detta appunto separazione di struttura fine è

$$F_{2p} = \Delta E(2p_{3/2}) - \Delta E(2p_{1/2}) = \frac{1}{16} Z^2 \alpha^2 \cdot Z^2 \text{Ry} = Z^4 4.53 \cdot 10^{-5} \text{eV}. \quad (8.71)$$

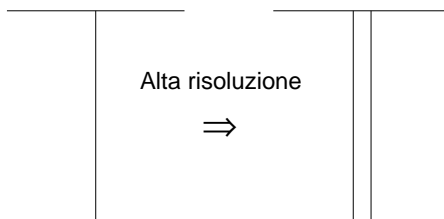
Numericamente per l'idrogeno la frequenza associata, F_{2p}/h , vale

$$\frac{1}{h}F_{2p} = 10.95 \text{ GHz} .$$

Pensiamo ad una riga della serie di Balmer, ad esempio la $3s \rightarrow 2p$. La frequenza di transizione è di circa

$$\nu = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) \text{ Ry}/h \simeq 4.57 \cdot 10^5 \text{ GHz} .$$

Una riga spettrale di questo tipo, osservata ad alta risoluzione, rivela una piccola struttura, una struttura fine appunto: la riga è separata in due componenti che differiscono della quantità (8.71), cioè circa di una parte in 10^4 . Lo sdoppiamento è dovuto alle due possibili transizioni $3s_{1/2} \rightarrow 2p_{1/2}$ e $3s_{1/2} \rightarrow 2p_{3/2}$.



8.7 Atomi in campo elettrico

Per semplicità in questa sezione considereremo il caso di un atomo neutro e trascureremo qualunque correzione di tipo m/M . Vogliamo studiare gli effetti di un campo elettrico esterno (stazionario) sui livelli energetici del sistema. Sulle tipiche scale atomiche, $\Delta x \sim 10^{-8}$ cm, i campi elettrici macroscopici possono essere considerati quasi costanti, possiamo allora sviluppare in serie il potenziale elettrostatico esterno attorno alla posizione del centro di massa dell'atomo (che nell'approssimazione fatta coincide con il nucleo).

A meno di una costante additiva l'energia di interazione atomo - campo esterno si scrive, sviluppando fino al secondo ordine (vedi cap.1)

$$H_I = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{6} Q_{ij} \partial_i \partial_j V . \quad (8.72)$$

V è il potenziale elettrostatico esterno, le derivate di V ed il campo elettrico sono considerati nel centro di massa dell'atomo, in cui porremo l'origine delle coordinate. \mathbf{d} è il dipolo elettrico e Q_{ij} il tensore di quadrupolo definiti da

$$\mathbf{d} = \sum_a e_a \mathbf{r}_a ; \quad Q_{ij} = \sum_a e_a (3r_{a,i} r_{a,j} - r_a^2 \delta_{ij}) . \quad (8.73)$$

$e_a = -|e|$ sono le cariche elettroniche e \mathbf{r}_a è il vettore posizione dell' a -esima particella rispetto al nucleo.

8.7.1 Interazione di dipolo e polarizzabilità

L'effetto sui livelli atomici di un campo elettrico omogeneo si chiama *effetto Lo Surdo - Stark*. Per un campo omogeneo l'interazione col campo esterno è descritta dal primo termine nella (8.72), e l'Hamiltoniana del sistema è

$$H = H_0 + H_I = \sum_a \frac{p^2}{2m} - \sum_a \frac{Ze^2}{r_a} + \sum_{a<b} \frac{e^2}{r_{ab}} + H_{LS} - d_z \mathcal{E} . \quad (8.74)$$

H_{LS} indica genericamente l'insieme delle correzioni relativistiche. Abbiamo chiamato z l'asse individuato dalla direzione del campo elettrico, \mathcal{E} .

L'hamiltoniana H_0 è invariante per rotazioni e per *parità*, cioè per l'operazione

$$\mathbf{r}_a \rightarrow -\mathbf{r}_a ; \quad \mathbf{p}_a \rightarrow -\mathbf{p}_a . \quad (8.75)$$

Normalmente i livelli energetici hanno come unica degenerazione residua quella sulle orientazioni di \mathbf{J} , cioè $2J + 1$, ad ogni livello corrisponde un sottospazio generato dalla base $|n, J, J_z\rangle$, con $J_z = -J, \dots + J$.

La teoria delle perturbazioni con hamiltoniana H_I su questo sottospazio è però semplice: se scegliamo z come asse di quantizzazione allora H_I è invariante per rotazioni attorno all'asse z , quindi commuta con J_z ed è automaticamente diagonale nel sottospazio in questione, in altre parole l'effetto sui livelli è

$$\delta E_n = -\mathcal{E} \langle n, J, J_z | d_z | n, J, J_z \rangle .$$

Ma la parità commuta con H_0 , quindi se non ci sono degenerazioni accidentali, gli autostati $|n, J, J_z\rangle$ sono anche autostati di P :

$$P|n, J, J_z\rangle = \eta_P |n, J, J_z\rangle . \quad (8.76)$$

$\eta_P = \pm 1$ è una fase che distingue gli stati pari ($\eta_P = +1$) da quelli dispari ($\eta_P = -1$), vedi anche cap.3. Poichè \mathbf{d} è *dispari* sotto parità:

$$P\mathbf{d}P^\dagger = -\mathbf{d} , \quad (8.77)$$

il suo valor medio su *qualsunque stato stazionario* è nullo:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{d} | \psi \rangle &\equiv \langle \psi | P^{-1} P \mathbf{d} P^{-1} P | \psi \rangle = \langle \psi | P^\dagger P \mathbf{d} P^\dagger P | \psi \rangle \\ &= |\eta_P|^2 \langle \psi | P \mathbf{d} P^\dagger | \psi \rangle = -\langle \psi | \mathbf{d} | \psi \rangle ; \end{aligned} \quad (8.78)$$

e da questo segue $\delta E_n = 0$. In altre parole l'effetto Stark lineare è nullo.

L'unica eccezione si ha per degenerazioni accidentali, come succede per l'atomo di idrogeno, questo caso particolare è stato trattato nel cap.3. Nel caso generico occorre invece passare al secondo ordine in teoria perturbativa, e secondo le formule generali (3.15) la correzione in energia per uno stato stazionario $|\psi_0\rangle$ è

$$\delta E^{(2)} = \sum_n' \langle \psi_0 | \mathbf{d} \cdot \mathcal{E} | n \rangle \frac{1}{E_0 - E_n} \langle n | \mathbf{d} \cdot \mathcal{E} | \psi_0 \rangle \equiv -\frac{1}{2} \alpha_{ij} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j , \quad (8.79)$$

dove è stato definito il tensore di polarizzazione:

$$\alpha_{ij} = \sum_n' \langle \psi_0 | d_i | n \rangle \frac{1}{E_n - E_0} \langle n | d_j | \psi_0 \rangle + (j \leftrightarrow i) . \quad (8.80)$$

L'energia del sistema in campo elettrico è perciò, al secondo ordine in \mathcal{E} :

$$E = E_0 - \frac{1}{2} \alpha_{ij} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j . \quad (8.81)$$

Come si vede dalle formule precedenti l'ordine di grandezza per l'effetto considerato è

$$\alpha \sim \frac{e^2 a^2}{\Delta E}; \quad [\alpha] = \text{cm}^3.$$

Se l'energia di legame è di tipo elettrostatico ci si aspetta $\Delta E \sim e^2/a$ e quindi $\alpha \sim a^3$, cioè la polarizzabilità è proporzionale al volume del sistema.

Operativamente il dipolo di un sistema è definito tramite la variazione dell'energia rispetto al campo esterno:

$$D_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathcal{E}_i} = \alpha_{ij} \mathcal{E}_j \quad (8.82)$$

L'assenza di un termine costante nella (8.82) indica l'assenza di un dipolo costante, il termine scritto è quello che classicamente prende il nome di *dipolo indotto* (vedi §3.3.1).

Decomposizione del tensore α_{ij}

Il tensore α_{ij} è simmetrico. Possiamo decomporlo in una parte proporzionale all'identità ed in una parte a traccia nulla:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{kk} \frac{1}{3} \delta_{ij} + \left(\alpha_{ij} - \alpha_{kk} \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \equiv \alpha \delta_{ij} + \beta_{ij} \quad (8.83a)$$

$$\alpha = \frac{2}{3} \sum'_n \langle \psi_0 | d_i | n \rangle \frac{1}{E_n - E_0} \langle n | d_i | \psi_0 \rangle \quad (8.83b)$$

L'operatore che compare nella (8.83b)

$$\sum'_n d_i | n \rangle \frac{1}{E_n - E_0} \langle n | d_i$$

è ovviamente invariante sotto rotazioni perchè la somma è effettuata su tutti gli stati, quindi su tutte le proiezioni del momento angolare degli stati $|n\rangle$ e le energie E_n sono supposte non dipendere da J_z , cioè il sistema imperturbato è invariante sotto rotazioni.

Viceversa il tensore β_{ij} è un tensore simmetrico a traccia nulla, quindi trasforma come un tensore irriducibile di rango 2.

Spostamento dei livelli

Abbiamo visto che l'energia in gioco per effetto Stark quadratico è $\alpha \mathcal{E}^2$. Se misuriamo \mathcal{E} in Volt/cm possiamo stimare questo parametro:

$$\mathcal{E} = f \frac{\text{V}}{\text{cm}}; \quad \alpha \sim 1 \text{Å}^3; \quad \alpha \mathcal{E}^2 \sim \frac{\text{Å}^2}{\text{cm}^2} \frac{\text{Å}}{e^2} (e \cdot \text{V})^2 f^2 \sim 10^{-16} \frac{(\text{eV})^2}{10 \text{eV}} f^2 \sim 10^{-17} \text{eV} f^2.$$

Quindi a meno di campi molto grandi o di strutture fini molto piccole, l'effetto Stark è una piccola perturbazione rispetto a H_{LS} . In questo caso il teorema di Wigner - Eckart assegna immediatamente la forma che l'operatore α_{ij} ha sugli stati a J fisso:

$$\alpha_{ij} = \alpha \delta_{ij} + \beta \left(J_i J_k + J_k J_i - \frac{2}{3} \mathbf{J}^2 \delta_{ij} \right). \quad (8.84)$$

Il secondo termine è il tensore simmetrico a traccia nulla costruibile con J , da cui immediatamente

$$\delta E(J, J_z) = -\frac{1}{2}\mathcal{E}^2 \left[\alpha + 2\beta(J_z^2 - \frac{1}{3}J(J+1)) \right]. \quad (8.85)$$

Notiamo che α rappresenta il baricentro dello spostamento energetico: fare la traccia è la stessa cosa che sommare su J_z quindi la somma sui vari termini proporzionali a β si annulla, il che si può verificare anche direttamente notando che

$$\frac{1}{2J+1} \sum_{J_z=-J}^{J_z=+J} J_z^2 = \frac{1}{3}J(J+1).$$

Notiamo infine che gli stati con J_z opposto sono degeneri. Questa è una conseguenza del fatto che l'Hamiltoniana totale, compresa la perturbazione, è invariante per riflessioni attorno ad un piano passante per l'asse z , es. il piano xz . In questa operazione la proiezione J_z del momento angolare cambia segno, quindi due stati che differiscono per il segno di J_z sono necessariamente degeneri.

Le costanti α, β dipendono dallo stato, cioè da L, S, J per un atomo, ma è chiaro che, essendo α_{ij} un tensore costruito con le sole variabili orbitali, la dipendenza da J è solo indiretta, via la costruzione degli stati con i coefficienti di Clebsch - Gordan. Si può allora prima esprimere l'elemento di matrice usando le sole variabili orbitali, col che il teorema di Wigner - Eckart impone

$$\alpha_{ij} = a \delta_{ij} + b \left(L_i L_k + L_k L_i - \frac{2}{3}\mathbf{L}^2 \delta_{ij} \right). \quad (8.86)$$

I coefficienti a, b dipendono ora solo dal multipletto considerato, cioè da L, S . Esprimendo ora il tensore (8.86) in termini di quello in (8.85) si trova la relazione tra α, β e a, b . Il risultato è

$$\alpha = a; \quad \beta = b \frac{3(\mathbf{JL}) [(2(\mathbf{JL}) - 1) - 2J(J+1)L(L+1)]}{J(J+1)(2J-1)(2J+3)}, \quad (8.87)$$

dove \mathbf{JL} si ricava dall'identità

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

Il lettore può trovare una dimostrazione della (8.87) negli esercizi.

Nel caso di effetto Stark dello stesso ordine della separazione di struttura fina per determinare la separazione dei livelli occorre diagonalizzare simultaneamente le due perturbazioni, cioè

$$A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} - \frac{1}{2}\mathcal{E}^2 \left[a + 2b \left(L_z^2 - \frac{1}{3}L(L+1) \right) \right],$$

sul multipletto in esame. Un calcolo analogo è stato esposto nel capitolo 3 a proposito dell'idrogeno, il caso di un doppietto di spin è proposto come esercizio.

8.7.2 Interazione di quadrupolo

Per un campo disomogeneo si ha un accoppiamento di quadrupolo come indicato nella (8.72):

$$H_Q = \frac{1}{6}Q_{ij}\partial_i\partial_j V; \quad Q_{ij} = \sum_a e_a (3r_{a,i}r_{a,j} - \mathbf{r}_a^2 \delta_{ij}). \quad (8.88)$$

Per calcolare l'effetto sui livelli energetici dell'Hamiltoniana H_Q occorre calcolare gli elementi di matrice del tensore Q_{ij} sugli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata. Cominciamo col notare che per uno stato con $J = 0, J = 1/2$,

$$\langle n, J = 0 | Q_{ij} | n, J = 0 \rangle = 0 ; \quad \langle n, J = \frac{1}{2} | Q_{ij} | n, J = \frac{1}{2} \rangle = 0 . \quad (8.89)$$

Infatti Q_{ij} si trasforma come un momento angolare 2 e l'elemento di matrice (8.89) è nullo per le regole di selezione sul momento angolare: la somma di un momento angolare 2 (il quadrupolo) e di un momento angolare $J = 0, 1/2$ (lo stato) ha come risultato un momento angolare 2, o $2 \pm 1/2$ che non ha quindi proiezione sul sottospazio degli stati a momento angolare 0 e $1/2$. Quindi solo gli stati con momento angolare $J \geq 1$ possono avere un momento di quadrupolo.

Per $J > 1/2$ si può ottenere una certa semplificazione utilizzando il teorema di Wigner-Eckart. La media del tensore a traccia nulla Q_{ij} deve essere proporzionale, su un multipletto a J fissato, al tensore simmetrico a traccia nulla costruito con \mathbf{J} . Quindi per uno stato $|\psi\rangle = |n, J, J_z\rangle$, n indica i numeri quantici aggiuntivi rispetto a J, J_z ,

$$\langle \psi | Q_{ij} | \psi \rangle = \frac{3Q_J}{2J(2J-1)} \langle \psi | \left(J_i J_j + J_j J_i - \frac{2}{3} \mathbf{J}^2 \delta_{ij} \right) | \psi \rangle . \quad (8.90)$$

La normalizzazione nella (8.90) è stata scelta in modo che Q_J coincida con il valor medio di Q_{zz} sullo stato con il massimo valore di J_z nel multipletto, cioè $J_z = J$, come è immediato verificare. Per brevità la (8.90) sarà scritta nella forma

$$Q_{ij} = \frac{3Q_J}{2J(2J-1)} \left(J_i J_j + J_j J_i - \frac{2}{3} \mathbf{J}^2 \delta_{ij} \right) , \quad (8.91)$$

e Q_J è detto direttamente *momento di quadrupolo* dello stato.

Notiamo che Q_{ij} , al contrario del dipolo, è pari sotto inversione spaziale, quindi la simmetria sotto parità impone che siano nulli elementi di parità diversa, e non impone vincoli per il valor medio su uno stato.

Esempio. Consideriamo un campo esterno a simmetria assiale, chiamiamo z l'asse di simmetria. Poichè deve valere l'equazione di Laplace per Φ e poichè stiamo assumendo simmetria assiale si deve avere

$$\partial_x^2 \Phi = \partial_y^2 \Phi = A ; \quad \partial_z^2 \Phi = -2A .$$

Tutte le altre derivate seconde sono zero perchè non sono invarianti per rotazioni attorno all'asse z .

L'Hamiltoniana di interazione si riduce perciò a

$$H_Q = \frac{1}{6} (Q_{xx} + Q_{yy} - 2Q_{zz}) A = -\frac{1}{2} Q_{zz} A .$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo usato il fatto che Q_{ij} è a traccia nulla. Utilizzando la (8.90) si ha

$$\delta E = \frac{Q_J}{2J(2J-1)} (J(J+1) - 3M^2) , \quad (8.92)$$

dove M è l'autovalore di J_z .

Come è sottinteso dalla notazione il numero Q_J dipende da J , cioè dal momento angolare totale. D'altronde l'operatore Q_{ij} è composto da sole variabili orbitali. Se la separazione di

struttura fine è maggiore dell'energia di interazione di quadrupolo, cosa che senz'altro supponiamo, L, S sono buoni numeri quantici quindi deve essere possibile esprimere Q_J intermini di sole variabili orbitali, ovvero, scrivendo il teorema di Wigner-Eckart per la sola parte orbitale:

$$Q_{ij} = \frac{3Q_L}{2L(2L-1)} \left(L_i L_j + L_j L_i - \frac{2}{3} \mathbf{L}^2 \delta_{ij} \right). \quad (8.93)$$

La (8.93) è intesa come valor medio sulle sole funzioni d'onda orbitali, trascurando le variabili di spin.

La relazione fra i coefficienti dei tensori nelle due espressioni dipende solo dal teorema di Wigner-Eckart, non dal particolare tensore considerato, ed è la stessa di quella già vista per il tensore di polarizzazione

$$\frac{3Q_J}{2J(2J+1)} = \frac{3Q_L}{2L(2L-1)} \cdot d(J, L, S), \quad (8.94)$$

la costante $d(J, L, S)$ è quella che compare¹¹ nella (8.87) (vedi esercizi). In particolare per i doppietti, $S = 1/2$, si ha:

$$Q_J = \begin{cases} Q_L & \text{per } J = L + \frac{1}{2} \\ \frac{(L-1)(2L+3)}{L(2L+1)} Q_L & \text{per } J = L - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (8.95)$$

8.8 Effetto Zeeman

In questo paragrafo vogliamo studiare l'effetto di un campo magnetico sui livelli energetici di un atomo. Cominciamo col richiamare la teoria classica, dovuta a Lorentz. Classicamente ad una riga spettrale di frequenza ω_0 è associata l'oscillazione di un elettrone. L'introduzione di un campo magnetico su un modello di elettrone legato elasticamente porta alle equazioni del moto

$$m \ddot{\mathbf{x}} = -m \omega_0^2 \mathbf{x} + \frac{e}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} \equiv -m \omega_0^2 \mathbf{x} - \frac{|e|}{c} \mathbf{v} \wedge \mathbf{B}. \quad (8.96)$$

Scegliamo il sistema di riferimento in modo che \mathbf{B} sia diretto lungo l'asse z . Il sistema (8.96) descrive due oscillatori perpendicolari al campo, nel piano x, y ed uno parallelo, quello lungo l'asse z . Per capire intuitivamente l'influenza di \mathbf{B} sul moto, ricordiamo che le equazioni del moto in un sistema di riferimento ruotante con velocità angolare uniforme $\boldsymbol{\Omega}$ si scrivono

$$m \dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F} + 2m \mathbf{v} \wedge \boldsymbol{\Omega} + m \boldsymbol{\Omega} \wedge (\mathbf{x} \wedge \boldsymbol{\Omega}), \quad (8.97)$$

il secondo termine nella (8.97) è la forza di Coriolis. Per piccoli campi magnetici quindi un oscillatore in campo magnetico è equivalente ad un oscillatore visto in un sistema di riferimento ruotante con velocità angolare

$$\boldsymbol{\Omega} = -\omega_L \hat{\mathbf{z}}; \quad \omega_L = \frac{|e|B}{2mc}, \quad (8.98)$$

¹¹Queste relazioni, e l'analogia per α_{ij} possono essere formulate in termini dei simboli 6j definiti nelle appendici §10.4.

al primo ordine nella velocità angolare. Questa affermazione ovviamente si estende a qualunque sistema, non solo agli oscillatori ed è nota come *teorema di Larmor*. La velocità angolare ω_L è chiamata *frequenza di Larmor*. Sottolineiamo che la rotazione è risultata oraria perchè la carica dell'elettrone è negativa.

Un moto circolare antiorario (+) o orario (-) è descritto nel piano x, y dai vettori posizione

$$\mathbf{x}_+ = A(\cos \omega_0 t, \sin \omega_0 t); \quad \mathbf{x}_- = A(\cos \omega_0 t, -\sin \omega_0 t), \quad (8.99)$$

quindi un'oscillazione lineare, ad esempio quella lungo l'asse x può sempre essere vista come la sovrapposizione di due moti circolari:

$$A(\cos \omega_0 t, 0) = \frac{1}{2}(\mathbf{x}_+ + \mathbf{x}_-).$$

Se passiamo ad un sistema di coordinate rotante con velocità angolare ω_L in senso orario è chiaro che il moto antiorario, rispetto all'asse fissato da \mathbf{B} , ha una velocità angolare di $\omega_0 + \omega_L$ mentre quello orario ha una velocità angolare di $\omega_0 - \omega_L$. Quindi l'effetto del campo è quello di separare i tre modi di vibrazione in tre frequenze distinte: $\omega_0, \omega_0 \pm \omega_L$. Classicamente ogni riga spettrale in campo magnetico dovrebbe quindi separarsi in tre componenti, la separazione fra le righe è fissata da $\omega_L = |e|B/2mc$.

Si ha un'altra conseguenza importante. Classicamente l'intensità dell'emissione di luce è proporzionale al quadrato dell'accelerazione della carica nella direzione trasversa a quella di osservazione. In un oscillatore l'accelerazione è proporzionale al dipolo del sistema: $e\mathbf{a} = \ddot{\mathbf{d}} = -\omega^2 \mathbf{d}$.

Quindi osservando la luce lungo l'asse z il dipolo oscillante lungo quest'asse non contribuisce all'emissione e si osservano solo due righe, a frequenze $\omega_0 \pm \omega_L$, con polarizzazioni circolari, essendo il dipolo sul piano xy rotante. Per l'esattezza il dipolo antiorario ha frequenza $\omega_0 + \omega_L$, quello orario $\omega_0 - \omega_L$, quindi la luce con polarizzazione sinistra (+) ha frequenza più alta.

Viceversa osservando lo spettro in direzione ortogonale al campo, in direzione x diciamo, si vedono solo gli effetti delle componenti del dipolo lungo z e y , quindi una riga con luce polarizzata linearmente lungo z a frequenza ω_0 e due linee a frequenze $\omega_0 \pm \omega_L$ polarizzate linearmente lungo y , dovute alle componenti di Fourier dei due moti nel piano. In direzione generica, come il lettore può facilmente verificare, si osserva una linea con polarizzazione rettilinea lungo l'asse z e due linee con polarizzazione ellittica a frequenza $\omega_0 \pm \omega_L$. La fenomenologia descritta finora prende il nome di *effetto Zeeman normale*.

In meccanica quantistica l'effetto di un campo magnetico è di aggiungere all'Hamiltoniana imperturbata il termine

$$H_B = -\frac{e}{2mc}(\ell + g\mathbf{s}) \cdot \mathbf{B}. \quad (8.100)$$

g è il fattore giromagnetico dell'elettrone, assumiamo direttamente $g = 2$ per semplicità. Chiamando z la direzione del campo magnetico e misurando i momenti angolari in unità di \hbar , $\ell = \hbar L$ etc., la (8.100) si scrive:

$$\frac{|e|B\hbar}{2mc} (L_z + 2S_z) \equiv \hbar \omega_L (L_z + 2S_z). \quad (8.101)$$

Vediamo quindi che ricompare la frequenza di Larmor che può anche essere scritta in termini del magnetone di Bohr:

$$\hbar \omega_L = |\mu_B|B. \quad (8.102)$$

La (8.101) vale per un qualunque numero di elettroni, perchè ovviamente il campo \mathbf{B} agisce su tutti gli elettroni del sistema: \mathbf{L}, \mathbf{S} rappresentano l'operatore momento angolare totale e l'operatore di spin totale del sistema.

In generale \mathbf{L} e \mathbf{S} non sono separatamente conservati, come abbiamo visto, a causa delle interazioni $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, e questo implica che gli effetti del campo magnetico dipendono in qualche modo dalla struttura fine del sistema. Per capire le energie in gioco notiamo che

$$|\mu_B| \simeq 5.788381749 \cdot 10^{-5} \text{ eV T}^{-1} \sim 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ eV T}^{-1}. \quad (8.103)$$

Il Tesla, (T), cioè 10^4 gauss in unità CGS, è l'unità di misura del campo magnetico. L'ordine di grandezza della struttura fina è $\alpha^2 a.u. \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ eV}$, quindi per piccoli campi, molto più piccoli di un Tesla, la separazione di struttura fine non è trascurabile mentre per campi grandi possiamo trascurarla, il discriminante è fornito dal rapporto fra la frequenza di Larmor ω_L e la separazione di struttura fine ω_{FS} . Talvolta per campi piccoli, $\omega_L \ll \omega_{FS}$ si usa il nome di *effetto Zeeman*, mentre per campi intermedi, $\omega_L \sim \omega_{FS}$, o grandi, $\omega_L \gg \omega_{FS}$ si parla di *effetto Paschen-Back*.

Cominciamo dal caso semplice in cui non c'è lo spin, cioè consideriamo stati con $S = 0$. Questo naturalmente non è il caso dell'idrogeno o dello spettro dei metalli alcalini, ma illustra bene la connessione fra caso classico e quantistico. Fra l'altro in questo caso si deve riottenere proprio il limite di grandi campi magnetici, in cui si trascura la struttura fine e quindi lo spin.

Per capire bene quanto segue occorre ricordare le regole di selezione per l'emissione di dipolo, vedi cap.4. Le righe spettrali più intense in uno spettro sono quelle dovute a transizioni di dipolo elettrico, esattamente come nel caso classico:

$$\langle f | \mathbf{d} | i \rangle; \quad \text{transizione } i \rightarrow f. \quad (8.104)$$

Se consideriamo l'asse z come asse di quantizzazione del momento angolare possiamo scrivere le tre componenti indipendenti del dipolo nella forma

$$d_z; \quad d_+ = d_x + id_y; \quad d_- = d_x - id_y; \quad (8.105)$$

esattamente come si fa per il momento angolare. \mathbf{d} si comporta come un vettore per rotazioni spaziali quindi le regole di selezione per \mathbf{L} nella (8.104) sono $\Delta L = 0, \pm 1$, la transizione $\Delta L = 0$ è proibita nel caso di un singolo elettrone per ragioni di parità, lo stato ha parità $(-1)^L$ solo nel caso di un singolo elettrone. La transizione $0 \rightarrow 0$ è proibita. Per quanto riguarda le singole componenti, *in emissione*:

$$d_z \quad \text{luce polarizzata rettilineamente lungo } z \quad (8.106a)$$

$$d_- \quad \text{luce polarizzata circolarmente +} \quad (8.106b)$$

$$d_+ \quad \text{luce polarizzata circolarmente -} \quad (8.106c)$$

Le regole precedenti sono semplici da capire: un fotone polarizzato circolarmente sinistro emesso lungo l'asse z ha un'unità di momento angolare $+\hbar$ lungo l'asse z , questa è "portata via" all'atomo attraverso un elemento di matrice d_- che abbassa di 1 la componente L_z del sistema atomico. In assorbimento i ruoli di d_+, d_- nelle (8.106b),(8.106c) si invertono.

In assenza di spin l'Hamiltoniana (8.101) è immediatamente diagonalizzabile

$$H_B = \hbar \omega_L L_z, \quad (8.107)$$

quindi si ha una serie di livelli *equispaziati*, l'intervallo di energia fra due livelli consecutivi è $\hbar\omega_L$, ed il numero di livelli $2L + 1$, il numero di possibili valori di L_z . Notiamo che la separazione è simmetrica attorno al livello imperturbato originario, che corrisponde a $L_z = 0$.

Consideriamo ora una transizione fra due livelli atomici, i, f . Sia $\hbar\omega_0 = E_i - E_f$ la frequenza della riga associata alla transizione in assenza di campo magnetico. Se il livello i ha spin 0, anche il livello f ha spin 0 perchè le transizioni di dipolo elettrico non influenzano lo spin. Quindi la separazione in campo magnetico nei due livelli è la stessa, data sempre dall'espressione (8.107). Se riportiamo accanto lo schema dei due livelli, facendo coincidere il baricentro con $L_z = 0$, abbiamo la figura 8.5, fatta nel caso $L_i = 2, L_f = 1$. Le transizioni possono avvenire, in virtù delle regole di selezione su \mathbf{d} , solo fra livelli adiacenti, cioè con lo stesso L_z , o fra livelli che differiscono di un posto.

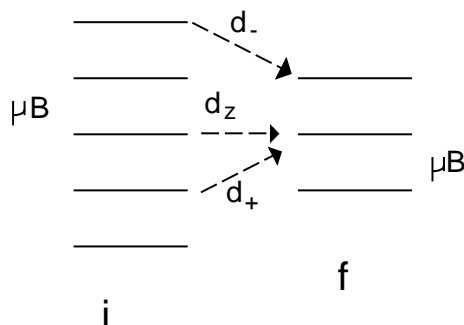


Figura 8.5: Effetto Zeeman normale.

Come si vede bene dalla figura le transizioni possibili avvengono nel modo seguente

$\Delta L_z = 0$	operatore: $d_z \rightarrow$ pol. rettilinea	freq. $\hbar\omega = E_i - E_f \equiv \hbar\omega_0$
$\Delta L_z = +1$	operatore: $d_+ \rightarrow$ pol. -	freq. $\hbar\omega = \hbar(\omega_0 - \omega_L)$
$\Delta L_z = +1$	operatore: $d_- \rightarrow$ pol. +	freq. $\hbar\omega = \hbar(\omega_0 + \omega_L)$

Questa è esattamente la situazione classica: si ha una separazione in tre righe e la frequenza di separazione è proprio la frequenza di Larmor. Le proprietà di polarizzazione dei fotoni sono in accordo con le aspettative classiche.

Supponiamo ora che i due stati abbiano spin ma il campo magnetico sia molto grande, in modo da poter trascurare la struttura fine, siamo nel caso limite dell'effetto Paschen-Back. I livelli iniziali hanno una generazione $(2L + 1)(2S + 1)$, e sono degeneri appunto perchè trascuriamo la struttura fine. In questo caso possiamo prendere come base di stati $|L, L_z, S, S_z\rangle$ che naturalmente è una base completa nel sottospazio dell'Hamiltoniana relativo al livello considerato: mancando l'interazione LS , L_z ed S_z continuano ad essere buoni numeri quantici. L'Hamiltoniana (8.107) è di nuovo diagonale in questa base con autovalori:

$$\hbar\omega_L (L_z + 2S_z) \quad (8.108)$$

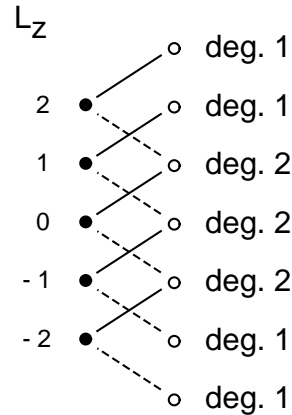
Questo spettro è praticamente identico a quello di prima: livelli equispaziati di $\hbar\omega_L$. $L_z + 2S_z$

varia fra $-(L + 2S)$ e $(L + 2S)$ per un totale di

$$\# \text{livelli} = 2(L + 2S) + 1 \quad (L \neq 0); \quad \# \text{livelli} = 2S + 1 \quad (L = 0). \quad (8.109)$$

Il baricentro dello spettro è ancora l'energia imperturbata E_0 perchè $\sum L_z = 0 = \sum S_z$. Ad esempio per $L = 0, S = 1/2$ i due livelli sono $\hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_L$, il centro è zero ma nessuno dei due livelli coincide col centro.

Per $L > 0$, poichè L_z può variare di una unità e $2S_z$ è intero, i livelli sono distanziati fra loro sempre della stessa quantità, $\hbar\omega_L$: qui è essenziale l'uguaglianza $g = 2$, naturalmente. La cosa che cambia rispetto al caso $S = 0$ è semplicemente il numero e la molteplicità dei singoli livelli. Gli autovalori (8.108) vanno da $-L - 2S$ a $L + 2S$, distanziati di uno. La molteplicità è data da quanti modi si può fare un numero in questo intervallo sommando L_z ed S_z . Per contare la degenerazione si può ad esempio partire da un dato L_z ed aggiungere o sottrarre $2S_z$ per i vari S_z e contare in quanti modi si arriva ad un dato numero. La situazione è semplificata nella figura accanto per $L = 2, S = 1/2$.



Se invece $L = 0$ si hanno $2S + 1$ livelli, con separazione di $2\hbar\omega_L$.

In una transizione di dipolo elettrico lo spin non cambia e si hanno tre righe spettrali, legate alla regola di selezione $\Delta L_z = 0, \pm 1$, quindi nel caso limite di un forte campo magnetico si ha l'effetto Zeeman normale, anche in presenza di spin.

Passiamo ora al caso di campi piccoli rispetto alla struttura fine, cioè $\hbar\omega_L \ll E_{FS}$. Innanzitutto quanto visto finora ci dice che per campi piccoli ma ancora grandi rispetto alla struttura iperfina, che ricordiamo è dell'ordine di $10^{-3} E_{FS}$, possiamo trascurare gli effetti del nucleo. Questa situazione quindi è quella tipica per campi fra 1 Tesla, che corrispondono ad un'energia magnetica di circa $5.8 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ e $10^{-3} T \sim 10 \text{ gauss}$ regime in cui eventualmente possono intervenire effetti legati al nucleo atomico.

Supponiamo per fissare le idee $L \geq S$. Sappiamo allora che un dato livello si separa in virtù dell'interazione spin orbita in $2S + 1$ livelli con J variabile da $L - S$ a $L + S$.

Supponendo come già detto $\hbar\omega_L \ll E_{FS}$ possiamo applicare la teoria delle perturbazioni degenerata ad ogni livello di struttura fine, questo significa appunto trascurare termini dell'ordine $\mu_B B / E_{FS} \ll 1$. chiamando α l'insieme dei numeri quantici che individuano il livello, una base per i $2J + 1$ stati in questione è naturalmente $|\alpha, J, J_z\rangle$. L'Hamiltoniana

$$H_B = \hbar\omega_L(L_z + 2S_z) \quad (8.110)$$

è invariante per rotazioni attorno all'asse z , quindi commuta con J_z ed è diagonale in questa base. Si tratta quindi di calcolare gli elementi di matrice diagonali $\langle \alpha, J, J_z | L_z | \alpha, J, J_z \rangle$ e gli analoghi per S_z .

Il teorema di Wigner-Eckart ci assicura che all'interno di un singolo multipletto tutti i vettori hanno elementi di matrice proporzionali, quindi in particolare sono proporzionali a \mathbf{J} .

Gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana H_B hanno perciò la forma

$$\boxed{H_B = \hbar\omega_L g_J J_z} . \quad (8.111)$$

Il fattore g_J viene chiamato *fattore di Landé*.

Il calcolo di g_J è una semplice applicazione del teorema di Wigner-Eckart: all'interno del multipletto gli elementi di matrici di qualunque vettore sono proporzionali agli elementi di matrice di \mathbf{J} , quindi come matrici $(2J+1) \times (2J+1)$, cioè *solo all'interno di questo multipletto*:

$$\mathbf{L} = c\mathbf{J} ; \quad \Rightarrow \quad c\mathbf{J}^2 = (\mathbf{L} \cdot \mathbf{J}) . \quad (8.112)$$

Usando $\mathbf{J} - \mathbf{L} = \mathbf{S}$ e $\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - 2\mathbf{J} \cdot \mathbf{L} = \mathbf{S}^2$ si ha

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{L} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) = \frac{1}{2} [J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)] , \quad (8.113)$$

ed infine dalla (8.112), per gli elementi di matrice:

$$\mathbf{L} = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} \mathbf{J} ; \quad \mathbf{S} = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \mathbf{J} .$$

Per gli elementi di matrice di \mathbf{S} basta scambiare il ruolo di \mathbf{L} e \mathbf{S} . Dalle formule precedenti otteniamo, per gli elementi diagonali di H_B :

$$\begin{aligned} & \hbar\omega_L J_z \left[\frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} + 2 \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right] \\ & = \hbar\omega_L J_z \left[1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right] . \end{aligned}$$

Quindi il fattore di Landé vale

$$\boxed{g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}} . \quad (8.114)$$

Se il fattore giromagnetico dell'elettrone non è 2, dalla (??) si ha:

$$g_J = 1 + (1 + (g-2)) \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} . \quad (8.115)$$

Per $g_J = 1$ la separazione dei livelli energetici indicata nella (8.111) è quella classica. Vediamo che per $S = 0$, ad esempio, $g_J = 1$, la cosa è consistente con quanto aspettato perché in questo caso non c'è separazione di struttura fine.

Per $g_J \neq 1$ i livelli continuano ad essere equispaziati ma con intervallo $\hbar\omega_L g_J$. Già questo è in contrasto con una interpretazione "semiclassica" dell'effetto, in cui per il teorema di Larmor, cioè il ragionamento fatto all'inizio del paragrafo, dovremmo avere delle separazioni $\hbar\omega_L$.

L'effetto più evidente comunque si ha sul numero di righe: nella transizione fra due livelli in generale il fattore g_J cambia, quindi la spaziatura fra i due livelli è differente e con riferimento alla situazione riportata in figura 8.5 la frequenza dipende da quale particolare sottolivello

si considera. Prendiamo ad esempio una transizione da uno stato con un momento J^i ad uno stato con momento $J^f < J_i$. Le transizioni indotte da d_z , con $\Delta J_z = 0$ hanno frequenza:

$$\hbar\omega = (E_i - E_f) + \hbar\omega_L (g_i J_z^i - g_f J_z^f) = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_L J_z^i (g_i - g_f), \quad (8.116)$$

che dipende da J_z . Allo stesso modo una transizione indotta da d_- , che, ricordiamo è quella che dà luogo alla luce polarizzata sinistra, comporta $J_z^i = J_z^f + 1$ e quindi ha frequenza

$$\hbar\omega = (E_i - E_f) + \hbar\omega_L (g_i J_z^i - g_f J_z^f) = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_L [J_z^f (g_i - g_f) + g_i]. \quad (8.117)$$

Anche qui si hanno frequenze diverse al variare del sottolivello Zeeman. In conclusione si hanno più di tre righe, l'effetto Zeeman viene detto *effetto Zeeman anomalo*. Notiamo che in realtà l'effetto Zeeman anomalo è la norma, in pratica a campi magnetici ragionevoli l'unico caso in cui si ha effetto Zeeman normale è il caso in cui $S = 0$ o in generale i fattori di Landé dei due livelli sono uguali.

È facile convincersi che per una transizione $i \rightarrow f$ in emissione, con $J_i > J_f$ gli spostamenti in frequenza, il numero di righe e la polarizzazione sono dati da

$$\begin{array}{lll} d_z & \hbar\omega_L (J_z(g_i - g_f)) & \# \text{ righe: } (2J_f + 1) \\ d_- & \hbar\omega_L (J_z(g_i - g_f) + g_i) & \# \text{ righe: } (2J_f + 1) \quad [J_z \leq J_f - 1 \quad \# = 2J_f] \\ d_+ & \hbar\omega_L (J_z(g_i - g_f) - g_i) & \# \text{ righe: } (2J_f + 1) \quad [J_z \geq -J_f + 1 \quad \# = 2J_f] \end{array} \quad (8.118)$$

Dove J_z varia da $-J_f \leq J_z \leq J_f$. L'ultima colonna si riferisce al caso in cui $J_i = J_f$. Lasciamo al lettore l'esercizio di scrivere l'analogia tabella nel caso in cui lo stato iniziale abbia momento angolare più piccolo.

Come esempio concreto consideriamo la riga gialla del sodio. Il sodio è un metallo alcalino con un elettrone periferico in uno stato $3s$, per usare la terminologia vista nell'atomo di idrogeno. La riga gialla in assorbimento corrisponde alla transizione $3s \rightarrow 3p$, in emissione ovviamente alla transizione $3p \rightarrow 3s$. Gli altri elettroni fanno da spettatori e costituiscono un insieme chiuso con $L = 0, S = 0$, quindi i numeri quantici dell'atomo dipendono solo dall'elettrone periferico.

Lo stato $3p$ ha $L = 1$ e $S = 1/2$ quindi ha una struttura fine, con due livelli a $J = 1/2$ e $J = 3/2$. In effetti la riga gialla è costituita da due righe distinte con lunghezze d'onda

$$3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2} : 5895.924 \text{ \AA}; \quad 3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2} : 5889.950 \text{ \AA}. \quad (8.119)$$

La prima riga ha lunghezza d'onda più grande (frequenza più piccola) in accordo col fatto già rilevato che il coefficiente A nell'hamiltoniana di struttura fine $A\ell \cdot s$ è positivo per il caso di singolo elettrone (come nell'idrogeno). Si stima immediatamente che la separazione di struttura fine rispetto alla frequenza di riga è

$$\Delta E/E \sim \Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-3}.$$

Come valore dell'energia, dalla (8.119) si ha

$$E_{3/2} - E_{1/2} \simeq 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ eV}, \quad (8.120)$$

in perfetto accordo con quanto aspettato per una tipica interazione LS . Dalla (8.103) discende che per campi fino a qualche centinaio di gauss siamo in regime di campo debole.

I fattori di Landé dei vari livelli si ricavano dalla (8.114):

$$g(3s_{1/2}) = 2; \quad g(3p_{1/2}) = \frac{2}{3}; \quad g(3p_{3/2}) = \frac{4}{3};$$

e danno luogo, v.(8.111) agli spostamenti di energia:

$$\delta E(3s_{1/2}) = \pm \hbar \omega_L; \quad \delta E(3p_{1/2}) = \pm \frac{1}{3} \hbar \omega_L; \quad \delta E(3p_{3/2}) = (\pm \frac{2}{3}, 2) \hbar \omega_L. \quad (8.121)$$

Uno schema delle transizioni è riportato in figura 8.7.

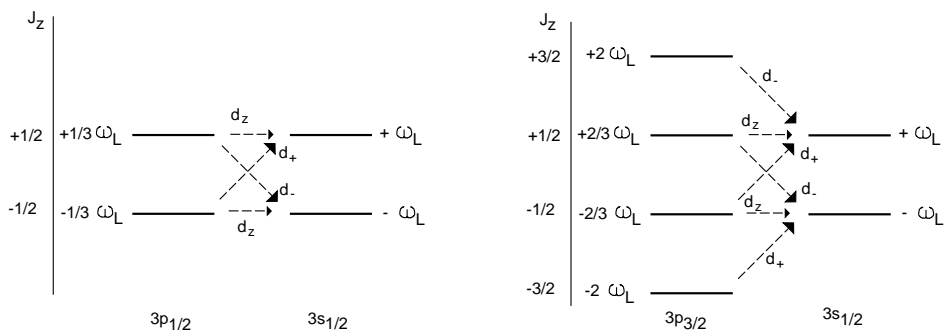


Figura 8.6: Effetto Zeeman anomalo per il sodio.

Dalla figura si ricavano direttamente gli spostamenti in frequenza

$$\begin{aligned} 3p_{1/2} \rightarrow 3s_{1/2} \quad d_z &: \left(\frac{2}{3}, -\frac{2}{3}\right) \hbar \omega_L & d_- &: \frac{4}{3} \hbar \omega_L & d_+ &: -\frac{4}{3} \hbar \omega_L \\ 3p_{3/2} \rightarrow 3s_{1/2} \quad d_z &: \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}\right) \hbar \omega_L & d_- &: \left(\frac{5}{3}, 1\right) \hbar \omega_L & d_+ &: -\left(\frac{5}{3}, 1\right) \hbar \omega_L \end{aligned}$$

in accordo con la (8.118). La prima riga si divide in 4 righe e la seconda in 6.

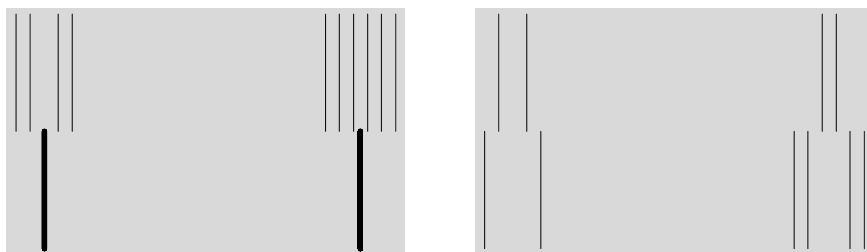


Figura 8.7: Effetto Zeeman anomalo per il sodio. Separazione del doppietto (primo grafico) e distinzione delle righe per polarizzazione, le superiori corrispondono a transizioni indotte da d_z , le inferiori indotte da d_{\pm} .

Complementi

8.A H_2^+

Come l'atomo di idrogeno rappresenta il sistema atomico più semplice, lo ione H_2^+ rappresenta l'esempio più semplice di legame molecolare, uno stato legato di due protoni e un elettrone. Faremo qui un breve cenno sulla natura di tale legame, che essendo pur sempre causato dalle interazioni elettrostatiche Coulombiane, esibisce delle caratteristiche piuttosto diverse dal legame atomico che abbiamo esaminato in questo capitolo.

Trascurando il moto del centro di massa l'Hamiltoniana di H_2^+ è data da

$$H = \frac{\mathbf{p}_R^2}{2\mu} + \frac{e^2}{R} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}, \quad (8.122)$$

dove \mathbf{R} è la posizione relativa tra i due protoni, \mathbf{p}_R l'impulso relativo, \mathbf{p} l'impulso dell'elettrone. Si tratta di un problema di tre corpi; non ci si aspetta di poter risolvere il problema esattamente o analiticamente.

La massa del protone è circa 2000 volte quella dell'elettrone. Quindi meccanicamente una molecola H_2^+ è uno stato legato di due protoni, circondato da una nuvola elettronica. Osserviamo che in assenza dell'elettrone, tuttavia, il resto del sistema consiste di due protoni che si respingono per la forza Coulombiana, senza possibilità di formare uno stato legato. La distribuzione elettronica causa un debole legame molecolare.

Poiché la massa del protone è enorme rispetto alla massa dell'elettrone, la frequenza del moto dell'elettrone è molto più grande rispetto alla frequenza caratteristica del moto tra i due protoni: quest'ultimo moto allora può essere trattato adiabaticamente rispetto al moto dell'elettrone (approssimazione di Born-Oppenheimer). Consideriamo quindi la quantizzazione del moto elettronico a R fisso, per cominciare. A $R \gg r_B$, dove $r_B = \frac{\hbar^2}{m e^2}$ è il raggio di Bohr, il sistema è essenzialmente una sorta di doppia buca, l'elettrone si muove in due buche di potenziale coulombiano, molto distanti fra loro. In prima approssimazione l'elettrone è nello stato fondamentale dell'atomo formato con uno dei protoni. Visto che l'elettrone può stare o vicino al protone 1 o al protone 2, lo stato fondamentale è doppiamente degenere. Consideriamo lo stato in cui l'elettrone è legato al protone 1. Nell'Hamiltoniana ridotta, trascurando il termine cinetico dei nuclei,

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_2}, \quad (8.123)$$

gli ultimi due termini dovuti al secondo protone possono essere considerati come una perturbazione. Per $R \gg r_B$ possiamo approssimare

$$\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_2} = \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}|} = -\frac{e^2}{R} \sum_{\ell=1}^{\infty} \left(\frac{r_1}{R}\right)^\ell P_\ell(\cos\theta), \quad (8.124)$$

dove $\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{R} = r_1 R \cos\theta$. Al primo ordine in $\frac{1}{R}$ si ha allora

$$H' = -\frac{e^2}{R^2} r_1 \cos\theta = -\frac{e^2}{R^2} z \quad (8.125)$$

e il problema si riduce alla polarizzabilità dell'atomo di idrogeno in un campo elettrico esterno, $\mathcal{E} = \frac{e}{R^2}$. Questo problema è stato studiato nel Capitolo sulla Teoria delle perturbazioni, nelle sezioni 3.3, 3.C. La correzione al primo ordine si annulla ovviamente: il risultato al secondo ordine è

$$\Delta E = \sum_{n,\ell,m} \frac{|\langle n \ell m | z | 1 0 0 \rangle|^2}{E_{100} - E_{n \ell m}} = -\frac{9}{4} \frac{e^4}{R^4}. \quad (8.126)$$

In realtà, questa analisi, perturbativa in $\frac{r_B}{R}$ non cattura un effetto non perturbativo importante: l'effetto tunnel per cui l'elettrone "salta" da un protone all'altro. Il problema è analogo a quello che si presenta nel problema di una doppia buca unidimensionale, che è stato trattato nella Sezione 6.9. Lo stato fondamentale, doppiamente degenere, si divide in due livelli vicini, con uno scarto proporzionale all'ampiezza di tunnelling

$$\Delta E = c e^{-\frac{1}{\hbar} \int dr \sqrt{2m(V-E)}} = c e^{-R/r_B}, \quad c = 1.47 \frac{R e^2}{r_B^2}, \quad (8.127)$$

(per il calcolo della costante c , vedi [?], §81). Lo stato fondamentale corrisponde alla combinazione simmetrica

$$\psi_0 \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_0(\mathbf{r}_1) + \psi_0(\mathbf{r}_2)). \quad (8.128)$$

L'energia dello stato fondamentale risulta quindi

$$E_0 = -\frac{e^2}{2r_B} - \frac{9}{4} \frac{e^4}{R^4} - \frac{c}{2} e^{-R/r_B}. \quad (8.129)$$

Sia l'effetto perturbativo (polarizzazione della nuvola elettronica) sia quello non perturbativo (effetto tunnel) sono attrattivi, e tendono a diminuire il valore di R .

Osserviamo che, a tutti gli ordini perturbativi in H' , la doppia degenerazione dei livelli rimane esatta; soltanto gli effetti non-perturbativi (effetto tunnel) la eliminano. In altre parole, anche se a grande R il termine a potenza in $\frac{1}{R}$ è certamente dominante rispetto al termine esponenziale, quest'ultimo dà il contributo dominante nella differenza tra le energie dello stato fondamentale e del primo stato eccitato.

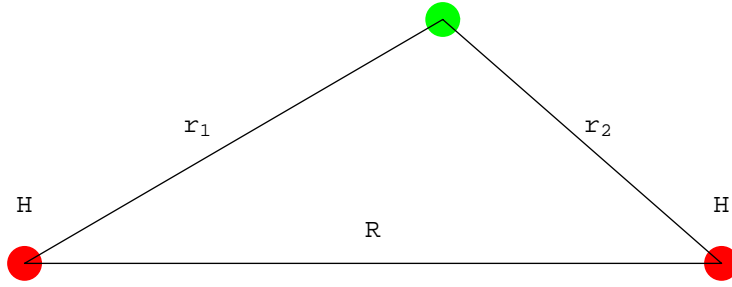
Per comprendere l'aspetto qualitativo dello stato fondamentale di H_2^+ , tuttavia, è necessario studiare il regime di $R \sim r_B$ dove le approssimazioni considerate sopra non sono più adeguate. La debolezza del legame molecolare, suggerisce che una funzione d'onda del tipo Eq. (8.128) non è molto lontana dalla funzione d'onda reale. Come semplice Ansatz variazionale, possiamo considerare una forma

$$\Psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2, \quad (8.130)$$

$$\psi_1(\mathbf{r}) = \psi_{100}(r_1); \quad \psi_2(\mathbf{r}) = \psi_{100}(r_2); \quad (8.131)$$

dove R , c_1 e c_2 sono parametri variazionali, e dove $\psi_{100}(r_1)$ è lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno (attorno al protone 1), e analogamente $\psi_{100}(r_2)$. La soluzione del problema agli autovalori con la funzione di prova di forma Eq. (8.130) richiede qualche cura per il fatto che le funzioni $\psi_{100}(r_1)$ e $\psi_{100}(r_2)$ non sono ortogonali. Infatti a fisso R l'equazione da risolvere si riduce all'equazione agli autovalori di

$$H \Psi = E \Psi, \quad (8.132)$$

Figura 8.8: Coordinate ellittiche per H_2^+ .

cioè

$$(H_{11} - E S_{11}) c_1 + (H_{12} - E S_{12}) c_2 = 0, \quad (8.133)$$

$$(H_{21} - E S_{21}) c_1 + (H_{22} - E S_{22}) c_2 = 0, \quad (8.134)$$

dove $S_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$; $H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$, che determina $c_{1,2}$ a parte la normalizzazione, e E come funzione di R . Con la scelta delle variabili indipendenti (r_1, r_2, ϕ) – vedi Fig. 8.8 – $\mathbf{R}_1 = (0, 0, R/2)$, $\mathbf{R}_2 = (0, 0, -R/2)$,

$$r_1 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_1| = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - R/2)^2}, \quad (8.135)$$

$$r_2 = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_2| = \sqrt{x^2 + y^2 + (z + R/2)^2}, \quad (8.136)$$

$$\tan \phi = \frac{y}{x}, \quad (8.137)$$

$$d^3r = \frac{1}{R} dr_1 r_1 dr_2 r_2 d\phi, \quad |R - r_1| \leq r_2 \leq R + r_1, \quad 0 < r_1 < \infty, \quad (8.138)$$

il calcolo dei vari integrali che appaiono in H_{ij} e S_{ij} risulta elementare. Per esempio, “l’integrale di scambio” $S \equiv S_{12} = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle$ dà (ponendo $r_B = 1$)

$$S_{12} = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right). \quad (8.139)$$

Gli autostati (ortonormali) di H sono combinazioni simmetriche o antisimmetriche,

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}} (|\psi_1\rangle \pm |\psi_2\rangle), \quad (8.140)$$

con autovalori corrispondenti, in unità atomiche:

$$E_{\pm}(R) = \frac{1}{2} \left[-1 + \frac{2}{R} \mp \frac{2e^{-R}(1+R) \pm \frac{2}{R}\{1 - e^{-2R}(1+R)\}}{1 \pm e^{-R}(1+R+R^2/3)} \right]. \quad (8.141)$$

Soltanto nello stato simmetrico (ψ_+) i due protoni si attraggono e uno stato legato si forma, con $R \sim 2r_B$. Per $R \rightarrow \infty$ l’energia tende a quella di un atomo di idrogeno naturalmente. Nello stato antisimmetrico (ψ_-) i protoni si respingono e nessun legame è possibile, vedi fig.8.9.

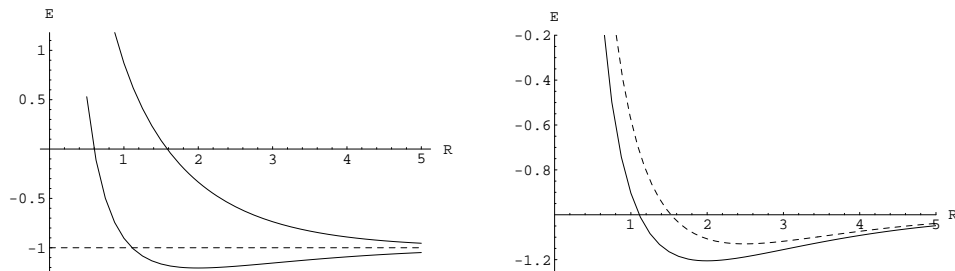


Figura 8.9: Energie (in Rydberg) per lo stato fondamentale e il primo eccitato per la molecola di H_2^+ . Nella seconda figura il calcolo variazionale per lo stato fondamentale (linea continua) è riportato assieme all'espressione approssimata 8.141 (linea tratteggiata).

L'energia $E_+(R)$ viene successivamente trattata come potenziale per il moto relativo tra i due protoni,

$$V(R) = E_+(R) = E_{min} + \frac{1}{2}\Omega^2 (R - R_{min})^2 + \dots, \quad (8.142)$$

che introduce, dopo la quantizzazione, dei livelli vibrazionali. In una molecola più generale, l'attrazione dovuta alle interazioni elettroniche dà luogo alle posizioni dei nuclei atomici come una struttura solida tridimensionale. Per es., la molecola $N H_3$ ha la nota struttura di una piramide con una base data da un triangolo regolare formato dai tre atomi di H . La quantizzazione delle oscillazioni attorno a tale posizione di equilibrio dei nuclei dà luogo a un complicato spettro vibrazionale. Infine, vanno considerati i gradi di libertà rotazionale (nel caso sopra, dell'asse protone-protone), come corpo rigido, con conseguenti livelli rotazionali. Vedi [Davydov, Landau3], per es., per una discussione dei livelli molecolari.

Quantitativamente l'approssimazione Eq. (8.130) risulta non di grandissima precisione. Il calcolo più preciso richiede un approccio variazionale. Le differenze fra i risultati sono riportate in fig.8.9. Il lettore può consultare per i dettagli del calcolo il notebook: H2piu.nb.

8.B Approssimazione di Thomas - Fermi

Un'approssimazione per certi versi più semplice di quella di Hartree, e di grande valore metodologico, è quella semiclassica, introdotta indipendentemente da Thomas[Thomas] e Fermi[Fermi].

L'idea di base è che per grandi Z il numero di elettroni è elevato e quindi può essere ragionevole affrontare il problema con metodologie statistiche: ogni elettrone sentirà un potenziale "medio" determinato in modo autocompatibile, come nel modello di Hartree.

Un gas di Fermi degenere è un insieme di fermioni (liberi) nello stato di minima energia. Se pensiamo ad una trattazione semiclassica dobbiamo immaginare una situazione in cui la lunghezza d'onda λ associata alle particella è piccola, quindi gli impulsi di de Broglie grandi, e, in questa situazione, possiamo pensare al campo medio in cui si muovono gli elettroni come una funzione praticamente costante su zone grandi rispetto a λ . In effetti la condizione di

semiclassicità

$$\frac{m\hbar F}{p^3} \ll 1, \quad (8.143)$$

impone proprio che la variazione spaziale del potenziale (cioè la forza F) sia piccola. In ognuna di queste zone, di volume piccolo dV attorno al punto \mathbf{r} , possiamo trattare gli elettroni come liberi ma soggetti ad un potenziale costante $\Phi(\mathbf{r})$, Φ è il potenziale elettrostatico. Nello stato di minima energia gli elettroni saranno distribuiti secondo il principio di Pauli, in celle distinte dello spazio delle fasi, caratterizzate da impulsi via via crescenti, fino ad un massimo, p_F , l'impulso di Fermi. Sia n è la densità numerica degli elettroni, il numero di elettroni in un volume dV , ρdV , è uguale al (doppio del) numero¹² di celle dello spazio delle fasi:

$$\rho dV = dV \cdot 2 \int_{|\mathbf{p}| < p_F} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = dV \frac{8\pi}{8\pi^3 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = dV \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3},$$

quindi

$$\rho = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (8.144)$$

L'energia, classica per elettroni attorno al punto \mathbf{r} vale $\mathbf{p}^2/2m - |e|\Phi(\mathbf{r})$ e, per quanto detto, la *massima energia* possibile è

$$\frac{p_F^2}{2m} - |e|\Phi(\mathbf{r}) = -|e|\Phi_0(\mathbf{r}).$$

Φ_0 deve essere costante, altrimenti si avrebbe un flusso di elettroni dalla zona di massima energia più grande a quella di energia più piccola che farebbe diminuire l'energia totale, ma siccome supponiamo di descrivere lo stato di minima energia questo non può accadere. $e\Phi_0$ è quello che in meccanica statistica gioca il ruolo di potenziale chimico, il fatto che sia costante è in accordo con i principi generali dell'equilibrio statistico.

Si ha quindi la relazione

$$\frac{p_F^2}{2m} = |e|(\Phi(\mathbf{r}) - \Phi_0). \quad (8.145)$$

Per stati legati deve essere $\Phi_0 \geq 0$, in modo che l'energia totale sia negativa. La relazione (8.144) ci dice che nei punti in cui $\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_0$ la densità elettronica si annulla, si ha cioè il confine (semiclassico) dell'atomo. Ora al di fuori di una densità sferica di carica, con carica totale nulla, come un atomo neutro, il potenziale $\Phi(\mathbf{r})$ è nullo (con la scelta usuale di porre a 0 il potenziale all'infinito), ma la (8.145) impone $\Phi(\mathbf{r}) \geq \Phi_0$. Siccome Φ_0 non può essere negativo, considerando il limite per $r \rightarrow \infty$ segue $\Phi_0 = 0$. La situazione sarebbe diversa per degli ioni, ma nel seguito ci limiteremo al solo caso di atomi neutri.

Le relazioni (8.144), (8.145) danno una relazione fra ρ e Φ , infatti eliminando p_F si ottiene:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3} = |e|\Phi. \quad (8.146)$$

Il potenziale Φ è generato dal nucleo (puntiforme) e dalla distribuzione di carica elettronica $-|e|\rho$, quindi soddisfa all'equazione di Poisson

$$\Delta\Phi = -4\pi(-|e|\rho); \quad \Phi \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} \frac{Z|e|}{r}. \quad (8.147)$$

¹²Il fattore 2 è dovuto ai due stati possibili di spin.

Sostituendo la (8.146) si ottiene

$$\Delta\Phi = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \left(\frac{me^{5/3}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \Phi^{3/2}. \quad (8.148)$$

Cerchiamo soluzioni a simmetria radiale della (8.148). Tornando ad usare unità atomiche ed introducendo il cambiamento di variabili

$$r = xbZ^{-1/3} \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3}; \quad \Phi(r) = \frac{Z}{r} F(x) = \frac{Z^{4/3}}{bx} F(x), \quad (8.149)$$

si ottiene per la funzione F l'equazione di *Thomas - Fermi*

$$\Delta\Phi = \frac{1}{b^{3/2}} \Phi^{3/2} \Rightarrow x^{1/2} \frac{d^2 F}{dx^2} = F^{3/2}; \quad F(0) = 1. \quad (8.150)$$

La cosa notevole della (8.150) è che vale per ogni Z , quindi la forma del potenziale è sostanzialmente universale, vedi eq.(8.149).

Per la densità, in variabili riscalate, si ottiene:

$$\rho = \frac{Z^2}{4\pi b^3} \frac{F^{3/2}}{x^{3/2}}. \quad (8.151)$$

L'indipendenza da Z dell'equazione (8.150) significa che r compare nella soluzione nella forma $r/(bZ^{-1/3})$, cioè la *scala caratteristica* di un atomo di Thomas - Fermi è $r_Z \sim bZ^{-1/3}$. La cosa è confermata dalla (8.151), che indica $\rho \sim Z/r_Z^3$.

Riportiamo in figura 8.10 il grafico della funzione $F(x)$, come ottenuto da uno degli esercizi di questo capitolo.

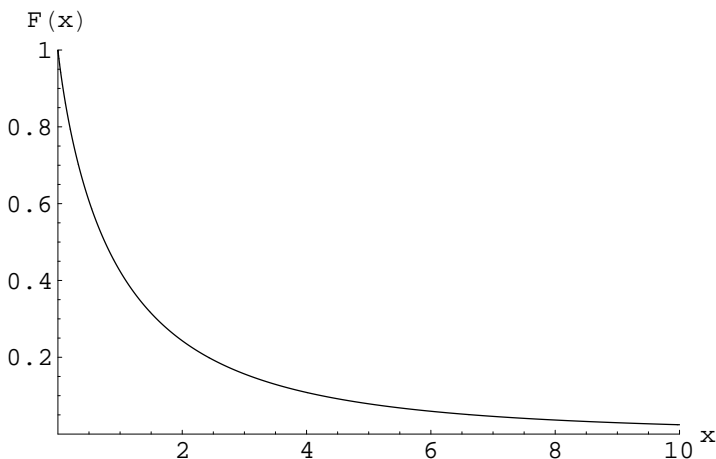


Figura 8.10: Soluzione dell'equazione di Thomas - Fermi.

Le condizioni al contorno $F(0) = 1, F(\infty) = 0$ fissano la soluzione. Un parametro importante è la pendenza della curva nell'origine, numericamente si trova

$$F'(0) \simeq -1.588 \equiv -B. \quad (8.152)$$

Una soluzione analitica della (8.150) è $F(x) = 144/x^3$, ma non verifica la condizione al contorno per $x = 0$. È comunque una soluzione asintotica dell'equazione, come si verifica cercando una soluzione del tipo $Ax^{-\alpha}$ per grandi x .

Principio variazionale

Per un gas di Fermi abbiamo visto che l'impulso di Fermi è direttamente connesso con la densità elettronica, eq.(8.144):

$$\frac{p_F^2}{2} = \gamma \rho^{2/3}; \quad \gamma = \frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3} \equiv (4\pi)^{2/3} b. \quad (8.153)$$

È allora possibile scrivere l'energia cinetica di questo gas¹³ in termini di ρ (usiamo sempre unità atomiche):

$$E_{cin} = \int \frac{p^2}{2} \frac{d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r}}{(2\pi)^3} = \frac{8\pi}{8\pi^3} \int d^3\mathbf{r} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2} p^2 dp = \frac{3}{5} \gamma \int d^3x \rho^{5/3}(\mathbf{r}). \quad (8.154)$$

Usando questa espressione è facile mostrare che l'equazione di Thomas - Fermi discende da un principio variazionale. Scriviamo infatti l'energia totale di un atomo, questa è un funzionale di ρ :

$$E[\rho] = \frac{3}{5} \gamma \int d^3\mathbf{r} \rho^{5/3}(\mathbf{r}) - \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{Z}{|\mathbf{r}|} + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') \quad (8.155)$$

Il secondo termine nella (8.155) è l'energia di interazione col nucleo, l'ultimo l'energia di repulsione elettrostatica degli elettroni. Nel sistema sono presenti N elettroni ($N = Z$ per un atomo neutro), la funzione ρ deve soddisfare il vincolo:

$$\int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N. \quad (8.156)$$

L'energia minima del sistema si ottiene allora minimizzando la (8.155) con il vincolo (8.156), introdotto come al solito sotto forma di moltiplicatore di Lagrange, μ :

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} + \mu \frac{\delta N}{\delta \rho} = 0. \quad (8.157)$$

cioè

$$\gamma \rho^{2/3}(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) - \mu; \quad \Phi(\mathbf{r}) \equiv \frac{Z}{|\mathbf{r}|} - \int d^3\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}'). \quad (8.158)$$

Φ è il potenziale elettrostatico e la (8.158) è l'equazione di Thomas - Fermi, infatti usando la nota relazione

$$\Delta \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -4\pi \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

¹³Il fattore 2 davanti al volume della cella dello spazio delle fasi è al solito dovuto allo spin.

si ha

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) = -Z 4\pi \delta^3(\mathbf{r}) + 4\pi \rho(\mathbf{r}) = -Z 4\pi \delta^3(\mathbf{r}) + 4\pi\gamma^{-3/2} (\Phi - \mu)^{3/2}, \quad (8.159)$$

che è proprio la (8.150), comprese le condizioni al contorno che qui compaiono esplicitamente sotto forma di $\delta(\mathbf{r})$. Per un atomo neutro al solito $\mu = 0$. μ è la quantità che avevamo chiamato Φ_0 nella deduzione precedente dell'equazione e la (8.157) conferma la sua interpretazione come potenziale chimico, infatti

$$\mu = -\frac{\delta E}{\delta N}$$

Consideriamo il caso di un atomo neutro. Moltiplicando la (8.158) per $\rho(\mathbf{r})$ ed integrando si ha

$$\frac{5}{3}E_{cin} = -U_{en} - 2U_{ee}, \quad (8.160)$$

dove

$$U_{en} = -\int d^3\mathbf{r} \frac{Z}{|\mathbf{r}|} \rho(\mathbf{r}); \quad U_{ee} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}'), \quad (8.161)$$

sono rispettivamente l'energia potenziale di interazione elettroni - nucleo e quella fra gli elettroni. Per il moto in campo coulombiano vale il teorema del viriale (vedi anche dopo) quindi

$$E_{cin} = -\frac{1}{2} (U_{en} + U_{ee}).$$

Eliminando E_{cin} si ottengono le relazioni

$$U_{ee} = -\frac{1}{7} U_{en} \quad E = E_{cin} + U_{ee} + U_{en} = -E_{cin}; \quad E = \frac{3}{7} U_{en}. \quad (8.162)$$

La (8.162) fornisce una indicazione del perchè l'approssimazione di campo centrale funziona bene: l'energia di repulsione fra gli elettroni è una frazione relativamente modesta dell'energia potenziale elettrone - nucleo. Questo a priori non è ovvio, in un sistema con una scala di distanze r_0 per Z elettroni l'energia col nucleo sarebbe dell'ordine di Z^2/r_0 , per due elettroni l'energia sarebbe dell'ordine di $1/r_0$ ma essendoci $Z(Z-1)/2$ coppie, a priori $U_{ee} \sim U_{en}$. Il motivo della depressione di U_{ee} è il principio di Pauli.

È semplice calcolare l'energia E in funzione di Z :

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{7} U_{en} = -\frac{3}{7} \int d^3\mathbf{r} \frac{Z}{|\mathbf{r}|} \rho(r) = -\frac{3}{7} Z \int dr r^2 4\pi \frac{1}{r} \rho = -\frac{3}{7} Z \int dr r \Delta\Phi = \\ &= -\frac{3}{7} Z \int dr \frac{d^2}{dr^2} r\Phi = -\frac{3}{7b} Z^{7/3} \int d\xi F''(\xi). \end{aligned}$$

Nell'ultimo passaggio siamo passati a variabili $r = b\xi Z^{-1/3} r\Phi = ZF(\xi)$. Si ha infine, notando che $F'(0) < 0$:

$$E = -\frac{3}{7} \frac{|F'(0)|}{b} Z^{7/3} \simeq -0.7687 Z^{7/3} \text{ a.u.} \quad (8.163)$$

Il teorema del viriale, come abbiamo già visto nel capitolo 5 può essere dedotto dal principio variazionale. Consideriamo infatti le funzioni $\tilde{\rho}(r) = \lambda^3 \rho(\lambda r)$. Queste soddisfano al vincolo (8.156) per ogni λ e, per il principio di minimo, deve essere $dE/d\lambda = 0$. Sostituendo nella (8.155) e cambiando variabile di integrazione per riassorbire il fattore di scala si vede subito che

$$E_{cin}(\lambda) = \lambda^2 E_{cin}(1); \quad U(\lambda) = \frac{1}{\lambda} U(1).$$

Il valore $\lambda = 1$ corrisponde alla soluzione di minimo, quindi

$$\left. \frac{dE}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} = 0 \quad \Rightarrow \quad 2E_{cin} - U = 0,$$

che è appunto il teorema del viriale.

Applicando un ragionamento simile si arriva a priori alla dipendenza da $Z^{7/3}$ dell'energia. Consideriamo la (8.158), per $\mu = 0$, ed effettuiamo il cambiamento di variabili

$$r = Z^{-1/3} \xi \quad \rho = Z^2 \tilde{\rho}(\xi), \quad (8.164)$$

si ottiene, semplificando un fattore comune $Z^{4/3}$:

$$\gamma \tilde{\rho}^{2/3} = \frac{1}{\xi} - \int d^3 \eta \frac{1}{|\xi - \eta|} \tilde{\rho}(\eta),$$

cioè l'equazione di Thomas - Fermi per $Z = 1$. Supponendo, come abbiamo fatto finora, che la soluzione esista e sia unica, deve allora essere $\tilde{\rho}(\xi) = \rho(\xi, 1)$, quindi

$$\rho(r, Z) = Z^2 \rho(Z^{-1/3} r, 1), \quad (8.165)$$

come è in effetti verificato dalla soluzione esplicita (8.149). Data la (8.165) la dipendenza da Z di E segue immediatamente, ad esempio dal calcolo di U_{en} fatto precedentemente.

Limiti di validità

L'approssimazione semiclassica vale quando la lunghezza d'onda è piccola rispetto alle dimensioni del sistema e quando vale la (8.143). Per piccoli r gli elettroni si muovono nel potenziale non schermato del nucleo, quindi

$$|p| \sim \sqrt{2(|E - U|)} \sim \sqrt{2|U|} \sim \sqrt{Z/r}; \quad F \sim Z/r^2,$$

e sostituendo nella (8.143) si ricava il vincolo

$$r \gg 1/Z. \quad (8.166)$$

Che l'approssimazione di Thomas - Fermi debba cadere per $r \rightarrow 0$ è d'altronde evidente dal fatto che le relazioni (8.146) si ricava $\rho \sim r^{-3/2}$ per $r \rightarrow 0$, mentre dall'equazione di Schrödinger sappiamo che si deve avere $\rho(r) \rightarrow \text{cost.}$

La lunghezza d'onda diventa comparabile alle dimensioni del sistema per $p \sim 1/r$, e dalla (8.145) in questo regime $\Phi \sim 1/r$. Come ordine di grandezza, usando la (8.148), questo succede per

$$\frac{d^2}{dr^2} \Phi \sim \frac{1}{r^3} \sim \frac{1}{r^{3/2}} \quad \Rightarrow \quad r \sim 1.$$

Quindi l'equazione di Thomas - Fermi è giustificata semiclassicamente solo per distanze "intermedie"

$$\frac{1}{Z} \ll r \ll 1 \quad (8.167)$$

È in questa zona che si concentra la maggior parte della densità elettronica, per questo motivo la (8.150) fornisce delle stime ragionevoli per le proprietà atomiche medie, mentre è chiaramente insufficiente per discernere i dettagli.

Ordini di grandezza

Un modo intuitivo per comprendere la legge di scala $r \sim Z^{-1/3}$ è il seguente. Se trascuriamo l'interazione fra elettroni si hanno Z elettroni nel campo di un nucleo di carica Z . Il livello fondamentale del sistema si ottiene riempiendo via via i gusci di numero quantico principale n , ognuno con degenerazione $2n^2$ (il 2 è dovuto allo spin), quindi (consideriamo gusci chiusi per semplicità):

$$Z = \sum_{i=1}^{n_M} 2n^2 \sim \frac{2}{3} n_M^3 \quad \Rightarrow \quad n_M \sim Z^{1/3}. \quad (8.168)$$

n_M è il massimo numero quantico principale. A questo numero quantico corrisponde un raggio di Bohr

$$R \sim \frac{a_B}{Z} n_M^2 \sim a_B Z^{-1/3},$$

che dà ragione della scala atomica: il raggio atomico, trascurando la repulsione elettronica, si contrae come $Z^{-1/3}$. In un atomo reale la repulsione non cambia questa stima ma aggiunge una "atmosfera" elettronica al di sopra di questa struttura. Questa atmosfera, per $r \sim 1$ non è trattata nel modello di Thomas - Fermi, almeno nell'approssimazione che stiamo considerando. Allo stesso modo l'energia del sistema in unità atomiche è:

$$\sum_{i=1}^{n_M} -\frac{Z^2}{2n^2} (2n^2) = -n_M Z^2 \sim Z^{7/3}.$$

È importante capire di quanto si stia sbagliando nella regione $r < 1/Z$, esclusa dalla disuguaglianza (8.167). In questa regione il numero di elettroni presenti è dell'ordine di (vedi eq.(8.151))

$$n_0 \sim \rho r^3 \sim \frac{Z^2}{x^{3/2}} r^3 \sim Z^{3/2} r^{3/2} \sim 1,$$

con una corrispondente interazione elettrone - nucleo dell'ordine di

$$\frac{Z}{r} n_0 \sim Z^2.$$

Ci aspettiamo perciò che il risultato $E \sim Z^{7/3}$, abbia una correzione dell'ordine di Z^2 . Le correzioni successive, dovute all'interazione di scambio e ad altri effetti sono dell'ordine di $Z^{5/3}$ ed in generale si ha una serie di correzioni in serie di potenze $Z^{-1/3}$ rispetto al termine principale. Il risultato di queste approssimazioni è

$$-E(Z) = 0.7687 Z^{7/3} - \frac{1}{2} Z^2 + 0.2699 Z^{5/3} \quad (8.169)$$

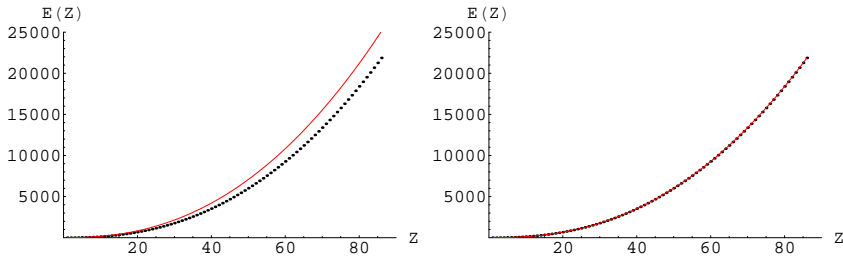


Figura 8.11: Espressioni (8.163) e (8.169) per $|E(Z)|$ e confronto con il risultato dell'equazione di Hartree - Fock. Nella seconda figura i due valori sono praticamente indistinguibili.

In figura 8.11 sono riportati le curve (8.163) e (8.169) e per confronto i valori calcolati numericamente con l'equazione di Hartree - Fock, come si vede su questa scala l'accordo è buono.

Comparsa degli orbitali di tipo ℓ

Avendo il potenziale medio Φ possiamo scrivere l'equazione di Schrödinger per le funzioni d'onda (ridotte) radiali:

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} P_{n\ell}(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} P_{n\ell}(r) - \frac{Z}{r} F\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right) P_{n\ell} = \varepsilon P_{n\ell}. \quad (8.170)$$

Per grandi r il termine proporzionale a F decresce più rapidamente di $1/r^2$ quindi è possibile che a fisso ℓ il potenziale effettivo per l'elettrone

$$V_\ell(r) = -\frac{Z}{r} F\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}, \quad (8.171)$$

sia sempre positivo e non ammetta stati legati¹⁴. Al crescere di Z nella (8.170) aumenta in modulo la parte attrattiva quindi ad un certo punto il potenziale può assumere valori negativi e ammettere stati legati: a fisso ℓ il valore di Z per cui questo succede indica a quale punto nella tabella di Mendeleev un orbitale di tipo ℓ può comparire. Matematicamente questo significa individuare quando compare un punto di tangenza della curva potenziale con l'asse x . Passando alla variabile x ed imponendo le due condizioni $V = 0$; $V' = 0$ si arriva a¹⁵

$$\begin{aligned} Z^{2/3} \frac{F(x)}{x} &= \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} \frac{(\ell+1/2)^2}{x^2}; \\ Z^{2/3} \frac{x F'(x) - F(x)}{x} &= -2 \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} \frac{(\ell+1/2)^2}{x^2}. \end{aligned}$$

¹⁴Ricordiamo che la trattazione che stiamo facendo vale per lo stato *fondamentale* dell'atomo, quindi il problema posto non ha nulla a che vedere con l'eventuale esistenza di stati eccitati con un certo ℓ .

¹⁵Usiamo l'usuale sostituzione semiclassica $\ell(\ell+1) \rightarrow (\ell+1/2)^2$.

Dal rapporto di queste due equazioni si ricava $F'/F = -1/x$, sostituendo la soluzione numerica di questa equazione nelle precedenti si ricava

$$Z = 0.155 (2\ell + 1)^3;$$

che corrisponde approssimativamente ai valori osservati. Si ottengono praticamente i risultati esatti con

$$Z = 0.17 (2\ell + 1)^3; \quad \ell = \{1, 2, 3\} \rightarrow Z = \{5, 21, 58\}, \quad (8.172)$$

corrispondenti alla comparsa degli elettroni p, d, f rispettivamente. La figura 8.12 riporta i potenziali $V(r)$ per $\ell = 1, 2$ per alcuni valori di Z illustrando graficamente il meccanismo.

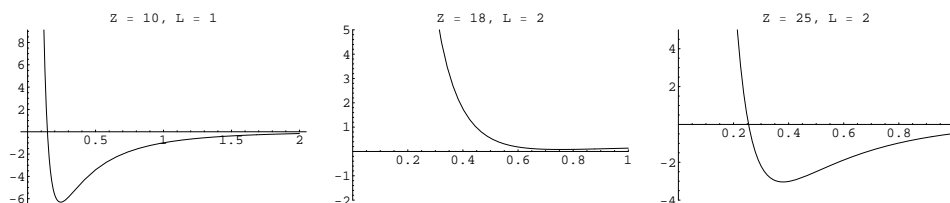


Figura 8.12: Potenziale effettivo al variare del numero atomico Z per elettroni p e d .

Andamento di ψ vicino al nucleo

Come secondo esempio di proprietà generale studiamo l'andamento con Z della funzione d'onda ψ in prossimità del nucleo, per $r \sim 1/Z$, al limite di validità dell'approssimazione semiclassica. In questa regione, come già detto, si ha un nucleo non schermato e l'energia potenziale è molto più grande dell'energia totale, quindi $p \sim \sqrt{U} \sim \sqrt{Z/r}$. per la funzione d'onda semiclassica allora, come ordine di grandezza¹⁶:

$$\psi \sim \frac{1}{r|p|^{1/2}} \sim \frac{1}{r|U|^{1/4}}; \quad \psi\left(\frac{1}{Z}\right) \sim \sqrt{Z}.$$

Per elettroni in onda s sappiamo che $\psi \rightarrow \text{cost}$ per $r \rightarrow 0$, quindi il valore trovato si può assumere come ordine di grandezza della ψ in un intorno del nucleo. In particolare per la probabilità di trovare un elettrone (in onda s) in un volumetto di raggio $1/Z$ attorno al nucleo si ottiene

$$P \sim |\psi|^2 r^3 \sim \frac{1}{Z^2}. \quad (8.173)$$

Equazione di Schrödinger

Il valore (8.163) è una stima dell'autovalore minimo di H , cioè dell'energia totale del sistema. L'approssimazione di Thomas - Fermi ha una logica diversa da quella usata nell'approssimazione di Hartree o Hartree - Fock: l'atomo è visto come un tutt'uno, o meglio ancora l'intero sistema periodico è visto in modo unificato, e si studiano le regolarità *medie* del sistema.

¹⁶Per $r \rightarrow 0$ il termine oscillante tende ad una costante, dell'ordine di 1, che trascuriamo.

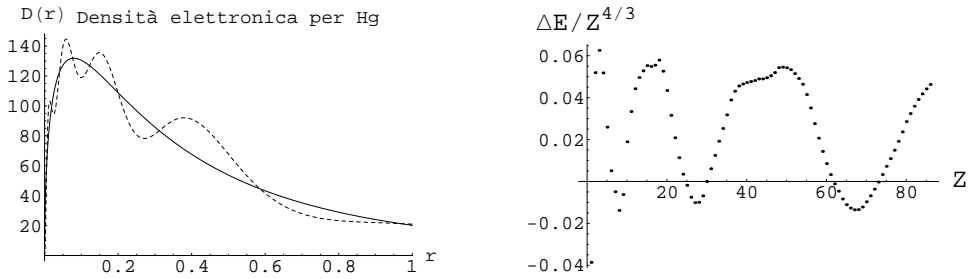


Figura 8.13: a) Densità radiale, $4\pi r^2 \rho(r)$ in approssimazione di Hartree - Fock, linea tratteggiata, e con il metodo di Thomas - Fermi, linea continua. b) Rapporto $(E_{HF} - E_{TF})/Z^{4/3}$.

Il concetto di previsioni medie del modello di Thomas - Fermi va inteso sia nella variazione in Z dell'energia, sia nella descrizione delle osservabili atomiche. Come esempi riportiamo nella figura 8.13 il confronto fra la densità elettronica per l'atomo di mercurio ($Hg, Z = 80$) ricavata dalla (8.151) con quella ottenuta risolvendo le equazioni di Hartree - Fock¹⁷. È chiara la media sulla struttura a gusci. Nella seconda parte della figura è riportata la differenza fra gli autovalori dell'equazione di Hartree - Fock ed il risultato (8.169), normalizzato a $Z^{4/3}$, la correzione attesa. In questo caso è evidente l'oscillazione nella struttura in Z .

Alla luce di quanto esposto una stima dei singoli orbitali in questo metodo non è particolarmente accurata, anche se può essere utile come punto di partenza per una procedura iterativa come quella che useremo per la soluzione delle equazioni di Hartree - Fock.

Un punto da tener presente è che il potenziale, U , calcolato nel metodo di Thomas - Fermi è il potenziale *totale* dell'atomo, cioè quello che sentirebbe una carica di prova immesa nel sistema, non è cioè il potenziale a cui è soggetto un elettrone atomico: ad U partecipa anche l'elettrone di cui vorremmo calcolare la funzione d'onda. Per grandi Z si può supporre in prima approssimazione che questa discrepanza sia trascurabile, ed in questo senso abbiamo scritto le equazioni (8.170).

La descrizione può essere migliorata in vari modi, il più semplice, proposto da Fermi in [Fermi2], è quello di considerare un atomo composto da $Z - 1$ elettroni e scrivere l'equazione di Schrödinger per l'elettrone che si vuole studiare¹⁸ nel campo così ottenuto con l'aggiunta di una carica nucleare, cioè

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi + \left(-\frac{1}{r} + \Phi_{Z-1}(r)\right)\psi = E\psi.$$

Modifiche più sofisticate si possono trovare nei lavori di Fermi e Amaldi [Fermi2].

8.C L'equazione di Hartree

In approssimazione di Hartree vengono trascurati gli effetti di scambio dovuti al principio di Pauli e si assume per il sistema atomico una funzione d'onda fattorizzata $\Psi = \prod_i \psi_i$. Come

¹⁷Con i programmi presentati alla fine del capitolo.

¹⁸Useremo questa possibilità o quella precedente nei calcoli numerici.

accennato nel testo le equazioni di Hartree possono essere dedotte da un principio variazionale assumendo una forma del tipo

$$\psi(\mathbf{x}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\Omega), \quad (8.174)$$

per la parte orbitale delle funzioni d'onda e imponendo la stazionarietà dell'Hamiltoniana rispetto a variazioni delle funzioni d'onda radiali. Il metodo consiste nel sostituire l'espressione (8.174) nel valor medio dell'Hamiltoniana, eq.(8.18):

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_i \int_q \psi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \psi_i \\ &+ \sum_{i < j} \int_{q, q'} \psi_i^*(q) \psi_j^*(q') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(q) \psi_j(q'), \end{aligned} \quad (8.175)$$

applicando il principio variazionale all'espressione così ottenuta.

Funzioni radiali

Il primo termine nella (8.175) si scrive facilmente passando a coordinate radiali:

$$\begin{aligned} \int_q \psi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \psi_i &= \int_0^\infty dr P_{n\ell} \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right) P_{n\ell} \\ &\equiv \int dr P_\alpha(r) \mathcal{L}_\alpha P_\alpha(r) = I(n, \ell). \end{aligned} \quad (8.176)$$

Abbiamo seguito la notazione usata in molti testi di fisica atomica ed abbiamo indicato con

$$P_{n\ell}(r) = rR_{n\ell}(r), \quad (8.177)$$

la funzione d'onda radiale ridotta, non dovrebbero esserci problemi di confusione con la notazione per i polinomi di Legendre.

Per il secondo termine nella (8.175) dobbiamo calcolare, per due particelle generiche

$$\int dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2 P_{n_1 \ell_1}^2(r_1) P_{n_2 \ell_2}^2(r_2) |Y_{\ell_1 m_1}(\Omega_1)|^2 |Y_{\ell_2 m_2}(\Omega_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (8.178)$$

Qui operiamo l'approssimazione di campo centrale mediando sulle proiezioni di momento angolare. Usando l'identità

$$\sum_m |Y_{\ell m}|^2 = \frac{2\ell+1}{4\pi}, \quad \Rightarrow \quad \overline{|Y_{\ell m}|^2} \equiv \frac{1}{2\ell+1} \sum_m |Y_{\ell m}|^2 = \frac{1}{4\pi}, \quad (8.179)$$

la parte angolare della (8.177) si riscrive

$$\int \frac{d\Omega_1}{4\pi} \frac{d\Omega_2}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (8.180)$$

Usiamo ora lo sviluppo in multipoli:

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} &= \frac{1}{r_>} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^k P_k(\cos \gamma) = \\ &= \frac{1}{r_>} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^k \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\Omega_1) Y_{km}^*(\Omega_2), \end{aligned} \quad (8.181)$$

$r_> = \max(r_1, r_2)$, $r_< = \min(r_1, r_2)$; γ è l'angolo fra i vettori $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$. Nello scrivere questa equazione si è usata la proprietà:

$$P_k(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\Omega_1) Y_{km}^*(\Omega_2). \quad (8.182)$$

Per l'ortogonalità delle armoniche sferiche:

$$\int \frac{d\Omega_1}{4\pi} Y_{km}(\Omega_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int d\Omega_1 Y_{km}(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_1) = \delta_{k0} \delta_{m0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

la (8.180) diventa

$$\int \frac{d\Omega_1}{4\pi} \frac{d\Omega_2}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{r_>}, \quad (8.183)$$

e il termine hamiltoniano (8.178) si riduce a

$$\int dr_1 dr_2 \frac{1}{r_>} P_{n_1 \ell_1}^2(r_1) P_{n_2 \ell_2}^2(r_2). \quad (8.184)$$

Osserviamo che l'integrando della (8.184) è simmetrico, infatti:

$$\frac{1}{r_>} = \frac{1}{r_1} \theta(r_1 - r_2) + \frac{1}{r_2} \theta(r_2 - r_1). \quad (8.185)$$

Il valor medio di H (mediato sulle proiezioni del momento angolare) è allora

$$\overline{\langle \Psi | H | \Psi \rangle} = \sum_{el} I(n\ell) + \sum_{coppie} \int dr_1 dr_2 \frac{1}{r_>} P_{n_1 \ell_1}^2(r_1) P_{n_2 \ell_2}^2(r_2). \quad (8.186)$$

Conviene semplificare questa espressione evidenziando le funzioni per orbitali, invece che per particelle.

Innanzitutto introduciamo la funzione

$$Y^0(n_1 \ell_1, n_2 \ell_2; r) = \int_0^r ds P_{n_1 \ell_1}(s) P_{n_2 \ell_2}(s) + \int_r^\infty ds \frac{r}{s} P_{n_1 \ell_1}(s) P_{n_2 \ell_2}(s). \quad (8.187)$$

col che si ha:

$$\int \frac{1}{\max(r, r')} P_b^2(r') = \int_0^r dr' \frac{1}{r} P_b^2(r') + \int_r^\infty dr' \frac{1}{r'} P_b^2(r') = \frac{1}{r} Y^0(b, b; r).$$

La funzione Y^0 dipende *solo* dai numeri quantici n, ℓ , quindi è sempre la stessa al variare del numero azimutale m e dello spin. Notiamo ora che per la somma sulle coppie di una quantità simmetrica X_{ij} vale l'identità

$$\sum_{\text{coppie}} X_{ij} = \sum_{i < j} X_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} X_{ij} - \frac{1}{2} \sum_i X_{ii} .$$

Possiamo quindi scrivere:

$$\begin{aligned} \overline{\langle \Psi | H | \Psi \rangle} &= \sum_a q_a I(a) + \sum_{a,b} \frac{1}{2} q_a q_b \int dr P_a^2(r) \frac{1}{r} Y^0(b, b; r) - \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_a q_a \int dr P_a^2(r) \frac{1}{r} Y^0(a, a; r) . \end{aligned} \quad (8.188)$$

Le somme ora corrono sugli *orbitali*, non sulle particelle. q_a è la molteplicità dell'orbitale a . Scriviamo ora

$$F^0(a, b) = \int dr P_a^2(r) \frac{1}{r} Y^0(b, b; r) = \int dr_1 dr_2 P_a^2(r_1) \frac{1}{r_{>}} P_b^2(r_2) . \quad (8.189)$$

F^0 è classicamente l'energia di interazione elettrostatica fra una distribuzione di carica ρ_a ed una ρ_b generate dalle funzioni ridotte P_a e P_b rispettivamente. La (8.188) si riscrive

$$\begin{aligned} \overline{\langle \Psi | H | \Psi \rangle} &= \sum_a q_a I(a) + \sum_{a,b} \frac{1}{2} q_a q_b F^0(a, b) - \sum_a \frac{1}{2} q_a F^0(a, a) = \\ &= \sum_a q_a I(a) + \sum_{a \neq b} \frac{1}{2} q_a q_b F^0(a, b) + \frac{1}{2} \sum_a q_a (q_a - 1) F^0(a, a) . \end{aligned} \quad (8.190)$$

che riproduce le formule (8.15) e (8.16).

Il vincolo di normalizzazione per le funzioni radiali è introdotto tramite moltiplicatori di Lagrange:

$$\sum_i \varepsilon_i \left(\int dr P_i(r)^2 - 1 \right) = \sum_a q_a \varepsilon_a \left(\int dr P_a(r)^2 - 1 \right) .$$

Scelto un orbitale a l'equazione di Hartree segue imponendo

$$\frac{\delta}{\delta P_a(r)} \left[\overline{H} - \sum_b \varepsilon_b (\|P_b\|^2 - 1) \right] = 0 . \quad (8.191)$$

La variazione si esegue facilmente: tutti i termini sono funzionali quadratici, eccetto $F^0(a, a)$ che è quartico. Nel termine di interazione sulle coppie (a, b) per ogni a l'orbitale b compare solo una volta, quindi, in dettaglio:

$$\begin{aligned} 2q_a \mathcal{L}_a P_a(r) + \frac{1}{2} q_a (q_a - 1) 4 \int dr' P_a^2(r') \frac{1}{r_{>}} P_a(r) \\ + \sum_{b \neq a} 2q_a q_b \int dr' P_b^2(r') \frac{1}{r_{>}} P_a(r) = 2q_a \varepsilon_a P_a(r) . \end{aligned}$$

Dividendo per il fattore comune $2q_a$ seguono le equazioni di Hartree

$$\mathcal{L}_a P_a(r) + (q_a - 1) \frac{1}{r} Y^0(a, a; r) P_a(r) + \sum_{b \neq a} q_b \frac{1}{r} Y^0(b, b; r) P_a(r) = \varepsilon_a P_a(r). \quad (8.192)$$

\mathcal{L}_a è l'operatore di singola particella definito nella (8.176).

La (8.192) coincide con la (8.13), infatti integrando per parti la (8.12) si ha:

$$\begin{aligned} \int_r^\infty ds \frac{1}{s^2} \int_0^s dt P_{nl}^2(t) &= - \int_r^\infty ds \left(\frac{d}{ds} \frac{1}{s} \right) \int_0^s dt P_{nl}^2(t) = \\ &= \frac{1}{r} \int_0^r dt P_{nl}^2(t) + \int_r^\infty ds \frac{1}{s} P_{nl}^2(s) = \frac{1}{r} Y^0(n\ell, n\ell; r). \end{aligned}$$

Le equazioni (8.192) vengono risolte con una procedura iterativa:

- 1) Si sceglie un insieme iniziale di funzioni, tipicamente funzioni idrogenoidi schermate.
- 2) Con le funzioni a disposizione a questo punto, $P_{n\ell}$, si calcolano i "potenziali" Y^0 .
- 3) Si risolvono, con i potenziali calcolati, le equazioni agli autovalori (8.192). Essendo tenuti fissi i potenziali Y^0 queste equazioni sono lineari. Alla fine della procedura si ottengono delle nuove funzioni d'onda $P'_{n\ell}$ e dei nuovi autovalori, ε'_a .
- 4) Si opera un test di controllo, o sul valore degli autovalori o sul valore delle funzioni d'onda. Si sceglie una tolleranza per l'errore, chiamiamola δ , e si confrontano i nuovi risultati con quelli vecchi, ad esempio noi useremo:

$$\text{test:} \quad \sum_a |\varepsilon'_a - \varepsilon_a| < \delta.$$

Se il test ha successo si prendono come soluzioni le $P_{n\ell}$ e gli autovalori ottenuti a questo punto, altrimenti queste quantità si assumono come valori iniziali e si ritorna al punto 2).

Un punto delicato su cui torneremo in seguito è il seguente: passando alla media sulle direzioni di ℓ , eq.(8.179), si perde in generale l'ortogonalità fra funzioni d'onda radiali con lo stesso ℓ . Questa va imposta con dei moltiplicatori di Lagrange aggiuntivi. Il contributo di questi termini è proporzionale alla sovrapposizione fra due diversi orbitali ed è in generale piccolo, per il momento sarà trascurato. Analizzeremo in dettaglio questo punto al momento di scrivere l'equazione di Hartree - Fock.

8.D Elementi di matrice e determinanti

Per tener conto correttamente del principio di Pauli le funzioni d'onda di singola particella vanno combinate a formare delle combinazioni antisimmetriche, i determinanti di Slater. Occorre quindi considerare gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana su questo tipo di funzioni d'onda.

In approssimazione di campo centrale l'Hamiltoniana è degenera nello spazio vettoriale generato dai determinanti di Slater relativi alla data configurazione elettronica, dobbiamo quindi diagonalizzare in questo spazio l'Hamiltoniana (8.23), questa procedura non dipende esplicitamente dal potenziale centrale, che entra solo nella determinazione delle funzioni d'onda imperturbate, cioè nei determinanti di Slater. Dobbiamo quindi calcolare elementi di matrice del tipo

$$\langle \Psi_a | H | \Psi_b \rangle, \quad (8.193)$$

Ψ_a, Ψ_b sono due determinanti di Slater che si riferiscono alla stessa configurazione elettronica, e quindi differiscono solo per i numeri quantici azimutali m, s degli elettroni nei gusci incompleti. Questo passo è necessario sia che si usi l'approssimazione di Hartree per generare le funzioni d'onda elettroniche, sia che si voglia scrivere l'equazione di Hartree-Fock.

Scriviamo H nella forma

$$H = \sum_i f_i + \sum_{i < j} g_{ij} \equiv f + g; \quad (8.194)$$

$$f_i = -\frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}; \quad g_{ij} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Operatori ad una particella

Sappiamo, vedi capitolo 2 che gli operatori f_i hanno elementi di matrice solo fra stati che differiscono al più nei numeri quantici di una particella (perchè agiscono su una sola funzione d'onda). Scriviamo gli stati di singola particella nella forma

$$\psi_i = R_{n_i \ell_i}(r_i) Y_{\ell_i m_i}(\Omega_i) \chi_{s_i}(\sigma_i). \quad (8.195)$$

Supporremo d'ora in avanti che tutti gli orbitali siano mutuamente ortogonali: questo è automatico per orbitali che differiscono per ℓ, m_ℓ, s , lo supporremo esplicitamente anche per le funzioni d'onda radiali.

Gli elementi *diagonali* di f sono immediati:

$$\langle \Psi | \sum_i f_i | \Psi \rangle = \sum_i \langle i | f_i | i \rangle. \quad (8.196)$$

Sfruttando la condizione di normalizzazione per le armoniche sferiche e per le funzioni d'onda di spin, gli elementi di matrice (8.196) si riducono a integrali puramente radiali:

$$\langle i | f_i | i \rangle = \int dr r^2 R_{n_i \ell_i} R_{n_i \ell_i} \equiv I(n_i, \ell_i). \quad (8.197)$$

Notiamo esplicitamente che gli integrali (8.197) non dipendono da m_ℓ, m_s , quindi *non dipendono* dal particolare determinante di Slater e l'elemento diagonale di f è semplicemente

$$\langle \Psi | f | \Psi \rangle = \sum_{el} I(n, \ell) \equiv \sum_a q_a I(n_a, \ell_a). \quad (8.198)$$

Ad esempio per il Carbonio, configurazione $1s^2 2s^2 2p^2$:

$$\langle \Psi | f | \Psi \rangle = 2I(1s) + 2I(2s) + 2I(2p).$$

Nella (8.198) q_a indica il numero di elettroni presenti nell'orbitale a e la somma corre sugli orbitali. Come già detto useremo gli indici a, b, \dots (nelle somme) per indicare gli *orbitali*.

Gli elementi non diagonali di f sono nulli. In effetti se i due stati Ψ_1, Ψ_2 differiscono per un orbitale, possono solo differire per un numero quantico azimutale degli elettroni nei gusci incompleti. Ma f_i commuta per rotazioni orbitali e di spin fra stati di singola particella, quindi

$$\langle i|f|j\rangle \propto \delta_{m_i m_j} \delta_{s_i s_j},$$

da cui segue l'asserto. Questa conclusione dipende dal fatto che stiamo calcolando elementi di matrice all'interno della stessa configurazione elettronica, cioè con funzioni d'onda radiali assegnate, se le funzioni d'onda radiali fossero diverse sarebbe possibile ovviamente avere elementi di matrice fra stati diversi ma con gli stessi numeri quantici angolari.

In conclusione l'operatore f è *diagonale* sullo sottospazio $d_g \times d_g$ generato dalle autofunzioni relative alla data configurazione (d_g è la degenerazione) ed è *multiplo dell'identità* perchè la (8.198) non dipende dalla particolare Ψ considerata. Questo significa che il contributo di f agli autovalori è una costante additiva, comunque siano determinati gli stati che diagonalizzano H .

Operatori a due particelle

Per l'operatore g le cose sono leggermente più complicate. Gli operatori g_{ij} dipendono solo dalle variabili delle particelle i, j quindi non toccano le funzioni d'onda delle altre particelle. In un elemento di matrice i vari termini ottenuti sviluppando i determinanti hanno la forma generica

$$\int_{q_i, q_j} \psi_a^*(q_i) \psi_b^*(q_j) g_{ij} \psi_c(q_i) \psi_d(q_j) \prod_{k \neq i, j} \int_{q_k} \psi_{a_k}^*(q_k) \psi_{b_k}(q_k). \quad (8.199)$$

Se le funzioni $\psi_a(q_i)$ sono ortonormali allora *per tutti* gli stati contenuti nel prodotto deve essere $a_k = b_k$, questo significa che in un generico elemento di matrice al massimo possono cambiare due stati. Si possono quindi distinguere tre casi:

- 1) Elementi di matrice diagonali, In questo caso, restando immutati gli altri stati del determinante, l'unica possibilità è che la coppia (a, b) nella (8.199) coincida con la coppia (c, d) , si vede immediatamente che:

$$\langle \Psi|g|\Psi\rangle = \sum_{i < j} [(\langle i, j|g|i, j\rangle) - \langle i, j|g|j, i\rangle]; \quad (8.200)$$

i, j indicano gli stati di singola particella. Indicando con q l'insieme delle variabili spaziali e di spin gli elementi di matrice sono formalmente:

$$\begin{aligned} \langle i, j|g|i, j\rangle &= \int_{q, q'} \psi_i^*(q) \psi_j^*(q') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(q) \psi_j(q'); \\ \langle i, j|g|j, i\rangle &= \int_{q, q'} \psi_i^*(q) \psi_j^*(q') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(q) \psi_i(q'). \end{aligned}$$

Il secondo integrale per ovvi motivi si chiama *integrale di scambio*.

- 2) Elementi di matrici fuori diagonale fra due stati (determinanti di Slater) che differiscono per *un solo* orbitale, $i' \rightarrow i$:

$$\langle \Psi | g | \Psi' \rangle = \sum_{j \neq i} \left[\langle i, j | g | i', j \rangle - \langle i, j | g | j, i' \rangle \right]. \quad (8.201)$$

- 3) Elementi di matrici fuori diagonale che differiscono per due orbitali $(i, j) \rightarrow (i', j')$

$$\langle \Psi | g | \Psi' \rangle = \left[\langle i, j | g | i', j' \rangle - \langle i, j | g | j', i' \rangle \right]. \quad (8.202)$$

Scriviamo ora il piú generale elemento di matrice a due particelle usando l'espressione esplicita per le funzioni d'onda:

$$\langle i, j | g | r, t \rangle = \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \sum_{\sigma, \sigma'} \chi_{s_i}(\sigma) \chi_{s_r}(\sigma) \chi_{s_j}(\sigma') \chi_{s_t}(\sigma') \quad (8.203)$$

$$R_{n_i \ell_i}(r_1) Y_{\ell_i m_i}^*(\Omega_1) R_{n_j \ell_j}(r_2) Y_{\ell_j m_j}^*(\Omega_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} R_{n_r \ell_r}(r_1) Y_{\ell_r m_r}(\Omega_1) R_{n_t \ell_t}(r_2) Y_{\ell_t m_t}(\Omega_2).$$

L'ortogonalità delle funzioni di spin dà

$$\sum_{\sigma, \sigma'} \chi_{s_i}(\sigma) \chi_{s_r}(\sigma) \chi_{s_j}(\sigma') \chi_{s_t}(\sigma') = \delta_{s_i s_r} \delta_{s_j s_t},$$

in accordo con il fatto che l'operatore g non dipende dallo spin.

La parte angolare della (8.203) può essere calcolata esplicitamente usando lo sviluppo in multipoli (8.181). Il prodotto dei due integrali angolari diventa:

$$\frac{4\pi}{2k+1} \int d\Omega_1 Y_{\ell_i m_i}^*(\Omega_1) Y_{\ell_r m_r}(\Omega_1) Y_{km}(\Omega_1) \int d\Omega_2 Y_{\ell_j m_j}^*(\Omega_2) Y_{\ell_t m_t}(\Omega_2) Y_{km}^*(\Omega_2).$$

Gli integrali sugli angoli azimutali, φ_1, φ_2 impongono

$$m = m_i - m_r; \quad m = m_t - m_j, \quad (8.204)$$

e posto quindi

$$c^k(\ell_i, m_i; \ell_r, m_r) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int d\Omega_1 Y_{\ell_i m_i}^*(\Omega_1) Y_{\ell_r m_r}(\Omega_1) Y_{km}(\Omega_1), \quad (8.205)$$

il fattore angolare vale

$$c^k(\ell_i, m_i; \ell_r, m_r) \cdot c^k(\ell_t, m_t; \ell_j, m_j). \quad (8.206)$$

Il secondo fattore, seguendo la (8.205) sarebbe $(c^k(\ell_t, m_t; \ell_j, m_j))^*$ ma nella convenzione che stiamo usando per le armoniche sferiche gli unici fattori immaginari provengono dalla parte azimutale, che si cancella in virtù delle (8.204). Si noti l'ordine invertito degli argomenti nel secondo fattore.

L'indice k è ovviamente limitato dalla regola di composizione del momento angolare

$$|\ell_i - \ell_r| \leq k \leq |\ell_i + \ell_r|; \quad |\ell_j - \ell_t| \leq k \leq |\ell_j + \ell_t|. \quad (8.207)$$

I coefficienti c^k sono legati ai coefficienti di Clebsh-Gordan, si ha:

$$c^k(\ell_i, m_i; \ell_r, m_r) = (-1)^{m_r} \sqrt{\frac{(2\ell_i + 1)(2\ell_r + 1)}{(2k + 1)^2}} \cdot C(\ell_i - m_i, \ell_r m_r | k m_r - m_i) C(\ell_i 0, \ell_r 0 | k 0), \quad (8.208)$$

e sono tabulati nella tabella 8.8. Notiamo che $c^k(\ell_j, m_j; \ell_i, m_i) = (-1)^{m_i - m_j} c^k(\ell_i, m_i; \ell_j, m_j)$.

In `Mathematica` i coefficienti $c^k(\ell_i, m_i; \ell_r, m_r)$ possono essere calcolati con:

$$c[\mathbf{k}_-, \mathbf{l}1_-, \mathbf{m}1_-, \mathbf{l}2_-, \mathbf{m}2_-] := (-1)^{m_2} \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{(2k + 1)^2}}$$

$$\text{ClebschGordan}[\{\mathbf{l}1, -\mathbf{m}1\}, \{\mathbf{l}2, \mathbf{m}2\}, \{\mathbf{k}, \mathbf{m}2 - \mathbf{m}1\}] \text{ClebschGordan}[\{\mathbf{l}1, 0\}, \{\mathbf{l}2, 0\}, \{\mathbf{k}, 0\}]$$

Le espressioni scritte ammettono una forma più simmetrica se si utilizzano i simboli “3j” di Wigner, definiti da

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 + M}}{\sqrt{2J + 1}} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | JM \rangle. \quad (8.209)$$

In questo caso:

$$c^k(\ell_i, m_i; \ell_r, m_r) = (-1)^{m_i} \sqrt{(2\ell_i + 1)(2\ell_r + 1)} \begin{pmatrix} \ell_i & \ell_r & k \\ -m_i & m_r & -(m_r - m_i) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_i & \ell_r & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

In termini dei simboli 3 - j :

$$\int Y_{\ell_1 m_1} Y_{\ell_2 m_2} Y_{\ell_3 m_3} d\Omega = \left[\frac{(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)(2\ell_3 + 1)}{4\pi} \right]^{1/2} \cdot \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (8.210)$$

Per referenza futura notiamo che usando la (8.209) e le relazioni di ortogonalità delle armoniche sferiche segue subito

$$\begin{pmatrix} \ell & \ell & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{(2\ell + 1)}. \quad (8.211)$$

Scrivendo infine per la parte radiale

$$R^k(ij; rt) = \int_0^\infty dr_1 dr_2 r_1^2 r_2^2 R_{n_i \ell_i} R_{n_j \ell_j} \frac{r^k}{r^{k+1}} R_{n_r \ell_r} R_{n_t \ell_t}, \quad (8.212)$$

abbiamo finalmente:

$$\langle ij | g | rt \rangle = \delta_{s_i s_r} \delta_{s_j s_t} \sum_k c^k(\ell_i, m_i; \ell_r, m_r) \cdot c^k(\ell_t, m_t; \ell_j, m_j) R^k(ij; rt). \quad (8.213)$$

La somma su k coinvolge solo un numero finito di termini, a causa dei vincoli (8.207). Abbiamo ora tutti gli ingredienti per scrivere gli elementi di matrice di H .

Cambiamenti di un solo orbitale Una notevole semplificazione degli elementi di matrice si ha nel caso in cui gli stati $|\Psi\rangle, |\Psi'\rangle$ nella (8.201) si riferiscono alla stessa configurazione elettronica: gli elementi di matrice fra determinanti che differiscono per un solo orbitale sono nulli. Consideriamo infatti la (8.213) e sia, ad esempio, $i = r, j \neq t$. La conservazione dello spin nella (8.213) impone $s_j = s_t$. La conservazione di L_z , equazione (8.204), implica $m = 0$ (perchè $i = r$) ma allora $m_j = m_t$. Se però i due stati si riferiscono alla stessa configurazione elettronica, le funzioni d'onda radiali degli orbitali j, t sono necessariamente uguali, infatti differendo Ψ, Ψ' per un solo orbitale gli altri $N - 1$ orbitali coincidono, quindi quello rimanente ha in entrambi gli stati l'unica funzione radiale rimasta a disposizione. Ma allora i due orbitali j, t avrebbero identici tutti i numeri quantici e questo non è possibile per il principio di Pauli.

Sottolineiamo che se Ψ, Ψ' si riferiscono a configurazioni elettroniche diverse i due elettroni possono invece avere $s_j = s_t$ e $m_j = m_t$ ma funzione d'onda radiale diversa.

8.D.1 Hamiltoniana per gusci completi

Applichiamo i risultati del paragrafo precedente al caso più semplice, quello di un atomo con solo gusci elettronici completi. In questo caso si ha un solo determinante di Slater e l'elemento di matrice da calcolare è

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (8.214)$$

Nel seguito supporremo sempre che le funzioni che compongono il determinante siano della forma (8.195).

Per gli operatori ad una particella possiamo copiare direttamente il risultato (8.198):

$$\langle \Psi | f | \Psi \rangle = \sum_{\ell} I(n, \ell) \equiv \sum_a q_a I(n_a, \ell_a).$$

Per gusci chiusi la molteplicità è $q_a = 2(2\ell_a + 1)$. La somma sulle coppie del termine di interazione (8.200) può essere utilmente suddivisa in due parti: una parte sulle coppie all'interno dello stesso guscio elettronico, un'altra sulle coppie appartenenti a gusci diversi:

$$\langle \Psi | g | \Psi \rangle = \sum_a \left[\langle i, j | g | i, j \rangle - \langle i, j | g | j, i \rangle \right] + \sum_{a < b} \left[\langle i, j | g | i, j \rangle - \langle i, j | g | j, i \rangle \right] \quad (8.215)$$

Valutiamo i due addendi in un modo che sarà utile anche in seguito.

Poiché i gusci sono completi nella somma degli elementi di matrice compaiono tutte le combinazioni permesse dal principio di Pauli per i numeri quantici $(m_i, s_i), (m_j, s_j)$. Possiamo scrivere la somma come la *media* dei termini moltiplicata per il numero di termini. Il numero di termini è il numero di coppie possibili all'interno dello stesso guscio, cioè

$$\binom{q_a}{2} = \frac{q_a(q_a - 1)}{2} = \frac{(4\ell_a + 2)(4\ell_a + 1)}{2} = (2\ell_a + 1)(4\ell_a + 1).$$

Il numero di coppie fra gusci diversi è ovviamente $q_a q_b$. Quindi possiamo riscrivere la (8.215) nella forma

$$\langle \Psi | g | \Psi \rangle = \sum_a \frac{q_a(q_a - 1)}{2} \bar{U}_{aa} + \sum_{a < b} q_a q_b \bar{U}_{ab}. \quad (8.216)$$

Abbiamo indicato con \bar{U} l'energia media di interazione.

Elettroni equivalenti (stesso guscio)

La media sulle coppie di numeri quantici diversi può essere riscritta nella forma

$$\binom{q_a}{2} \bar{U}_{aa} = \sum_{\text{coppie}} g_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij}.$$

Nell'ultima uguaglianza abbiamo sfruttato il fatto che per $i = j$ il termine di scambio cancella il termine diretto, quindi la sua inclusione non cambia il valore della somma. Il termine diretto si scrive allora:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | g | ij \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m_i s_i m_j s_j} \sum_{\sigma, \sigma'} \int_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} \chi_{s_i}^*(\sigma) \chi_{s_j}^*(\sigma') \chi_{s_i}(\sigma) \chi_{s_j}(\sigma') \\ R_{n\ell}(r_1) R_{n\ell}(r_2) Y_{\ell m_i}^*(\Omega_1) Y_{\ell m_j}^*(\Omega_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} R_{n\ell}(r_1) R_{n\ell}(r_2) Y_{\ell m_i}(\Omega_1) Y_{\ell m_j}(\Omega_2).$$

La somma sugli spin dà semplicemente un fattore 4 perchè gli spinori sono normalizzati:

$$\sum_{s_i s_j} \sum_{\sigma, \sigma'} \chi_{s_i}^*(\sigma) \chi_{s_j}^*(\sigma') \chi_{s_i}(\sigma) \chi_{s_j}(\sigma') = \sum_{s_i s_j} 1 = 4.$$

Usando la proprietà (8.182) che qui riportiamo

$$P_k(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\Omega_1) Y_{km}^*(\Omega_2). \quad (8.217)$$

e ricordando che per i polinomi di Legendre $P(\cos 0) = P_k(1) = 1$, si ottiene l'identità:

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\Omega_1) Y_{\ell m}^*(\Omega_1) = \frac{2\ell+1}{4\pi} P_{\ell}(1) = \frac{2\ell+1}{4\pi} \quad (8.218)$$

Sfruttando ancora lo sviluppo in multipoli si ha quindi:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | g | ij \rangle = \frac{1}{2} 4 \left(\frac{2\ell+1}{4\pi} \right)^2 \int r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2 R_{n\ell}^2(r_1) R_{n\ell}^2(r_2) \frac{1}{r_{>}} \sum_k P_k(\cos \gamma).$$

L'integrale sulle due direzioni Ω_1, Ω_2 può essere effettuato tenendo fissa la direzione 1 ed integrando sull'angolo relativo 1-2, cioè $d\Omega_1 d\Omega_2 = d\Omega_1 d\Omega_{\gamma}$. Ricordando infine la relazione fra armoniche sferiche e polinomi di Legendre:

$$P_k(\cos \gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k0}(\Omega_{\gamma}),$$

si ha per la parte angolare:

$$\int d\Omega_1 d\Omega_{\gamma} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k0}(\Omega_{\gamma}) = 4\pi \frac{4\pi}{\sqrt{2k+1}} \int d\Omega_{\gamma} Y_{k0} Y_{00} = \frac{(4\pi)^2}{\sqrt{2k+1}} \delta_{k0} = (4\pi)^2 \delta_{k0}$$

Sostituendo le varie espressioni e chiamando $P_{n\ell} = r R_{n\ell}$ le funzioni d'onda radiali ridotte¹⁹

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij|g|ij \rangle = 2(2\ell + 1)^2 F^0(n, \ell; n, \ell). \quad (8.219)$$

Le funzioni F^0 sono un caso particolare di:

$$F^k(n_1, \ell_1; n_2, \ell_2) = \int dr_1 dr_2 |P_{n_1 \ell_1}(r_1)|^2 \frac{1}{r_{>}} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^k |P_{n_2 \ell_2}(r_2)|^2; \quad (8.220)$$

che a loro volta sono del tipo (8.212).

Passiamo ora al termine di scambio:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij|g|ji \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m_i s_i m_j s_j} \sum_{\sigma, \sigma'} \int_{\mathbf{r}, \mathbf{r}_2} \chi_{s_i}^*(\sigma) \chi_{s_j}^*(\sigma') \chi_{s_j}(\sigma) \chi_{s_i}(\sigma') \quad (8.221)$$

$$R_{n\ell}(r_1) R_{n\ell}(r_2) Y_{\ell m_i}^*(\Omega_1) Y_{\ell m_j}^*(\Omega_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} R_{n\ell}(r_1) R_{n\ell}(r_2) Y_{\ell m_j}(\Omega_1) Y_{\ell m_i}(\Omega_2).$$

La somma sugli spin ora contribuisce solo con un fattore 2, ciò riflette il fatto che il termine di scambio è non nullo solo se gli spin sono uguali:

$$\sum_{s_i s_j} \sum_{\sigma, \sigma'} \chi_{s_i}^*(\sigma) \chi_{s_j}^*(\sigma') \chi_{s_j}(\sigma) \chi_{s_i}(\sigma') = \sum_{s_i s_j} \delta_{s_i s_j} \delta_{s_i s_j} = 2.$$

Sfruttando la (8.217) e lo sviluppo in multipoli, la parte angolare dell'integrale si scrive, cambiando variabili di integrazione:

$$\int d\Omega_1 d\Omega_\gamma \left(\frac{2\ell + 1}{4\pi} \right)^2 P_\ell(\cos \gamma) P_\ell(\cos \gamma) P_k(\cos \gamma) =$$

$$4\pi \frac{2\ell + 1}{4\pi} \int d\Omega_\gamma Y_{\ell 0}(\Omega_\gamma) Y_{\ell 0}(\Omega_\gamma) \sqrt{\frac{4\pi}{2k + 1}} Y_{k 0}(\Omega_\gamma) = (2\ell + 1) c^k(\ell, 0, \ell, 0; k, 0).$$

I coefficienti c^k sono quelli definiti nella (8.205). Gli integrali radiali sono gli stessi del caso diretto, e mettendo assieme i vari fattori:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij|g|ji \rangle = (2\ell + 1) \sum_k c^k(\ell, 0, \ell, 0; k, 0) F^k(n, \ell; n, \ell) = \quad (8.222)$$

$$= (2\ell + 1) F^0(n, \ell; n, \ell) + (2\ell + 1) \sum_{k>1} c^k(\ell, 0, \ell, 0; k, 0) F^k(n, \ell; n, \ell).$$

Nell'ultima uguaglianza abbiamo usato la relazione, facile da verificare:

$$c^0(\ell, 0, \ell, 0; 0, 0) = 1$$

Il fattore in F^0 del termine di scambio si combina con quello del termine diretto, fornendo:

$$2(2\ell + 1)^2 - (2\ell + 1) = (2\ell + 1)(4\ell + 1),$$

¹⁹Non c'è pericolo di confusione con i polinomi di Legendre.

e quindi:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle] = & (2\ell + 1)(4\ell + 1)F^0(n, \ell; n, \ell) - \\ & - (2\ell + 1) \sum_{k>1} c^k(\ell, 0, \ell, 0; k, 0) F^k(n, \ell; n, \ell) \end{aligned}$$

Per l'energia media allora, indicando con a l'orbitale (coppia n, ℓ):

$$\bar{U}_{aa} = F^0(a; a) - \frac{1}{4\ell_a + 1} \sum_k c^k(\ell_a, 0, \ell_a, 0; k, 0) F^k(a; a). \quad (8.223)$$

Per parità la somma su k va sugli interi pari, fra gli estremi $k = 0$ e $k = 2\ell_a$.

In termini dei coefficienti $3j$:

$$\frac{1}{4\ell_a + 1} c^k(\ell_a, 0, \ell_a, 0; k, 0) = \frac{(2\ell_a + 1)}{4\ell_a + 1} \begin{pmatrix} \ell_a & k & \ell_a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2.$$

Elettroni non equivalenti

Dati due orbitali a, b il numero di stati con un elettrone in a ed uno in b è

$$q_a q_b = 4(2\ell_a + 1)(2\ell_b + 1),$$

e

$$q_a q_b \bar{U}_{ab} = \sum_{i,j} [\langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle]. \quad (8.224)$$

Il calcolo è quasi identico al precedente e accenniamo solo alle differenze. Si può effettuare la somma indipendentemente sui numeri quantici i, j e si ha, per il termine diretto:

$$\sum_{i,j} \langle ij|g|ij\rangle = \sum_{m_i s_i} \sum_{m_j s_j} \int_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} \chi_{s_i}^*(\sigma) \chi_{s_j}^*(\sigma') \chi_{s_i}(\sigma) \chi_{s_j}(\sigma') \quad (8.225)$$

$$R_{n_a \ell_a}(r_1) R_{n_b \ell_b}(r_2) Y_{\ell_a m_i}^*(\Omega_1) Y_{\ell_b m_j}^*(\Omega_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} R_{n_a \ell_a}(r_1) R_{n_b \ell_b}(r_2) Y_{\ell_a m_i}(\Omega_1) Y_{\ell_b m_j}(\Omega_2).$$

La parte angolare e di spin si calcola come prima e si ottiene

$$\sum_{i,j} \langle ij|g|ij\rangle = 4(2\ell_a + 1)(2\ell_b + 1) F^0(n_a, \ell_a; n_b, \ell_b).$$

Per il termine di scambio la parte angolare diventa:

$$\begin{aligned} & \int d\Omega_1 d\Omega_\gamma \left(\frac{2\ell_a + 1}{4\pi} \right) \left(\frac{2\ell_b + 1}{4\pi} \right) P_{\ell_a}(\cos \gamma) P_{\ell_b}(\cos \gamma) P_k(\cos \gamma) = \\ & 4\pi \frac{\sqrt{(2\ell_a + 1)(2\ell_b + 1)}}{4\pi} \int d\Omega_\gamma Y_{\ell_a 0}(\Omega_\gamma) Y_{\ell_b 0}(\Omega_\gamma) \sqrt{\frac{4\pi}{2k + 1}} Y_{k0}(\Omega_\gamma) = \\ & = \sqrt{(2\ell_a + 1)(2\ell_b + 1)} c^k(\ell_a, 0, \ell_b, 0; k, 0). \end{aligned}$$

La parte radiale ora comporta gli integrali

$$G^k(n_a \ell_a; n_b \ell_b) = \int_{r_1, r_2} P_{n_a \ell_a}(r_1) P_{n_b \ell_b}(r_2) \frac{1}{r} \begin{pmatrix} r < \\ r > \end{pmatrix}^k P_{n_b \ell_b}(r_1) P_{n_a \ell_a}(r_2), \quad (8.226)$$

e tenendo conto che lo spin contribuisce solo per un fattore 2:

$$\sum_{i,j} \langle ij | g | ji \rangle = 2 \sqrt{(2\ell_a + 1)(2\ell_b + 1)} \sum_k c^k(\ell_a, 0, \ell_b, 0; k, 0) G^k(n_a \ell_a; n_b \ell_b),$$

da cui

$$\begin{aligned} \bar{U}_{ab} &= F^0(n_a, \ell_a; n_b, \ell_b) \\ &- \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{(2\ell_a + 1)(2\ell_b + 1)}} \sum_k c^k(\ell_a, 0, \ell_b, 0; k, 0) G^k(n_a \ell_a; n_b \ell_b). \end{aligned} \quad (8.227)$$

In termini dei coefficienti 3j:

$$\frac{1}{\sqrt{(2\ell_a + 1)(2\ell_b + 1)}} c^k(\ell_a, 0, \ell_b, 0; k, 0) = \begin{pmatrix} \ell_a & k & \ell_b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2.$$

Le formule (8.223) e (8.227) risolvono il nostro problema. I coefficienti c^k che compaiono possono essere estratti dalla tabella 8.8 e per comodità del lettore nella tabella 8.9 vengono riportate le energie medie per le varie coppie di elettroni.

L'energia si scrive:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_a q_a I(a) + \sum_a \frac{q_a(q_a - 1)}{2} \bar{U}_{aa} + \sum_{a < b} q_a q_b \bar{U}_{ab}. \quad (8.228)$$

ovvero, più esplicitamente:

$$E = \sum_a q_a I(a) + \sum_a \frac{q_a(q_a - 1)}{2} \sum_{k=0} f_k(a) F^k(a, a) + \quad (8.229)$$

$$+ \sum_{a < b} q_a q_b \left[F^0(a, b) + \sum_{k=0} g_k(a, b) G^k(a, b) \right]$$

$$f_0(a) = 1; \quad f_k(a) = -\frac{(2\ell_a + 1)}{4\ell_a + 1} \begin{pmatrix} \ell_a & k & \ell_a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2; \quad g_k(a, b) = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \ell_a & k & \ell_b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2;$$

$$F^k(a, b) = \int dr dr' P_a(r) P_a(r') U^k(r, r') P_b(r) P_b(r');$$

$$G^k(a, b) = \int dr dr' P_a(r) P_b(r) U^k(r, r') P_a(r') P_b(r');$$

$$U^{(k)}(r, s) = \frac{1}{r} \left(\frac{s}{r}\right)^k \theta(r - s) + \frac{1}{s} \left(\frac{r}{s}\right)^k \theta(s - r).$$

8.D.2 Energia media

Il concetto di *energia media*, introdotto da Shortley e Slater [Slater, ConSho], permette di semplificare l'analisi degli atomi con gusci incompleti. Se sono presenti gusci incompleti sappiamo, vedi sezione 8.3, che i livelli energetici sono disintegrati in *multipletti* caratterizzati dai numeri quantici L, S , eventualmente degeneri: $E = E(\lambda, L, S)$, λ indica gli eventuali numeri quantici aggiuntivi. Sia d_g la degenerazione complessiva della configurazione elettronica, cioè il numero di determinanti di Slater indipendenti che si possono scrivere, gli autovalori $E(\lambda, L, S)$ si ottengono diagonalizzando H sul sottospazio d_g -dimensionale formati dai vari determinanti Ψ_α . La diagonalizzazione avviene tramite una matrice unitaria quindi la *traccia* della matrice è invariante sotto tale operazione, quindi è invariante anche la media:

$$\frac{1}{d_g} \text{Tr}(H) .$$

La traccia si può calcolare o nella rappresentazione originale, cioè sui singoli determinanti di Slater, o sulla rappresentazione finale, cioè sulle combinazioni che realizzano gli autostati di L, S . Ogni livello con L, S fisso ha una degenerazione $(2L+1)(2S+1)$, perchè appunto L, S sono buoni numeri quantici, quindi l'invarianza della media si traduce in

$$\bar{E}_{med} \equiv \frac{1}{d_g} \sum_{\alpha} \langle \Psi_{\alpha} | H | \Psi_{\alpha} \rangle = \frac{1}{d_g} \sum_{L,S} (2L+1)(2S+1) E(L, S) . \quad (8.230)$$

La media nella prima rappresentazione si traduce nel sommare sui possibili numeri quantici degli elettroni del guscio esterno, e su quelli dei gusci completi (ma in questo caso c'è solo uno stato a contribuire). La media sui numeri quantici esterni è esattamente quanto abbiamo fatto nel paragrafo precedente: se si somma su tutti i numeri quantici in ogni caso il risultato è la *media* dell'energia moltiplicata il numero di addendi possibili, cioè di coppie di stati, quindi per l'energia media di un qualsiasi atomo, composto o no da gusci completi, vale sempre la formula (8.228). Ad esempio per il Carbonio $1s^2 2s^2 2p^2$ usando la tabella 8.9 si ha

$$\begin{aligned} E_{med} &= 2I(1s) + 2I(2s) + 2I(2p) + \sum_a \bar{U}_a + \sum_{a<b} \bar{U}_{ab} ; \\ \sum_a \bar{U}_a &= \left[F^0(1s, 1s) + F^0(2s, 2s) + F^0(2p, 2p) - \frac{2}{25} F^2(2p, 2p) \right] ; \\ \sum_{a<b} \bar{U}_{ab} &= F^0(1s, 2s) - \frac{1}{2} G^0(1s, 2s) ; \\ &+ F^0(1s, 2p) - \frac{1}{6} G^1(1s, 2p) + F^0(2s, 2p) - \frac{1}{6} G^1(2s, 2p) . \end{aligned}$$

In altre parole la formula (8.228) esprime non solo l'energia di un atomo con gusci completi ma anche l'energia *media* per qualunque atomo. Come vedremo la variazione dalla media può essere codificata in semplici cambiamenti dei coefficienti $f_k(a)$ e $g_k(a, b)$ nella (8.228). Per calcolare questi cambiamenti bisogna indagare un pò più a fondo la scrittura degli elementi di matrice di H .

8.D.3 Elementi di matrice di H

Nell'approssimazione di singola configurazione elettronica per calcolare gli autovalori di H occorre, in generale, diagonalizzare la matrice $d_g \times d_g$

$$\langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\beta \rangle, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, d_g. \quad (8.231)$$

I determinanti di Slater Ψ_α hanno un "core" fisso, le funzioni d'onda degli orbitali nei gusci completi, ed una parte variabile, dovuta alle funzioni d'onda degli orbitali nei gusci incompleti.

Per scrivere e diagonalizzare la matrice (8.231) dobbiamo risolvere tre problemi: 1) Scrivere esplicitamente i determinanti Ψ_α . 2) Calcolare gli elementi di matrice. 3) Effettuare la diagonalizzazione.

Scrittura della base

Il primo problema può essere risolto "a mano" o in forma automatizzata: si tratta di scrivere una stringa che contiene i numeri quantici ℓ, m_ℓ, s e selezionare gli stati compatibili col principio di Pauli. La cosa più semplice è scegliere un ordinamento, ad esempio quello di riempimento degli orbitali, all'interno di ogni gruppo scrivere tutte le possibili combinazioni e ordinarle, ad esempio usando l'ordine lessicografico (alfabetico) delle stringhe. Questa classificazione richiede solo l'elenco degli orbitali appartenenti ai gusci incompleti. Alcuni esempi sono stati dati nella sezione 8.3, una procedura automatizzata si trova nei programmi elencati alla fine del capitolo. Ogni determinante sarà rappresentato da un "vettore" della forma

$$v\{m_1, s_1, m_2, s_2 \dots\}, \quad (8.232)$$

in cui m_i, s_i indicano rispettivamente la terza componente del momento angolare e dello spin per lo stato i dei gusci incompleti.

Elementi di matrice fuori diagonale

Cominciamo dagli elementi di matrice fuori diagonale. Come abbiamo visto a pag.545 se Ψ_α, Ψ_β si riferiscono alla stessa configurazione elettronica, come è nel caso in esame, l'elemento di matrice (8.231) è nullo se gli stati differiscono per un solo orbitale, quindi, essendo stati differenti, gli unici elementi di matrice non nulli possono comparire solo per cambiamenti di *due orbitali*. I termini di tipo f_i , ad una particella, ovviamente non danno alcun contributo. Entrambi gli stati hanno la stessa struttura di gusci completi, quindi gli unici orbitali che possono cambiare sono quelli dei gusci incompleti, relativamente pochi.

Per i due stati è semplice calcolare l'autovalore di L_z e S_z :

$$L_z |\Psi\rangle_\alpha = \sum_{m_i} m_i \Psi_\alpha; \quad S_z |\Psi\rangle_\alpha = \sum_{s_i} s_i \Psi_\alpha.$$

Poichè H commuta con L_z, S_z la matrice si suddivide in blocchi a L_z, S_z fisso. Come già detto i determinanti Ψ_α non sono autostati di L^2, S^2 , la suddivisione in blocchi a L, S fisso si otterrà solo dopo aver diagonalizzato questi operatori, cosa che analizzeremo in seguito.

I singoli elementi di matrice fuori diagonale possono essere calcolati facilmente usando le formule generali (8.202,8.213). Gli orbitali i_α, j_α cambiano in i_β, j_β , e l'unico cambiamento

è nei numeri quantici azimutali, non cambiano nè il numero quantico radiale nè i valori di ℓ , cioè il tipo orbitale non cambia. In generale

$$\langle \Psi_\alpha | g | \Psi_\beta \rangle = \left[\langle i_\alpha, j_\alpha | g | i_\beta, j_\beta \rangle - \langle i_\alpha, j_\alpha | g | j_\beta, i_\beta \rangle \right].$$

$$\langle ij | g | rt \rangle = \delta_{s_i s_r} \delta_{s_j s_t} \sum_k c^k(\ell_i, m_i; \ell_r, m_r) \cdot c^k(\ell_t, m_t; \ell_j, m_j) R^k(ij; rt).$$

Trattandosi di orbitali con la stessa funzione d'onda radiale gli unici tipi di funzioni R^k che appaiono sono quelle già incontrate, F^k , G^k , per il termine diretto e di scambio rispettivamente, quindi esplicitamente

$$\langle i_\alpha, j_\alpha | g | i_\beta, j_\beta \rangle = \delta_{s_{i_\alpha} s_{i_\beta}} \delta_{s_{j_\alpha} s_{j_\beta}} \sum_k c^k(\ell_i, m_{i_\alpha}; \ell_i, m_{i_\beta}) c^k(\ell_j, m_{j_\beta}; \ell_j, m_{j_\alpha}) F^k(\ell_i, \ell_j); \quad (8.233a)$$

$$\langle i_\alpha, j_\alpha | g | j_\beta, i_\beta \rangle = \delta_{s_{i_\alpha} s_{j_\beta}} \delta_{s_{j_\alpha} s_{i_\beta}} \sum_k c^k(\ell_i, m_{i_\alpha}; \ell_j, m_{j_\beta}) c^k(\ell_i, m_{i_\beta}; \ell_j, m_{j_\alpha}) G^k(\ell_i, \ell_j). \quad (8.233b)$$

Questi elementi si scrivono facilmente usando la tabella 8.8. Notiamo che per elettroni equivalenti le funzioni G^k ed F^k coincidono, poichè le funzioni d'onda radiali dipendono solo dal numero quantico principale e dal valore di ℓ .

Elementi di matrice diagonali

La parte di singola particella è costante per ogni stato, e vale sempre

$$\sum_a q_a I(a).$$

La parte variabile dipende dall'interazione. Possiamo separare la somma sulle coppie di particelle in tre termini: la somma su particelle appartenenti ai gusci completi, quella sui gusci incompleti e quella che coinvolge uno stato nei gusci completi ed uno nei gusci incompleti. Indichiamo con $i', j' \dots$ gli stati dei gusci completi, con $i'', j'' \dots$ gli stati dei gusci incompleti. Per ogni stato Ψ_α si ha allora, sfruttando la cancellazione di g_{ii} fra il termine diretto e quello di scambio:

$$\sum_{i < j} [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle] = \frac{1}{2} \sum_{ij} [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle] = \quad (8.234)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i' j'} [\langle i' j' | g | i' j' \rangle - \langle i' j' | g | j' i' \rangle] + \sum_{i' j''} [\langle i' j'' | g | i' j'' \rangle - \langle i' j'' | g | j'' i' \rangle] +$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i'' j''} [\langle i'' j'' | g | i'' j'' \rangle - \langle i'' j'' | g | j'' i'' \rangle].$$

Il primo addendo chiaramente non dipende da quale particolare stato Ψ_α siamo partiti: è l'interazione del "core" dei gusci completi. Il punto importante è che anche il secondo termine, l'interazione dell'elettrone periferico col core, *non dipende dallo stato*. Dimosteremo

questa importate proprietà alla fine della sezione. In sostanza quindi la differenza fra uno stato e l'altro si limita ai pochi termini di interazione fra gli elettroni dei gusci incompleti. Possiamo fare di meglio: se consideriamo l'interazione media questo non cambia il primo ed il secondo addendo nella (8.234) (il primo perché è sommato su tutti gli orbitali il secondo perché non dipendendo dal particolare orbitale il suo valore coincide con il valore medio). Il terzo addendo ha una parte in comune, l'energia media²⁰ degli orbitali incompleti ed uno spostamento dall'energia media. Questo termine può essere calcolato una volta per tutte scrivendo gli orbitali incompleti, arriviamo quindi alla conclusione che gli elementi di matrice diagonali sono della forma

$$\langle \Psi_\alpha | H | \Psi_\alpha \rangle = E_{med} + \delta U_\alpha, \quad (8.235)$$

con δU_α calcolabile tramite i soli orbitali periferici.

Notiamo che il contributo a U_{med} degli stati periferici è sempre calcolabile tramite la (8.228) quindi non è necessario calcolare gli autovalori di L ed S per effettuare la sottrazione.

Le espressioni degli elementi di matrice diagonali sono sempre date dalle formule (8.233) con la semplificazione che in questo caso $\alpha = \beta$ quindi per il termine diretto e di scambio si ha rispettivamente²¹

$$\langle ij | g | ij \rangle = \sum_k c^k(\ell_i, m_i; \ell_i, m_i) c^k(\ell_j, m_j; \ell_j, m_j) F^k(\ell_i, \ell_j); \quad (8.236a)$$

$$\langle ij | g | ji \rangle = \sum_k [c^k(\ell_i, m_i; \ell_j, m_j)]^2 G^k(\ell_i, \ell_j). \quad (8.236b)$$

Esempio

Consideriamo ancora il Carbonio $1s^2 2s^2 2p^2$. I due elettroni p costituiscono il guscio incompleto. Sappiamo che esistono tre multipletti, 3P , 1D , 1S , quindi se consideriamo il sottospazio $L_z = 0$, $S_z = 0$ dobbiamo avere una base di tre elementi. In effetti si hanno i tre stati:

$$v \left[-1, -\left(\frac{1}{2}\right), 1, \frac{1}{2} \right], v \left[-1, \frac{1}{2}, 1, -\left(\frac{1}{2}\right) \right], v \left[0, -\left(\frac{1}{2}\right), 0, \frac{1}{2} \right]$$

Su questi tre stati possiamo calcolare, con le regole precedenti, la matrice di interazione:

$$U_{2p^2} = \begin{pmatrix} F^0[p] + \frac{1}{25} F^2[p] & -\frac{6}{25} F^2[p] & -\frac{3}{25} F^2[p] \\ -\frac{6}{25} F^2[p] & F^0[p] + \frac{1}{25} F^2[p] & \frac{3}{25} F^2[p] \\ -\frac{3}{25} F^2[p] & \frac{3}{25} F^2[p] & F^0[p] + \frac{4}{25} F^2[p] \end{pmatrix} \quad (8.237)$$

Dalla (8.228) abbiamo per l'energia (potenziale) media

$$U_{med} = F^0[p] - \frac{2}{25} F^2[p] \quad (8.238)$$

²⁰Media nel senso già usato, cioè pesata con la molteplicità.

²¹Ora omettiamo il doppio apice sugli stati, è sottinteso che stiamo trattando gli stati dei gusci incompleti.

che possiamo sottrarre dai termini diagonali della matrice precedente. Sottolineiamo a scanso di fraintendimenti che U_{med} non è la media aritmetica della traccia della matrice.

Nei prossimi paragrafi vedremo che in casi semplici come questo è possibile ricavare gli autovalori di H senza diagonalizzare nessuna matrice e senza nemmeno calcolare gli elementi di matrice fuori diagonale nella (8.237).

Dimostrazione

Dimostriamo l'affermazione usata in questo paragrafo: l'espressione

$$\sum_{i'} [\langle i' j'' | g | i' j'' \rangle - \langle i' j'' | g | j'' i' \rangle] , \quad (8.239)$$

non dipende dallo stato Ψ_α . Se vale l'affermazione a maggior ragione vale l'indipendenza della somma su j'' che compare nella (8.234).

I vari stati differiscono per i numeri quantici azimutali dell'orbitale j'' , quindi otteniamo la dimostrazione cercata se dimostriamo che la (8.239) non dipende dai numeri quantici azimutali. Per quanto riguarda s_z la cosa è ovvia: dovendo sommare sugli stati dei gusci completi si troveranno tanti termini con lo spin parallelo a $s_{j''}$ tanti con lo spin antiparallelo, a parità di tutto il resto, quindi le proiezioni $s_{j''} = \pm 1/2$ hanno automaticamente la stessa espressione. L'unico problema è il numero quantico orbitale m_j (omettiamo gli apici per semplicità).

Per il termine diretto la dipendenza da m_j è contenuta nell'espressione (8.225)

$$Y_{\ell_i m_i}^*(\Omega_1) Y_{\ell_j m_j}^*(\Omega_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} Y_{\ell_i m_i}(\Omega_1) Y_{\ell_j m_j}(\Omega_2) ,$$

e si cancella fra le due armoniche sferiche dipendenti da Ω_2 .

Per il termine di scambio la formula generale (8.213) dà

$$\langle ij | g | ji \rangle = \delta_{s_i s_j} \sum_k c^k(\ell_i, m_i; \ell_j, m_j) \cdot c^k(\ell_i, m_i; \ell_j, m_j) R^k(ij; ji) . \quad (8.240)$$

Usando l'espressione esplicita (8.208) si ha che la dipendenza dai numeri azimutali è nella forma del quadrato di un coefficiente di Clebsh-Gordan:

$$\langle \ell_i, -m_i; \ell_j, m_j | k, M \rangle^2 , \quad M = m_j - m_i .$$

Usando la proprietà di simmetria

$$\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | JM \rangle = (-1)^{j_2 - J - m_1} \sqrt{\frac{2J+1}{2j_2+1}} \langle j_1, -m_1; J, M | j_2 m_2 \rangle ,$$

questa espressione si riscrive

$$\frac{2k+1}{2\ell_j+1} \langle \ell_i, m_i; k, M | \ell_j m_j \rangle^2 .$$

A fissi m_j, m_i un solo M contribuisce a questa espressione, quindi sommare su M non cambia il risultato. Allora per la somma su m_i si ha

$$\sum_{m_i, M} \langle \ell_i, m_i; k, M | \ell_j m_j \rangle^2 = 1$$

per la proprietà di ortogonalità dei coefficienti di Clebsh-Gordan, indipendentemente dal valore di m_j . Quindi non c'è dipendenza da m_j neanche nel termine di scambio, c.v.d.

Programmi simbolici È chiaro che la determinazione della base, la scrittura degli elementi di matrice etc. diventa piuttosto faticoso all'aumentare del numero di termini. Per ovviare a questo inconveniente il lettore può utilizzare i seguenti programmi per "sperimentare" su quanto abbiamo visto finora:

1. `coefficienti.nb` Genera i coefficienti c^k e calcola per le varie coppie possibili le energie medie di interazione, vedi tabella 8.9.
2. `elettroni_equiv.nb` Scrive la matrice di interazione in un sottospazio a L_z, S_z fissi per un qualunque numero (e tipo) di elettroni equivalenti.
3. `elettroni_nonequiv.nb` Esegue lo stesso compito ma al guscio incompleto di elettroni equivalenti è aggiunto un elettrone in un altro orbitale.

8.D.4 La diagonalizzazione di H

Nei paragrafi precedenti abbiamo visto come calcolare gli elementi di matrice di H ed abbiamo ridotto il problema al calcolo dei termini di interazione fra elettroni dei gusci incompleti.

Comunque siano fatti gli autostati, ogni multipletto contiene l'autovalore $L_z = 0$ e $S_z = 0$ (per numero pari di elettroni) o $S_z = 1/2$ (per numero dispari di elettroni). In altre parole se ci limitiamo al sottospazio $L_z = 0, S_z = 0$ (prendiamo come esempio il caso di numero pari di elettroni) troviamo un rappresentante di qualunque multipletto, cioè un autovalore di H corrispondente ad ognuno dei multipletti possibili. Ad esempio per il carbonio tutti e tre i termini $^3P, ^1S, ^1D$ hanno uno stato con $L_z = 0, S_z = 0$. La dimensione della matrice H in questo spazio è uguale al numero di multipletti possibili, possiamo ora diagonalizzare L, S in questo sottospazio e trovare gli autovalori di H .

La procedura è facilmente realizzata in pratica. Nella notazione usata nelle (8.38a) sappiamo scrivere l'azione degli operatori, in quanto questi agiscono in modo distributivo sugli stati di singola particella, ad esempio:

$$L_+ \mathbf{v} \{ \ell_1 m_1 \dots \} = \sum_i \sqrt{\ell_i(\ell_i + 1) - m_i(m_i + 1)} \mathbf{v} \{ \dots, m_i + 1, \dots \} .$$

Scriviamo ora

$$L^2 = L_+ L_- + L_z^2 - L_z; \quad S^2 = S_+ S_- + S_z^2 - S_z .$$

Abbiamo quindi a disposizione gli elementi di matrice di L^2 e S^2 . Diagonalizziamo prima L^2 , nella nuova base diagonalizziamo S^2 ottenendo così gli autovettori di entrambe le grandezze. La nuova base di stati si ottiene da quella originale tramite una trasformazione unitaria, U , quindi la forma dell'Hamiltoniana in questa base è $H' = U H U^\dagger$. Se H' è diagonale abbiamo finito, altrimenti diagonalizziamo H' : questo caso si presenta a partire dalla configurazione d^3 , in cui appaiono diversi multipletti con gli stessi numeri quantici L, S .

Una procedura alternativa è quella di costruire gli autostati di L, S tramite le regole di composizione del momento angolare, rimandiamo alla referenza [FF] per questa procedura nel caso generale.

Negli esercizi `dueelettroni.nb` e `dueelettroni_spettri.nb` viene trattato con questo procedimento il caso di due elettroni periferici.

La procedura appena descritta è facilmente traducibile in un codice numerico, ed è quanto fatto nei programmi citati in precedenza (`elettroni_equiv.nb` e `elettroni_nonequiv.nb`). Questi

programmi producono in pochi secondi la forma diagonalizzata di H . Come esempio presentiamo la struttura di H ed i relativi blocchi²² nel caso semplice di una configurazione p^2 , fig.8.14 e nel caso relativamente complicato di una configurazione d^4 , figura 8.15.

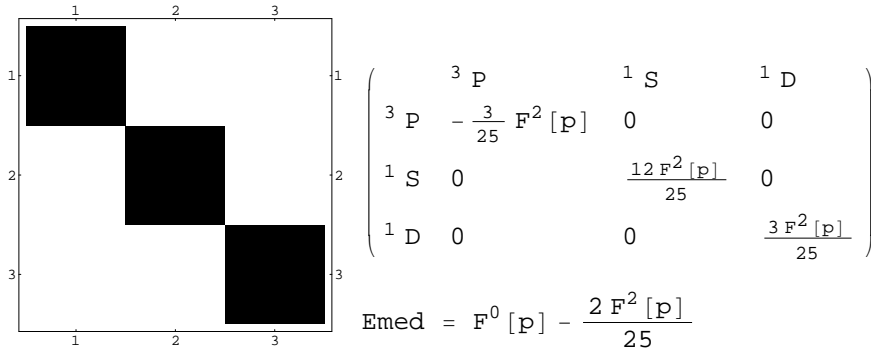


Figura 8.14: Struttura a blocchi per H nel sottospazio $L_z = 0, S_z = 0$ per una configurazione p^2 . I valori riportati sono quelli di $E - E_{med}$.

Abbiamo riportato questo esempio relativamente complicato per far vedere come in caso di multipletti presenti più di una volta possano rimanere dei blocchi da diagonalizzare, se necessario, qui si tratta dei multipletti ${}^3P, {}^3F, {}^1S, {}^1D, {}^1G$.

Notiamo due cose che questi esempi hanno in comune con il caso generale:

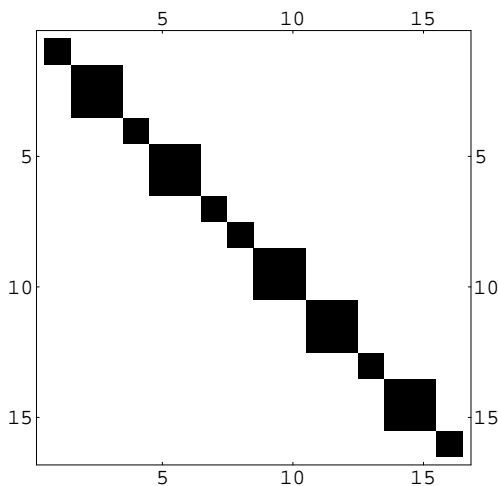
- 1) Lo stato fondamentale è effettivamente quello selezionato dalla regola di Hund, cioè quello con S massimo e, a parità di S quello con L massimo. L'affermazione può essere verificata facilmente nelle figure precedenti notando che gli integrali F^2, F^4 sono positivi²³.
- 2) L'autovalore corrispondente allo stato fondamentale è sempre *isolato*, cioè non fa parte di blocchi da diagonalizzare. In effetti lo stato con S massimo e L massimo ha una componente, quella con L_z massimo, del tipo

$$v \left\{ \ell_z \frac{1}{2}, (\ell_z - 1) \frac{1}{2}, \dots \right\}.$$

Gli stati di spin di singola particella hanno tutti $s_z = +1/2$ ed i valori di ℓ_z sono elencati dal più grande al più piccolo, senza ripetizioni possibili, per il principio di Pauli. Per atomi con gusci più che semi-completi le lacune prendono il posto degli elettroni. Questo stato è l'unico possibile con questi valori di S_z ed L_z , quindi H è sicuramente non degenera su questo termine (a parte la degenerazione $(2L+1)(2S+1)$). Questo, fra l'altro, permette immediatamente di trovare il termine spettroscopico corrispondente al fondamentale, ad esempio per 4 elettroni d , $S_z = 4 \cdot \frac{1}{2} = 2$ e la molteplicità di spin è

²²Per motivi di spazio le funzioni $F^k(a, a)$ nell'output del programma sono indicate con $F^k[a]$, ma non ci sono possibilità di confusione, trattandosi di elettroni equivalenti.

²³Per i blocchi 2×2 si usi il fatto che l'autovalore minimo è sicuramente minore della traccia.



$$\begin{aligned}
 {}^5 D: & \left(-\frac{5}{21} (F^2 [d] + F^4 [d]) \right) \\
 {}^3 P: & \left(\begin{array}{cc} \frac{1}{441} (57 F^2 [d] - 55 F^4 [d]) & \frac{4}{63} \sqrt{\frac{2}{7}} (9 F^2 [d] - 5 F^4 [d]) \\ \frac{4}{63} \sqrt{\frac{2}{7}} (9 F^2 [d] - 5 F^4 [d]) & \frac{1}{63} (3 F^2 [d] + 10 F^4 [d]) \end{array} \right) \\
 {}^3 D: & \left(\frac{1}{147} (13 F^2 [d] - 15 F^4 [d]) \right) \\
 {}^3 F: & \left(\begin{array}{cc} \frac{2}{147} (2 F^2 [d] - 5 F^4 [d]) & -\frac{4}{147} (9 F^2 [d] - 5 F^4 [d]) \\ -\frac{4}{147} (9 F^2 [d] - 5 F^4 [d]) & \frac{1}{147} (22 F^2 [d] + 15 F^4 [d]) \end{array} \right) \\
 {}^3 G: & \left(-\frac{2}{441} (12 F^2 [d] + 5 F^4 [d]) \right) \\
 {}^3 H: & \left(\frac{1}{147} (-23 F^2 [d] + 5 F^4 [d]) \right) \\
 {}^1 S: & \left(\begin{array}{cc} \frac{20 (19 F^2 [d] + 47 F^4 [d])}{1617} & -\frac{4}{77} \sqrt{\frac{3}{7}} (16 F^2 [d] - 5 F^4 [d]) \\ -\frac{4}{77} \sqrt{\frac{3}{7}} (16 F^2 [d] - 5 F^4 [d]) & \frac{8}{231} (16 F^2 [d] - 5 F^4 [d]) \end{array} \right) \\
 {}^1 D: & \left(\begin{array}{cc} \frac{6221 F^2 [d] + 3155 F^4 [d]}{20139} & \frac{4 \sqrt{2} (1287 F^2 [d] - 505 F^4 [d])}{20139} \\ \frac{4 \sqrt{2} (1287 F^2 [d] - 505 F^4 [d])}{20139} & \frac{8849 F^2 [d] - 2470 F^4 [d]}{20139} \end{array} \right) \\
 {}^1 F: & \left(\frac{4 F^2 [d]}{21} \right) \\
 {}^1 G: & \left(\begin{array}{cc} \frac{-19986 F^2 [d] + 77335 F^4 [d]}{534933} & -\frac{2 \sqrt{11} (924 F^2 [d] - 755 F^4 [d])}{25473} \\ -\frac{2 \sqrt{11} (924 F^2 [d] - 755 F^4 [d])}{25473} & \frac{40 (2865 F^2 [d] + 2767 F^4 [d])}{534933} \end{array} \right) \\
 {}^1 I: & \left(\frac{1}{147} (-17 F^2 [d] + 25 F^4 [d]) \right)
 \end{aligned}$$

Figura 8.15: Struttura a blocchi per H nel sottospazio $L_z = 0, S_z = 0$ per una configurazione d^4 . Valore di H , e numeri quantici L, S , nei blocchi diagonali. I valori riportati sono quelli di $E - E_{med}$.

$2S + 1 = 4 + 1 = 5$ (in generale il numero di elettroni o “buche” aumentato di 1). Per L si ha la sequenza di ℓ_z : (2, 1, 0, -1), quindi $L_z = 2$ ed il valore corrispondente di L è 2, si ha quindi uno stato 5D , come in effetti si verifica in figura 8.15.

Come ulteriore verifica dello schema controlliamo che i termini corrispondenti a gusci riempiti per più di metà equivalgono a quelli di “buche”, cioè mancanza di elettroni. Ad esempio per la configurazione p^4 , fig.8.16 si ha lo stesso risultato della configurazione p^2 per la variazione dalla media (l’energia media ovviamente è diversa essendo diverso il numero di elettroni).

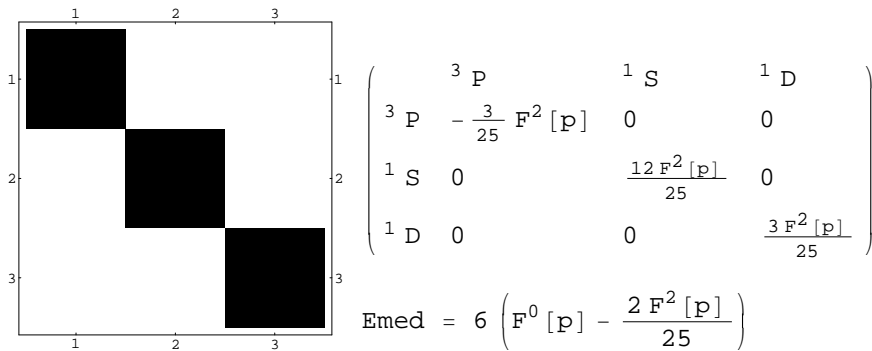


Figura 8.16: Struttura a blocchi per H nel sottospazio $L_z = 0, S_z = 0$ per una configurazione p^4 . I valori riportati sono quelli di $E - E_{med}$.

Infine un esempio ottenuto dal programma per elettroni non equivalenti, la configurazione p^2s , vedi fig.8.17. Si noti la comparsa delle funzioni G^k .

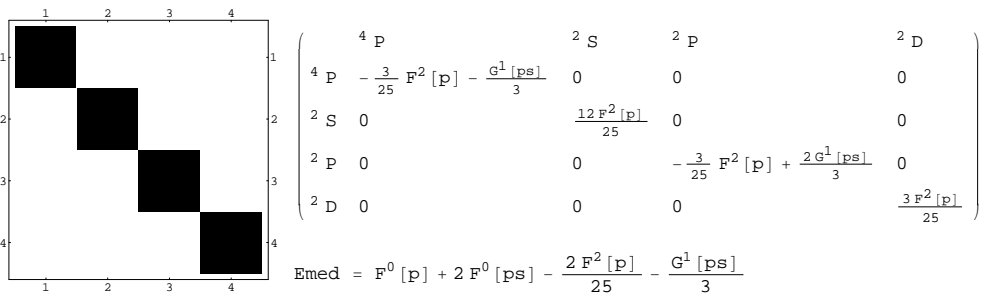


Figura 8.17: Struttura a blocchi per H nel sottospazio $L_z = 0, S_z = 1/2$ per una configurazione p^2s . I valori riportati sono quelli di $E - E_{med}$.

Dai risultati di questo paragrafo è immediato vedere che la forma generale dell’energia è ancora la (8.229) ma i coefficienti $f_k(a)$ e $g_k(a, b)$ sono modificati per gli elettroni dei gusci incompleti. Uguagliando le espressioni in F^k, G^k ottenute in questo paragrafo rispettivamente

a

$$\frac{q_a(q_a - 1)}{2} \sum_{k=0} \delta f_k(a) F^k(a, a); \quad \sum_{a < b} q_a q_b \sum_{k=0} \delta g_k(a, b) G^k(a, b)$$

si ottengono le variazioni dei coefficienti. Ad esempio per il carbonio, con $q_{2p} = 2$, si ha, a seconda dello stato: nello stato fondamentale 3P , :

$$\delta f_2(2p) = \begin{cases} -\frac{3}{25} & \text{termine: } {}^3P \\ +\frac{12}{25} & \text{termine: } {}^1S \\ +\frac{3}{25} & \text{termine: } {}^1D \end{cases}$$

Come altro esempio per la configurazione eccitata dell'azoto, $1s^2 2s^2 2p^2 3s$, dalla fig.8.17 si ha

$$\delta f_2(2p) = \begin{cases} -\frac{3}{25} & \text{termine: } {}^4P \\ -\frac{3}{25} & \text{termine: } {}^2P \\ +\frac{12}{25} & \text{termine: } {}^2S \\ +\frac{3}{25} & \text{termine: } {}^2D \end{cases}; \quad 2 \delta g_1(2p, 3s) = \begin{cases} -\frac{1}{3} & \text{termine: } {}^4P \\ +\frac{2}{3} & \text{termine: } {}^2P \\ 0 & \text{termine: } {}^2S \\ 0 & \text{termine: } {}^2D \end{cases}.$$

Ovviamente $\delta g_1(3s, 2p) = \delta g_1(2p, 3s)$.

Gli scostamenti dall'energia media possono essere calcolati una volta per tutte e tabulati, estese tabelle si trovano nel libro di Slater [Slater].

Nel caso generale il termine di interazione per una coppia di orbitali non equivalenti può essere diverso da $F^0(a, b)$ (vedi eq.(8.229)), la forma generale per l'energia è dunque:

$$E = \sum_a q_a I(a) + \sum_a \frac{q_a(q_a - 1)}{2} \sum_{k=0} f_k(a) F^k(a, a) + \sum_{a < b} q_a q_b \left[\sum_k f_k(a, b) F^k(a, b) + \sum_{k=0} g_k(a, b) G^k(a, b) \right]. \quad (8.241)$$

8.E Teoria elementare dei multipletti

Avendo a disposizione uno strumento per stimare le funzioni d'onda, l'equazione di Hartree, e sapendo scrivere la forma degli autovalori di H in termini di integrali di queste funzioni d'onda, possiamo incominciare a fare qualche verifica della teoria. Una vasta gamma di confronti fra teoria ed esperimenti si trova nei classici testi di Slater e Condon e Shortley, qui ci limitiamo ai casi più semplici.

Il punto più interessante è il seguente: come si vede dalle figure 8.14, 8.16 le differenze di energie fra i vari multipletti dipendono da pochi parametri, gli integrali F^k, G^k : eliminando tali parametri possiamo ottenere delle relazioni valide nella sola ipotesi che la funzione d'onda di singola particella sia indipendente dal particolare multipletto considerato, cosa automatica in un'equazione come quella di Hartree che dipende solo dalla configurazione elettronica.

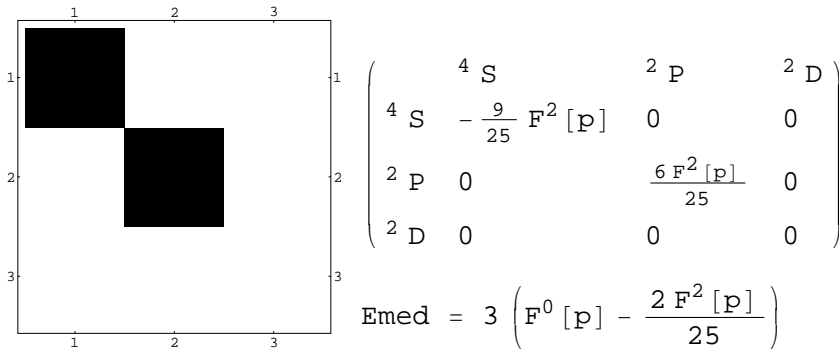


Figura 8.18: Struttura a blocchi per H nel sottospazio $L_z = 0, S_z = 0$ per una configurazione p^3 . I valori riportati sono quelli di $E - E_{med}$.

Atomo	Config.	$\frac{{}^1S - {}^1D}{{}^1D - {}^3P}$	Atomo	Config.	$\frac{{}^2P - {}^2D}{{}^2D - {}^4S}$
teoria:		1.50	teoria:		0.667
C	$2p^2$	1.13	N	$2p^3$	0.500
Si	$3p^2$	1.48	P	$3p^3$	0.648
Ge	$4p^2$	1.50	As	$4p^3$	0.715
Sn	$5p^2$	1.39	Sb	$5p^3$	0.908
O	$2p^4$	1.14	Bi	$6p^3$	1.121
S	$3p^4$	1.43			
Te	$5p^4$	1.50			

Tabella 8.7: Rapporti fra le separazioni dei multipletti, confronto fra teoria ed esperimento.

Ad esempio dalla 8.14 per le configurazioni p^2, p^4 e dall'analogia figura 8.18 per la configurazione p^3 seguono le relazioni:

$$\frac{E({}^1S) - E({}^1D)}{E({}^1D) - E({}^3P)} = \frac{3}{2}; \quad \frac{E({}^2P) - E({}^2D)}{E({}^2D) - E({}^4S)} = \frac{2}{3}. \quad (8.242)$$

Un confronto fra teoria ed esperimento²⁴ è fornito nella tabella 8.7. Analoghi raffronti possono essere fatti per gli ioni. L'accordo qualitativo è buono, si tenga conto che nella (8.242) un errore δE sull'energia provoca sul rapporto un errore dell'ordine di $\delta E / \Delta E$, dove ΔE è la separazione dei termini spettroscopici. Restano comunque discrepanze quantitative rilevanti, soprattutto per gli atomi leggeri.

Per fare un confronto più dettagliato occorre considerare un modello specifico per le funzioni d'onda, ad esempio quelle ottenute risolvendo l'equazione di Hartree.

Proviamo ad esempio a verificare la sequenza di riempimento dei gusci p . Dall'equazione di Hartree possiamo stimare l'energia di un atomo e l'energia dello ione ottenuto togliendo un

²⁴I valori sperimentali riportati sono una media sui livelli di struttura fine.

elettrone: la differenza è per definizione il potenziale di ionizzazione, I . I risultati sono riassunti in figura 8.19. Anche in questo caso c'è un accordo qualitativo ed in particolare è riprodotta la discontinuità nella crescita di I in corrispondenza dei gusci semi-completi. L'accordo è molto buono per i gusci completi, p^6 : in questo caso, come aspettato, l'approssimazione di simmetria sferica adottata nello scrivere l'equazione di Hartree è ben verificata.

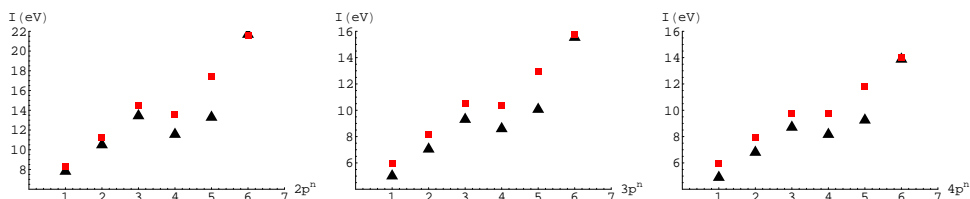


Figura 8.19: Potenziale di ionizzazione per le sequenze $2p^n$, $3p^n$, $4p^n$. I quadrati corrispondono ai dati sperimentali, i triangoli alle stime con l'equazione di Hartree.

Notiamo che i risultati sono ottenuti sottraendo le energie totali dei sistemi atomici, ad esempio e per la configurazione $4p^6$ (Kr) il potenziale di ionizzazione è la differenza fra due numeri relativamente grandi:

$$E(Kr^+) - E(Kr) = [-74792.4 - (-74806.3)] \text{ eV} \simeq 13.9 \text{ eV},$$

ciò indica che l'approssimazione agli autovalori dell'Hamiltoniana è notevole.

Un'approssimazione maggiore è necessaria per ricavare con questo metodo il comportamento degli orbitali f , questo punto è rimandato ai paragrafi successivi dove è elaborata un'approssimazione più precisa alle funzioni d'onda, l'equazione di *Hartree - Fock*.

8.F Equazione di Hartree - Fock

Nella sezione 8.5 abbiamo presentato le idee generali dell'approssimazione di Hartree - Fock (nel seguito HF), vediamo ora in concreto come si scrivono e si risolvono le equazioni relative ai sistemi atomici.

L'idea fisica di base, vedi paragrafo 8.5, è che un sistema a molti corpi possa essere ben descritto tramite funzioni d'onda di singola particella, il principio variazionale ci guida nel ricercare, fra tutte le funzioni possibili, quelle che minimizzano l'energia, e che quindi rappresentano la scelta "migliore possibile".

Prima di passare all'esposizione una nota di carattere generale. Il lettore dovrebbe cominciare ad elaborare il concetto che le funzioni d'onda di singola particella di cui stiamo parlando a tutti gli effetti descrivono dei gradi di libertà effettivi del sistema ed hanno poco o nulla a che fare con l'idea intuitiva di associare un'onda "materiale" ad una particella reale. Come sappiamo il fenomeno dell'*entanglement* è una caratteristica della meccanica quantistica e a livello di sistemi come quelli atomici, o più complicati, entra in maniera essenziale nella descrizione del sistema: se si scrive una funzione d'onda come un determinante di Slater non ha assolutamente senso dire che l'elettrone numero 1 è nell'orbitale 2 etc. In sistemi interagenti come quelli atomici, e più ancora in situazioni come l'elio liquido, i solidi etc., la questione è anche più complicata: non è nemmeno detto che i gradi di libertà effettivi usati per descrivere il

sistema in una certa approssimazione siano facilmente identificabili con particelle “fisiche”. Un esempio elementare è quello visto nel paragrafo 8.D.4: nella costruzione degli autostati di L^2, S^2 si è ribadito che gli operatori associati alle singole particelle, come ℓ_i, s_i , non appartengono nemmeno all’insieme delle osservabili fisiche. Nel seguito vedremo che una buona approssimazione delle funzioni d’onda atomiche richiede una sovrapposizione di determinanti di Slater basati addirittura su diverse configurazioni elettroniche, es. $1s^2$ e $1s2s$ per l’elio, ed è ovvio che non ha molto senso in questo caso nemmeno assegnare astrattamente un elettrone ad un dato orbitale. Situazioni simili si presentano in fisica dei solidi, in cui le eccitazioni elementari che descrivono il comportamento del sistema non sono necessariamente legate in maniera semplice alle particelle costituenti.

Ci sono diverse equazioni che vanno genericamente sotto il nome di approssimazione di Hartree - Fock, noi ci limiteremo per il momento alla più semplice che si basa sui seguenti assunti:

- 1) Le funzioni d’onda di singola particella sono supposte essere del tipo

$$\psi_{n\ell m\sigma}(\mathbf{r}, \vec{\sigma}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\Omega) \chi_{\sigma}(\vec{\sigma}), \quad (8.243)$$

con funzioni d’onda ortogonali. La (8.243) contiene due ipotesi:

- L’approssimazione di campo centrale che sarà utilizzata nella derivazione del principio variazionale.
- L’assunzione che la parte radiale della funzione d’onda sia la stessa per le due componenti dello spin. Si può lasciare cadere questa ipotesi e scrivere delle equazioni di Hartree - Fock generalizzate.

- 2) Supporremo che la funzione d’onda del sistema sia scrivibile in termini di funzioni d’onda di tipo (8.243) appartenenti ad *un’unica configurazione elettronica*. Ad esempio questo significa che per il carbonio le uniche incognite saranno le funzioni d’onda radiali R_{1s}, R_{2s}, R_{2p} . Questa approssimazione è anche chiamata SCHF, *single configuration Hartree - Fock*. Se si lascia cadere questa restrizione è possibile costruire un’approssimazione chiamata MCHF (multi configuration HF), in cui le funzioni d’onda di base sono costruite sommando determinanti di Slater costruiti con configurazioni diverse.

È chiaro che ogni vincolo sulla forma delle funzioni d’onda restringe lo spazio in cui applicare il principio variazionale. Le funzioni d’onda del sistema sono descritte da combinazioni lineari dei determinanti di Slater Ψ_{α} costruiti con le funzioni d’onda (8.243), è su questo insieme di funzioni che useremo il principio variazionale.

L’approssimazione che stiamo usando è quella minimale che rispetta i principi base della meccanica quantistica, in particolare il principio di Pauli.

Il primo problema è: su quale combinazione di Ψ_{α} dobbiamo applicare il principio variazionale? Nel caso di sistemi con solo gusci chiusi non ci sono problemi, c’è un unico determinante possibile, ma il problema si presenta per tutti gli altri sistemi. Noi assumeremo la validità dell’accoppiamento di Russel - Saunders, cioè che L, S siano buoni numeri quantici, ed in questo contesto abbiamo due possibilità:

- a) Scriviamo l’equazione di HF per *l’energia media* del sistema, nel senso della sezione 8.D.2. Questo metodo ha il vantaggio di dover effettuare un solo calcolo per tutti i

multipli corrispondenti ad una data configurazione elettronica, con le funzioni d'onda ottenute si possono calcolare gli integrali F^k etc. incontrati in precedenza e sviluppare la teoria in modo parallelo a quella del paragrafo 8.E. Rispetto all'approssimazione di Hartree le cose saranno un pò migliori, avendo tenuto in conto gli effetti di scambio, ma predizioni come la (8.242), che non dipendono dal tipo di funzione d'onda, non saranno migliorate.

- b) Possiamo scrivere la *forma* dell'elemento di matrice dell'Hamiltoniana sul livello atomico a cui siamo interessati e minimizzare l'energia. Lo svantaggio è che occorrerà un calcolo diverso per ogni multipletto.

Noi abbiamo già calcolato la forma generale dell'elemento di matrice $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$, vedi eq. (8.229) che qui riportiamo:

$$E = \sum_a q_a I(a) + \sum_a \frac{q_a(q_a - 1)}{2} \sum_{k=0} f_k(a) F^k(a, a) + \quad (8.244)$$

$$+ \sum_{a < b} q_a q_b \left[\sum_k f_k(a, b) F^k(a, b) + \sum_{k=0} g_k(a, b) G^k(a, b) \right].$$

L'unica cosa che cambia fra le alternative a), b) delineate sopra è il valore dei coefficienti f_k, g_k : per l'energia media sono quelli scritti nella eq.(8.229), nel caso generico variano da uno stato all'altro.

Dobbiamo allora minimizzare l'espressione (8.244) sotto il vincolo di ortogonalità per le funzioni (8.243). Funzioni con ℓ, m diverso sono ortogonali in virtù della componente angolare $Y_{\ell m}$, l'unico problema è l'ortogonalità delle funzioni d'onda radiale con lo stesso ℓ . Imporremo l'ortogonalità e la normalizzazione tramite dei moltiplicatori di Lagrange:

$$V_L = \sum_i \varepsilon_i [(P_i, P_i) - 1] + \sum_{i \neq j} \delta_{\ell_i \ell_j} \varepsilon_{ij} (P_i, P_j). \quad (8.245)$$

Nella (8.245) la somma corre su tutti gli elettroni e la notazione $(,)$ indica in prodotto scalare per le funzioni d'onda radiali ridotte P_i :

$$(P_i, P_j) \equiv \int_0^\infty P_i(r) P_j(r) dr. \quad (8.246)$$

Conviene riscrivere la (8.245) come una somma sui soli orbitali, mettendo assieme i termini uguali (gli elettroni dello stesso orbitale hanno per definizione la stessa funzione d'onda):

$$V_L = \sum_a q_a \varepsilon_a [(P_a, P_a) - 1] + 2 \sum_{a < b} \delta_{\ell_a \ell_b} q_a q_b \varepsilon_{ab} (P_a, P_b). \quad (8.247)$$

Notiamo che i moltiplicatori di Lagrange ε_{ab} sono necessariamente *simmetrici*. Per brevità nel seguito ometteremo i fattori $\delta_{\ell_a \ell_b}$ sottintendendo automaticamente che

$$\varepsilon_{ab} = 0 \quad \text{per } \ell_a \neq \ell_b.$$

Le equazioni di Hartree - Fock sono allora ottenute da

$$\frac{\delta}{\delta P_a(r)} [E - V_L] = 0. \quad (8.248)$$

Il calcolo è semplice, trattandosi di funzionali quadratici e quartici. Usando le definizioni contenute nella (8.229) ad esempio:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta P_a(r)} F^k(a, a) &= 4 \left[\int ds P_a(s) P_a(s) U(s, r) \right] P_a(r) = 4 \frac{1}{r} Y^k(a, a; r) P_a(r); \\ \frac{\delta}{\delta P_a(r)} F^k(a, b) &= 2 \left[\int ds P_b(s) P_b(s) U(s, r) \right] P_a(r) = 2 \frac{1}{r} Y^k(b, b; r) P_a(r); \\ \frac{\delta}{\delta P_a(r)} G^k(a, b) &= 2 \left[\int ds P_a(s) P_b(s) U(s, r) \right] P_b(r) = 2 \frac{1}{r} Y^k(a, b; r) P_b(r). \end{aligned}$$

Le funzioni potenziale Y^k sono simili a quelle già viste nello studio dell'equazione di Hartree:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} Y^k(n_1 \ell_1, n_2 \ell_2; r) &= \int_0^r ds \frac{1}{r} \left(\frac{s}{r} \right)^k P_{n_1 \ell_1}(s) P_{n_2 \ell_2}(s) \\ &+ \int_r^\infty ds \frac{1}{s} \left(\frac{r}{s} \right)^k P_{n_1 \ell_1}(s) P_{n_2 \ell_2}(s). \end{aligned} \quad (8.249)$$

Notiamo che la variazione del termine di scambio produce un fattore in cui l'incognita, P_a , è sotto il segno di integrale, mentre la variazione dei termini F^k dà luogo ad usuali termini di potenziale. Usando le espressioni precedenti²⁵ si ha ricavato per la (8.247):

$$\begin{aligned} 2q_a \varepsilon_a P_a + 2q_a \sum_b q_b \varepsilon_{ab} P_b &= 2q_a \mathcal{L}_a P_a + 4 \frac{q_a(q_a - 1)}{2} \sum_{k=0} f_k(a) \frac{1}{r} Y^k(a, a; r) P_a \\ &+ 2q_a \sum_{b \neq a} q_b \left[\frac{1}{r} Y^0(b, b; r) P_a + \sum_{k=0} g_k(a, b) \frac{1}{r} Y^k(a, b; r) P_b(r) \right]; \end{aligned}$$

con

$$\mathcal{L}_a = \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_a(\ell_a + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right). \quad (8.250)$$

Infine dividendo per $2q_a$:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_a P_a + (q_a - 1) \sum_{k=0} f_k(a) \frac{1}{r} Y^k(a, a; r) P_a + \\ \sum_{b \neq a} q_b \left[\frac{1}{r} Y^0(b, b; r) P_a + \sum_{k=0} g_k(a, b) \frac{1}{r} Y^k(a, b; r) P_b(r) \right] &= \varepsilon_a P_a + \sum_b q_b \varepsilon_{ab} P_b. \end{aligned} \quad (8.251)$$

Il sistema di equazioni integro - differenziali (8.251), un'equazione per ogni orbitale, si può risolvere iterativamente, con tecniche simili a quelle viste per l'equazione di Hartree. I parametri "diagonali" ε_a hanno il ruolo di autovalori. Resta da capire il significato dei parametri ε_{ab} ed il loro calcolo.

²⁵Siamo un pò prolissi nella scrittura dell'equazione finale perchè se il lettore vuole calcolarsi la forma esplicita delle equazioni o confrontarsi con altri testi possa capire da dove derivano i vari coefficienti numerici, spesso in testi diversi sono usate convenzioni diverse.

8.F.1 Parametri ε_{ab} e unicità della soluzione

Se moltiplichiamo l'equazione (8.251) per P_b ed integriamo possiamo esprimere ε_{ab} in termini di integrali delle funzioni P_a . Questi integrali sono proporzionali alla sovrapposizione fra funzioni d'onda radiali diverse e quindi in generale sono "piccoli". È importante, sia dal punto di vista numerico che di principio, chiarire cosa comporta la loro presenza. Consideriamo due orbitali a, b con lo stesso momento angolare, rilevante per ε_{ab} . In questo caso l'operatore differenziale \mathcal{L} è lo stesso e, essendo autoaggiunto:

$$(P_b, \mathcal{L}_a P_a) - (P_a, \mathcal{L}_b P_b) = 0. \quad (8.252)$$

Sostituendo le equazioni per P_a e P_b nella (8.252) si ottiene:

$$\begin{aligned} q_b \varepsilon_{ab} - q_a \varepsilon_{ba} = & \sum_{k=0} \sum_{c \neq a, b} q_c R^k(ac, bc) [g_k(a, c) - g_k(b, c)] \\ & - R^0(aa, ab) [1 + q_a g_0(a, b)] + R^0(bb, ab) [1 + q_b g_0(a, b)] + \\ & \sum_{k>0} R^k(aa, ab) [(q_a - 1) f_k(a) - q_a g_k(a, b)] - \sum_{k>0} R^k(bb, ab) [(q_b - 1) f_k(b) - q_b g_k(a, b)]. \end{aligned} \quad (8.253)$$

Nello scrivere la (8.253) si è fatto uso delle relazioni $f_0(a) = 1$ e $g_k(a, b) = g_k(b, a)$. Gli integrali R^k che compaiono sono quelli già incontrati nel calcolo degli elementi di matrice, eq.(8.212):

$$R^k(ab, cd) = \int ds dt P_a(s) P_b(s) U^k(s, t) P_c(t) P_d(t). \quad (8.254)$$

Ricordiamo ora che il parametro ε_{ab} è *simmetrico* in a, b , si hanno perciò queste possibilità:

C1) $q_a \neq q_b$. In questo caso la (8.254) fornisce l'espressione di ε_{ab} .

C2) $q_a = q_b$. In questo caso si hanno due possibilità

C2a) La combinazione di coefficienti a destra della (8.254) è identicamente nulla. In questo caso i coefficienti ε_{ab} sono indeterminati, vedremo dopo il significato di questa affermazione, anticipiamo un risultato rilevante, dovuto a Koopman, secondo cui in queste situazioni i parametri ε_{ab} possono essere scelti nulli.

C2b) La combinazione di coefficienti a destra della (8.254) *non* è identicamente nulla. La relazione impone allora un forte vincolo sulle soluzioni, cioè il lato destro deve essere nullo perchè $q_a = q_b$ ed i coefficienti ε_{ab} vanno determinati col metodo accennato all'inizio del paragrafo: moltiplichiamo per P_b l'equazione di P_a ed integriamo, e poi sommiamo la stessa espressione con a, b scambiati. Chiamando \mathcal{F} l'operatore integro - differenziale a sinistra nella eq.(8.251) si ha (per $q_a = q_b$):

$$2q_a \varepsilon_{ab} = (P_b, \mathcal{F}_a P_a) + (P_a, \mathcal{F}_b P_b). \quad (8.255)$$

Noi tratteremo solo i casi semplici di atomi con al massimo 2 gusci non completi. Vediamo cosa succede in questi casi.

Tutti i gusci chiusi

Nel paragrafo 8.D.3, in particolare vedi pag.554, abbiamo dimostrato che l'interazione di un elettrone con un guscio chiuso non dipende dai numeri quantici azimutali ma solo dal momento angolare. Questo in particolare implica che se almeno uno degli orbitali nei coefficienti $g_k(c, d)$ appartiene ad un guscio chiuso allora questo coefficiente dipende solo dal momento angolare, ed in particolare è uguale al coefficiente calcolato per l'energia media, eq.(8.229) che qui riportiamo per comodità:

$$f_0(a) = 1; \quad f_k(a) = -\frac{(2\ell_a + 1)}{4\ell_a + 1} \begin{pmatrix} \ell_a & k & \ell_a \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2; \quad (8.256)$$

$$g_k(a, b) = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \ell_a & k & \ell_b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2.$$

Questo dice immediatamente che la somma in c nel primo termine della (8.253) è identicamente nulla (ricordiamo che a, b hanno lo stesso momento angolare, ℓ). Per $k = 0$ il coefficiente del secondo termine della (8.253), usando le (8.256) si annulla, vedi eq.(8.211):

$$-1 + 2(2\ell + 1) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \ell & 0 & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = 0.$$

Per gli altri termini notiamo che in un guscio chiuso $q_a = 2(2\ell_a + 1)$ e quindi $4\ell_a + 1 = q_a - 1$. Quindi anche l'ultimo termine è identicamente nullo:

$$-(4\ell - 1) \frac{(2\ell + 1)}{4\ell + 1} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 + 2(2\ell + 1) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = 0.$$

Quindi per gusci chiusi siamo nel caso C2a) elencato precedentemente, e per il risultato preannunciato nel punto C2a) in questo caso i parametri ε_{ab} possono essere posti uguali a 0.

Un solo guscio incompleto

È la tipologia che, assieme alla precedente, esaurisce il caso degli atomi nello stato fondamentale. Fra i tre orbitali a, b, c del primo termine nella (8.253) almeno 2 sono completi, quindi questo termine si annulla per il motivo già visto. Se a, b sono orbitali completi si annullano anche gli altri due termini, quindi l'unico caso non banale si ha per ε_{ab} con a appartenente ad un guscio completo mentre b è un orbitale di un guscio incompleto (o viceversa, la cosa è equivalente per la simmetria di ε). Siccome il guscio a è completo i primi termini nella seconda e terza riga della (8.253) sono nulli, rimane quindi

$$(q_b - q_a)\varepsilon_{ab} = R^0(bb, ab)(1 + q_b g_0(a, b) - \sum_{k>0} R^k(bb, ab) [(q_b - 1)f_k(b) - q_b g_k(a, b)]). \quad (8.257)$$

Quindi in un atomo con un solo guscio incompleto gli unici termini fuori diagonale che compaiono sono quelli relativi ad un accoppiamento fra questo guscio e gli altri dello stesso momento angolare. Il primo caso che si presenta è quello del Li, non si hanno accoppiamenti fuori diagonale invece per il carbonio, essendo presente il solo guscio incompleto p^2 .

Due gusci incompleti

Se a, b sono orbitali di gusci completi di nuovo i coefficienti della (8.253) sono identicamente nulli (e come vedremo i relativi ε_{ab} possono essere posti a zero). Se a appartiene ad un guscio completo e b no si ha $q_a \neq q_b$ ed il moltiplicatore ε_{ab} si determina con la (8.253) o con la (8.255). Se invece entrambi gli orbitali appartengono a gusci incompleti le cose possono complicarsi. Se $q_a \neq q_b$ si usa l'equazione

per determinare ε_{ab} ma se $q_a = q_b$ occorre distinguere fra la possibilità C2a) e la C2b). Nel caso in esame (2 soli orbitali non completi) l'orbitale c è sicuramente completo ed il primo termine nella (8.253) è nullo, bisogna allora controllare solo gli altri due. Se questi sono identicamente nulli allora di nuovo ε_{ab} è indeterminato e si ritorna ai casi precedenti, se invece questi non sono identicamente nulli si ha un vincolo per le soluzioni ed allora i coefficienti ε_{ab} vanno fissati con la (8.255). Questo caso si presenta, ad esempio per l'elio eccitato, nella configurazione $1s2s$. Ci sono due termini possibili, $^3S, ^1S$. Usando le tabelle 8.8, o i programmi annessi al capitolo, si ricava, per i coefficienti non nulli:

$$\begin{aligned} ^3S : \quad g_0(1s, 2s) &= -1 \quad \Rightarrow \quad 1 + g_0(1s, 2s) = 0 \\ ^1S : \quad g_0(1s, 2s) &= +1 \quad \Rightarrow \quad 1 + g_0(1s, 2s) = 2 \end{aligned}$$

8.F.2 Unicità della soluzione e teorema di Koopman

Nel caso dell'equazione di Schrödinger radiale per una singola particella l'unicità della soluzione per uno stato legato è determinata da *due* condizioni: $R_{n\ell} \in \mathbb{L}^2$ e, ad esempio $R_{n\ell}(r) > 0$ per $r \rightarrow 0$. L'ultima è solo una scelta di fase, ma occorre fare una volta per tutte questa scelta se si vuole l'unicità della soluzione.

Veniamo ora al caso dei determinanti di Slater. La forma dei determinanti è

$$\Psi = \det(\psi_i(q_j)), \quad (8.258)$$

e sicuramente Ψ è invariante sotto qualunque trasformazione unitaria

$$\psi_j(q_j) \rightarrow U_{ik} \psi_k(q_j), \quad (8.259)$$

ed in generale per qualunque trasformazione lineare fra le righe del determinante stesso. Le trasformazioni (8.259) lasciano invariate le condizioni di ortogonalità $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, quindi, generalizzando il caso unidimensionale, in questo caso l'unicità di scrittura per Ψ proviene dal fissare le fasi relative fra le varie ψ_i . Nel caso dell'equazione di HF la libertà indicata nella (8.259) è più ristretta: abbiamo assunto la forma (8.243) per la soluzione, questo fissa parzialmente le fasi ed in particolare avendo assunto che la parte radiale sia la stessa per i due spinori χ_{\pm} sono ammissibili *solo* le trasformazioni che cambiano le funzioni d'onda con χ_+ e χ_- nello stesso modo. Ad esempio per il Li $1s^2 2s$ un determinante è

$$\begin{vmatrix} R_{10}(r_1)\chi_+(\sigma_1) & R_{10}(r_2)\chi_+(\sigma_2) & R_{10}(r_3)\chi_+(\sigma_3) \\ R_{10}(r_1)\chi_-(\sigma_1) & R_{10}(r_2)\chi_-(\sigma_2) & R_{10}(r_3)\chi_-(\sigma_3) \\ R_{20}(r_1)\chi_+(\sigma_1) & R_{20}(r_2)\chi_+(\sigma_2) & R_{20}(r_3)\chi_+(\sigma_3) \end{vmatrix}. \quad (8.260)$$

Una trasformazione che mischi la prima e la terza riga non è permessa perchè in questo caso l'orbitale $1s$ con $s_z = -1/2$ avrebbe una funzione d'onda diversa da quello con $s_z = +1/2$.

Lo stesso discorso può essere fatto per la parte $Y_{\ell m}$, e solo le trasformazioni lineari fra funzioni d'onda radiali con lo stesso ℓ sono ammissibili. Se fissiamo la fase in modo che le P_a siano reali allora le trasformazioni si riducono a trasformazioni ortogonali. Per l'equazione di HF la situazione si complica per i seguenti motivi:

- a) In generale la soluzione è la somma di diversi determinanti di Slater.

- b) Nello scrivere l'equazione la condizione di ortogonalità è un *risultato*, è cioè imposto tramite moltiplicatori di Lagrange. Se effettuiamo una trasformazione ortogonale tra le funzioni P_a l'equazione di HF cambia forma. Se poniamo $\lambda_{ab} = q_a \varepsilon_{ab}$ è facile vedere che la matrice λ si trasforma con $U^\dagger \lambda U$, quindi se esistono trasformazioni ortogonali ammissibili fra le P_a il valore dei vincoli dipende dalla matrice di rotazione, come facciamo a calcolarli per poter poi trovare la soluzione dell'equazione di HF?

Il principio variazionale anche in questo caso aiuta a chiarire la questione. L'unicità o meno del minimo dell'energia non dipende chiaramente dai moltiplicatori di Lagrange quindi la domanda corretta è: esistono trasformazioni ortogonali fra le P_a che lasciano invariata l'energia? Se esistono allora sicuramente le funzioni d'onda radiali non sono univocamente determinate ed è necessario introdurre una condizione aggiuntiva all'equazione di HF, questa condizione fisserà i parametri ε_{ab} indeterminati.

Consideriamo allora una trasformazione ortogonale infinitesima tra due orbitali a, b con lo stesso momento angolare:

$$P_a \rightarrow P_a + \theta P_b; \quad P_b \rightarrow P_b - \theta P_a; \quad \theta \ll 1. \quad (8.261)$$

Il caso generale si ottiene come prodotto di rotazioni fra coppie di orbitali, quindi non perdiamo nulla in generalità considerando questo caso. Isoliamo nella (8.244) la parte che dipende dagli orbitali a, b

$$\begin{aligned} E(a, b) = & q_a I(a) + q_b I(b) + \frac{q_a(q_a - 1)}{2} \sum_{k=0} f_k(a) F^k(a, a) + \frac{q_b(q_b - 1)}{2} \sum_{k=0} f_k(b) F^k(b, b) \\ & + q_a q_b \left[F^0(a, b) + \sum_{k=0} g_k(a, b) G^k(a, b) \right] + \\ & + \sum_c q_a q_c \left[F^0(a, c) + \sum_{k=0} g_k(a, c) G^k(a, c) \right] + \sum_c q_b q_c \left[F^0(b, c) + \sum_{k=0} g_k(b, c) G^k(b, c) \right]. \end{aligned}$$

Usando le ovvie variazioni:

$$\begin{aligned} \delta_\theta F^k(a, a) &= 4\theta R^k(aa, ab); & \delta_\theta F^k(b, b) &= -4\theta R^k(bb, ab); \\ \delta_\theta F^k(a, b) &= 2\theta [R^k(ab, bb) - R^k(aa, ab)]; & \delta_\theta G^k(a, b) &= 2\theta [R^k(bb, ab) - R^k(aa, ab)]; \\ \delta_\theta F^0(a, c) &= 2\theta R^0(ab, cc); & \delta_\theta F^0(b, c) &= -2\theta R^0(ab, cc); \\ \delta_\theta G^k(a, c) &= 2\theta R^k(ac, bc); & \delta_\theta G^k(b, c) &= -2\theta R^k(ac, bc), \end{aligned}$$

si ottiene

$$\begin{aligned} \delta_\theta E(a, b) = & 2\theta (q_a - q_b) (a, \mathcal{L}b) \\ & + 2\theta q_a R^k(aa, ab) [(q_a - 1)f_k(a) - q_b \delta_{k0} - q_b g_k(a, b)] \\ & - 2\theta q_b R^k(bb, ab) [(q_b - 1)f_k(b) - q_a \delta_{k0} - q_a g_k(a, b)] \\ & + 2\theta \sum_c q_c (q_a - q_b) \left[R^0(ab, cc) + \sum_k (g_k(a, c) - g_k(b, c)) R^k(ac, bc) \right]. \end{aligned} \quad (8.262)$$

Vediamo quindi che si ha invarianza in forma per E se $q_a = q_b$ e se i coefficienti che compaiono nella (8.262) sono identicamente nulli. Questo succede in particolare se a, b sono orbitali appartenenti a gusci chiusi. In questo caso le condizioni sulla (8.262) si riducono a quelle già viste nella (8.253). In questo caso quindi sicuramente le equazioni di HF non fissano la soluzione, perchè una qualunque trasformazione ortogonale lascia invariante il minimo di E , ma necessitano una condizione supplementare. Per trasformazioni unitarie i vincoli $\lambda_{ab} = q_b \varepsilon_{ab}$ (compreso il termine diagonale, $\lambda_{aa} = q_a \varepsilon_a$) trasformano con $U^\dagger \lambda U$ e, per $q_a = q_b$, la matrice λ_{ab} è simmetrica. È allora possibile diagonalizzare λ (e quindi ε), annullando quindi i termini fuori diagonale per i moltiplicatori di Lagrange, è questo il vincolo aggiuntivo: per gusci completi i moltiplicatori di Lagrange fuori diagonale sono nulli. Il significato fisico è chiaro: gli autovalori della matrice λ , che appaiono dopo la trasformazione unitaria come moltiplicatori di Lagrange diagonali, sono i valori estremali per i termini λ_{aa} (questo vale sempre per gli autovalori di una matrice simmetrica), siccome i termini $\lambda_{aa} = q_a \varepsilon_a$ hanno il significato dell'energia per l'elettrone nell'orbitale a , l'estremizzazione dei parametri corrisponde ad applicare il principio di minima energia per il singolo orbitale. Questa interpretazione per ε_a è suffragata da un calcolo simile a quello effettuato per l'approssimazione di Hartree, lasciamo al lettore l'esercizio.

Quanto visto fin qui ha un'interpretazione *algebraica* semplice. Nel caso di soli gusci chiusi si ha un *unico* determinante di Slater possibile. Supponiamo ora di effettuare la trasformazione (8.261) (scriviamo solo la parte interessante del determinante):

$$\Psi \rightarrow \begin{vmatrix} \chi_+(\sigma_1)(P_a(r_1) + \theta P_b(r_1))Y_{\ell m}(\Omega_1) & \dots \\ \dots & \dots \\ \chi_+(\sigma_1)(P_b(r_1) - \theta P_a(r_1))Y_{\ell m}(\Omega_1) & \dots \end{vmatrix}$$

In un guscio chiuso compaiono *tutte* le combinazioni $\chi_{\pm} Y_{\ell m}$ possibili quindi effettivamente le due righe scritte sono una combinazione lineare di righe preesistenti, ed il determinante di Slater è invariante. Questo *non* succede ad esempio nel caso dell'esempio (8.260): una trasformazione ortogonale dà luogo nella seconda riga della (8.260) ad una struttura del tipo $\chi_- R_{20}(r_1)$ che non era presente nel determinante originale.

Questa osservazione ci dice immediatamente che in generale per sistemi descritti da un unico determinante in cui sono ammissibili trasformazioni ortogonali fra le righe, la Ψ è invariante, quindi il minimo dell'energia è stazionario e i moltiplicatori di Lagrange devono essere messi a zero con una trasformazione unitaria, solo in questo caso si ha unicità della soluzione per le equazioni di HF.

Riassumendo il teorema di Koopman dice che per gusci chiusi, o in generale per sistemi in cui i coefficienti della (8.262) sono nulli, i coefficienti ε_{ab} possono essere posti a zero e i parametri diagonali hanno l'interpretazione di energie dell'orbitale.

Questo lungo ragionamento permette di risolvere l'ambiguità riscontrata nell'analisi della (8.253): come avevamo anticipato i fattori indeterminati da questa equazione possono essere posti a zero. L'unica eccezione è il caso C2b), per cui occorre usare la (8.255). Notiamo che il ragionamento fatto spiega immediatamente perchè nel caso dell'elio $1s2s, {}^3S$ non si avevano problemi: il determinante di Slater che descrive lo stato è unico ed è invariante, come si vede scrivendo

$$\begin{vmatrix} \chi_+(\sigma_1)R_{10}(r_1) & \chi_+(\sigma_2)R_{10}(r_2) \\ \chi_+(\sigma_2)R_{10}(r_2) & \chi_+(\sigma_2)R_{20}(r_2) \end{vmatrix} = \chi_+(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2) \begin{vmatrix} R_{10}(r_1) & R_{10}(r_2) \\ R_{10}(r_2) & R_{20}(r_2) \end{vmatrix}.$$

Abbiamo ora a disposizione tutti gli elementi necessari per la scrittura e la soluzione delle equazioni di Hartree - Fock, cosa che è fatta nei programmi numerici elencati alla fine del capitolo.

8.G Proprietà di trasformazione dei determinanti di Slater

Cominciamo col dimostrare che un guscio completo è invariante per rotazioni spaziali e rotazioni di spin, cioè ha $L = 0$ e $S = 0$:

Proprietà 1. *Il determinante di Slater di un guscio completo ha $L = 0$ e $S = 0$. Indichiamo genericamente con $\varphi_i(k)$ la funzione d'onda della particella k nello stato i . Per definizione di determinante*

$$\Psi = \varepsilon_{i_1 i_2 \dots i_N} \varphi_{i_1}(1) \dots \varphi_{i_N}(N) \quad (8.263)$$

Effettuiamo ora una rotazione. Sugli stati di singola particella quest'operazione è una trasformazione unitaria, il punto essenziale è che sull'insieme di stati φ_i si ha ancora una rappresentazione (riducibile) del gruppo delle rotazioni: ogni dato momento angolare, ad esempio, va in una combinazione lineare di funzioni con lo stesso ℓ . Ad esempio consideriamo il primo caso abbastanza complicato, la configurazione del neon $1s^2 2s^2 2p^6$. Tutti i dieci stati possibili di singola particella sono occupati, 5 avranno proiezione di spin $+1/2$ e 5 $-1/2$. Supponiamo di scriverli in colonna, indicando per brevità solo la componente di ℓ_z :

$$(1s_0, 2s_0, 2p_1, 2p_0, 2p_{-1}, 1s_0, 2s_0, 2p_1, 2p_0, 2p_{-1})^t$$

Una matrice R che descrive una rotazione ha una struttura a blocchi del tipo

$$(1 \times 1) \oplus (1 \times 1) \oplus (3 \times 3) \oplus (1 \times 1) \oplus (1 \times 1) \oplus (3 \times 3)$$

nel senso che i primi tre stati $2p$, con $s_z = +1/2$, si combinano separatamente dagli altri, così i vari stati s etc. Quindi la matrice è *unitaria* nello spazio 10×10 . Qui è essenziale che siano presenti *tutti* gli stati, cioè il guscio sia completo; supponiamo ad esempio che lo stato $2p_1$ fosse assente, effettuando una rotazione sulla funzione d'onda $2p_0$ si avrebbe una combinazione lineare che coinvolge $2p_1$ e quindi l'insieme di stati considerato non sarebbe una rappresentazione del gruppo. Considerazioni analoghe valgono evidentemente per lo spin e per qualunque guscio chiuso.

Capito questo punto la dimostrazione è semplice, effettuiamo una trasformazione unitaria sulla Ψ , eq.(8.263), si ottiene

$$\Psi' = \varepsilon_{i_1 i_2 \dots i_N} U_{i_1 j_1} \dots U_{i_N j_N} \varphi_{j_1}(1) \dots \varphi_{j_N}(N) = \varepsilon_{j_1 i_2 \dots j_N} \det U \varphi_{j_1} \dots \varphi_{j_N} = \Psi.$$

Nel penultimo passaggio abbiamo sfruttato il fatto che un determinante è antisimmetrico rispetto a scambio delle colonne, nell'ultimo passaggio il fatto che il determinante di una matrice unitaria è 1. Notiamo che la matrice U dipende solo dalla rotazione effettuata, non dalla particella su cui agisce, per questo abbiamo scritto lo stesso simbolo per ognuna delle trasformazioni. Ψ è invariante e quindi ha momento angolare nullo e spin nullo, c.v.d.

La dimostrazione si estende banalmente al caso in cui siano presenti più gusci completi.

Consideriamo ora un determinante qualunque con N_0 elettroni in gusci completi e N_1 elettroni nei gusci non completi. Dimostriamo il risultato seguente

Proprietà 2. *Le proprietà di trasformazione per rotazioni di un determinante di Slater dipendono solo dai numeri quantici degli elettroni nei gusci non completi.*

Scriviamo lo stato Ψ come un determinante $(N_0 + N_1) \times (N_0 + N_1)$, le prime N_0 righe rappresentano i gusci completi.

Il teorema di Laplace sui determinanti dice che lo stato Ψ può essere sviluppato come somma dei determinanti di ordine N_0 estratti dalla matrice formata dalle prime N_0 righe e dalle $N_0 + N_1$ colonne, moltiplicati i minori complementari di ordine $N_1 \times N_1$, in altre parole Ψ ha la forma

$$\Psi = \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}^{(N_0)} \Phi_{\alpha}^{(N_1)}$$

in cui α elenca i modi di estrarre N_0 particelle (cioè colonne della matrice). $\Phi_{\alpha}^{(N_0)}$ è il determinante formato dalle N_0 particelle prescelte e $\Phi_{\alpha}^{(N_1)}$ quello delle rimanenti. $\Phi_{\alpha}^{(N_0)}$, essendo un minore formato dalle prime N_0 righe, ha i numeri quantici dei gusci chiusi, $\Phi_{\alpha}^{(N_1)}$ ha i numeri quantici dei gusci incompleti. A questo punto effettuando una rotazione sappiamo già che le funzioni $\Phi_{\alpha}^{(N_0)}$ sono invarianti, quindi tutto il cambiamento di Ψ è dovuto ai gusci incompleti, c.v.d.

Se chiamiamo Ψ_{α} , $\alpha = 1 \dots g$, i vari determinanti di Slater che si possono costruire per data configurazione elettronica, allora per rotazioni, orbitali o di spin, si ha la trasformazione lineare

$$\Psi_{\alpha} \rightarrow R_{\alpha\beta} \Psi_{\beta}. \quad (8.264)$$

$R_{\alpha\beta}$ è una matrice unitaria, ed è una rappresentazione (riducibile) del gruppo delle rotazioni, corrisponde alla rotazione degli stati antisimmetrici costruiti con gli orbitali appartenenti ai gusci non completi.

Proprietà 3. *Le proprietà di trasformazione di una configurazione con N_1 elettroni esterni equivalgono a quelle di una configurazione con $N_0 - N_1$ elettroni esterni.*

(N_0 è il numero di elettroni necessari a costruire un guscio completo). Consideriamo infatti il determinante $N_0 \times N_0$ corrispondente al guscio completo. Ad ogni minore di ordine N_1 corrisponde univocamente complementare, di ordine $N_0 - N_1$ che trasforma secondo la configurazione con $N_0 - N_1$ elettroni. Appliciamo il teorema di Lagrange sviluppando rispetto ai minori di ordine N_1 , si ha

$$\Psi_{N_0} = \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}^{(N_1)} \Phi_{\alpha}^{(N_0 - N_1)}$$

Ψ_{N_0} è invariante quindi i due vettori $\Phi_{\alpha}^{(N_1)}$ e $\Phi_{\alpha}^{(N_0 - N_1)}$ si trasformano con le matrici $R_{\alpha\beta}$ e $(R^T)_{\alpha\beta}^{-1}$, equivalenti dal punto di vista del gruppo delle rotazioni, c.v.d.

Ad esempio la configurazione $2p^2$ ha le stesse proprietà di trasformazione della configurazione $2p^4$. Possiamo indicare gli elettroni mancanti a formare un guscio chiuso con il nome di *lacune*, si dice allora che una configurazione con n lacune si trasforma come una configurazione con n elettroni.

NOTA. Se il lettore ha assimilato il formalismo di Fock è possibile dare una dimostrazione banale delle proprietà precedenti. Lo stato di un guscio chiuso nel formalismo degli operatori di creazione e

annichilazione ha la forma

$$|\Psi\rangle = \prod_i a_i^\dagger |0\rangle \quad (8.265)$$

con a^\dagger operatori fermionici anticomutanti e con l'indice i che corre su tutti i numeri quantici del guscio. L'operatore L_+ si scrive, in questo formalismo

$$L_+ = \sum_{p \in part.} a^\dagger(p)_{m+1} C_m a(p)_m = - \sum_{p \in part.} C_m a(p)_m a^\dagger(p)_{m+1},$$

dove C_m indica l'elemento di matrice di singola particella e la somma corre su tutte le particelle e le proiezioni di s_z ; l'ultima uguaglianza è dovuta al fatto che $a^\dagger(p)_{m+1}$ e $a(p)_m$ anticommutano, riferendosi a numeri quantici diversi. Ma l'operatore $a^\dagger(p)_{m+1}$ è già presente nel guscio completo quindi

$$L_+ |\Psi\rangle = 0$$

Analogamente si opera per L_- . Il risultato per L_z segue dalle regole di commutazione di L_+ , L_- . Per uno stato generico, chiamando b gli operatori relativi ai gusci non completi

$$|\Psi\rangle = \prod b_k^\dagger \prod a_i^\dagger |0\rangle.$$

Scrivendo

$$L_+ = \sum_{p \in N_0} a^\dagger(p)_{m+1} C_m a(p)_m + \sum_{p \in N_1} b^\dagger(p)_{m+1} C_m b(p)_m$$

segue immediatamente la proprietà 2 per Ψ .

Per evitare malintesi notiamo che sembrerebbe formalmente che l'operatore $a_{m+1}^\dagger C_m a_m$ che annichila lo stato $|\Psi\rangle$ sia di singola particella, ma ricordiamo che nel formalismo di seconda quantizzazione automaticamente l'operatore di "singola particella" è automaticamente simmetrico, i ket sono i numeri di occupazione non le coordinate delle particelle singole. In altre parole non è vero che in rappresentazione di Schrödinger l'operatore $\ell_+^{(1)}$ annichila Ψ , mentre questo è vero in rappresentazione di Fock per $a_{m+1}^\dagger C_m a_m$.

La proprietà 3 è quasi tautologica in questo formalismo possiamo infatti sempre scrivere,

$$\prod_{i=1}^{N_1} b_i^\dagger |0\rangle = \prod_{k=N_1+1}^{N_0} b_k b_k^\dagger \prod_{i=1}^{N_1} b_i^\dagger |0\rangle = \prod_{k=N_1+1}^{N_0} b_k \prod_{i=1}^{N_0} b_i^\dagger |0\rangle.$$

il prodotto di operatori b si trasforma come il prodotto di operatori b^\dagger , mentre il secondo prodotto nella formula precedente è invariante, è uno shell completo, da ciò segue la tesi.

8.H Equazione di Gross-Pitaevski

L'equazione di Hartree-Fock può essere scritta anche nel caso bosonico. Un esempio di sistema di questo tipo è un insieme di atomi, di spin intero. L'equazione che scriveremo ha quindi applicazioni a fenomeni quali la *condensazione di Bose Einstein*.

Consideriamo per semplicità solo lo stato fondamentale di un sistema con un'Hamiltoniana del tipo:

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_i V(\mathbf{r}_i). \quad (8.266)$$

V è un eventuale potenziale esterno. Stiamo per semplicità supponendo che lo spin sia nullo, altrimenti occorrerebbe usare funzioni del tipo $\varphi_\alpha(x)$ e scrivere un potenziale in generale spin-dipendente.

In approssimazione di particelle indipendenti lo stato fondamentale del sistema è descritto da

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \varphi(\mathbf{r}_i), \quad (8.267)$$

in cui tutte le particelle sono nello stesso stato, descritto dalla funzione d'onda φ .

Per determinare φ usiamo il principio variazionale. Il valor medio di H sullo stato Ψ si scrive in modo molto semplice, in quanto gli elementi di matrice di singola particella sono tutti uguali:

$$E[\varphi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = N \int d^3\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi(\mathbf{r}) + N \int d^3\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \\ + \frac{N(N-1)}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \varphi^*(\mathbf{r}) \varphi^*(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}'). \quad (8.268)$$

$N(N-1)/2$ è il numero di coppie. Nelle applicazioni interessanti $N \gg 1$ quindi possiamo approssimare questa quantità con $N^2/2$. Il funzionale E dipende allora solo da $\Phi = \sqrt{N} \varphi$:

$$E[\Phi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int d^3\mathbf{r} \Phi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Phi(\mathbf{r}) \\ + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \Phi^*(\mathbf{r}) \Phi^*(\mathbf{r}') U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Phi(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}'). \quad (8.269)$$

Il principio variazionale si ottiene imponendo il vincolo di normalizzazione, che nella nuova variabile si scrive $\langle \Phi | \Phi \rangle = N$:

$$\frac{\delta}{\delta \Phi^*(\mathbf{r})} \left(E[\Phi] - \mu \left(\int |\Phi|^2 - N \right) \right) = 0;$$

Da cui:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi + V(\mathbf{r}) \Phi + \int_{\mathbf{r}'} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\Phi(\mathbf{r}')|^2 \Phi(\mathbf{r}) = \mu \Phi; \quad \int |\Phi|^2 = N. \quad (8.270)$$

A basse energie, cioè grandi lunghezze d'onda, è usuale approssimare²⁶ l'interazione con

$$U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = g \delta^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (8.271)$$

e la (8.270) diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi + V(\mathbf{r}) \Phi + g |\Phi(\mathbf{r})|^2 \Phi(\mathbf{r}) = \mu \Phi; \quad \int |\Phi|^2 = N. \quad (8.272)$$

²⁶La lunghezza di scattering a bassa energia fra due particelle di massa m è data da

$$\alpha = \frac{m}{4\pi\hbar^2} \int d^3\mathbf{r} U(\mathbf{r}) = \frac{m}{4\pi\hbar^2} g$$

quindi il parametro g è direttamente legato ad un parametro fisico.

detta equazione di Gross - Pitaevskii. Il lettore può consultare articoli più specializzati per approfondire il problema, vedi per es., [Str].

Qui vogliamo solamente sottolineare che la forma finale ottenuta, eq.(8.272), è molto generale e, non a caso, è la stessa forma che era stata illustrata nel volume 1 per descrivere il comportamento "macroscopico" delle funzioni d'onda nel fenomeno della superconduttività.

8.I Paramagnetismo e diamagnetismo atomico

Lo studio del paramagnetismo e del diamagnetismo in meccanica quantistica ha un'importanza sia pratica che concettuale. In meccanica classica infatti il paramagnetismo può solo essere descritto supponendo che gli atomi abbiano un momento magnetico intrinseco, *non quello dovuto al moto orbitale degli elettroni*, mentre il diamagnetismo non è proprio spiegabile, nel senso che rigorosamente non c'è effetto diamagnetico in fisica classica. Il motivo è semplice. L'unica influenza di un campo magnetico sul moto orbitale degli elettroni, o di cariche in generale, è la sostituzione

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}, \quad (8.273)$$

nell'Hamiltoniana. Se imponiamo che le osservabili siano invarianti di gauge, *tutte* le osservabili fisiche subiscono la stessa sostituzione, cioè l'impulso può comparire solo nella combinazione (8.273).

Il valor medio statistico di una quantità è determinato, classicamente, dalla funzione di partizione

$$Z = \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} \exp(-H(p, q)/kT) \quad (8.274)$$

p, q sono le coordinate canoniche del sistema. Se è presente un campo magnetico avremo

$$Z = \int d\mathbf{p} d\mathbf{q} \exp(-H(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}, \mathbf{q})/kT). \quad (8.275)$$

Sottolineiamo il fatto che le coordinate p e q sono coordinate *indipendenti* che descrivono lo spazio delle fasi del sistema, in particolare le variabili p variano nell'intervallo $-\infty < p_i < +\infty$. Possiamo allora effettuare nell'integrale (8.275) il cambiamento di variabili (una traslazione nelle p):

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}.$$

Lo Jacobiano della trasformazione è 1, ed i limiti di integrazione non vengono cambiati perchè le variabili p non sono vincolate. Si ha allora

$$Z = \int d\mathbf{\Pi} d\mathbf{q} \exp(-H(\mathbf{\Pi}, q)/kT), \quad (8.276)$$

che coincide con la (8.274), quindi l'effetto del campo magnetico sul moto orbitale è nullo! Il discorso resta immutato per il valor medio di qualunque quantità fisica gauge invariante.

Il punto cruciale in meccanica quantistica è che la funzione di partizione *non* si scrive come un integrale su variabili non vincolate ma come

$$Z = \sum_n e^{-E_n/kT},$$

dove E_n sono le energie degli stati.

8.I.1 Paramagnetismo atomico

Consideriamo un gas perfetto, quindi un sistema termodinamico in cui le singole componenti possono essere considerate statisticamente indipendenti, per concretezza parliamo di atomi. Se introduciamo un campo magnetico si avrà per ogni atomo una Hamiltoniana $H(\mathbf{B})$, con autostati $|n\rangle$ e autovalori $E_n(B)$. Secondo la formula generale (3.24) è possibile definire un valor medio quantistico di dipolo magnetico per ogni stato:

$$\langle n|\mathbf{m}|n\rangle = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} E_n(B) . \quad (8.277)$$

Macroscopicamente questo darà origine ad una magnetizzazione per unità di volume

$$\mathbf{M} = N \bar{\mathbf{m}} ; \quad \bar{\mathbf{m}} = \sum_n p_n \langle n|\mathbf{m}|n\rangle . \quad (8.278)$$

Dove N è il numero di atomi per unità di volume e p_n la probabilità di equilibrio dello stato, a temperatura T :

$$p_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n(B)}{kT}\right) ; \quad Z = \sum_n e^{-\frac{E_n(B)}{kT}} . \quad (8.279)$$

Usando la (8.277):

$$\bar{\mathbf{m}} = \frac{1}{Z} \sum_n \left(-\frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} E_n(B) \right) e^{-\frac{E_n(B)}{kT}} = kT \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} Z = kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \log Z . \quad (8.280)$$

Nota. Per i lettori che hanno una certa familiarità con la meccanica statistica è opportuno dimostrare la connessione fra la definizione (8.280) della magnetizzazione e la definizione macroscopica della stessa quantità. Consideriamo un sistema omogeneo all'equilibrio termico a temperatura T , immerso in un campo magnetico, uniforme, \mathbf{B} . Se si varia in modo *isoterma* il campo si ha una variazione dell'energia libera del sistema:

$$\delta F = -\mathcal{M} \delta \mathbf{B} , \quad (8.281)$$

e la (8.281) è la definizione macroscopica di magnetizzazione. L'energia libera è connessa alla funzione di partizione da

$$Z = \exp(-F/kT) ; \quad F = -kT \log Z . \quad (8.282)$$

Mantenendo costante la temperatura, dalla (8.281) e dalla (8.282) segue

$$\mathcal{M} = kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \log Z . \quad (8.283)$$

Se il sistema è composto da parti statisticamente indipendenti l'energia libera totale è la somma delle energie libere delle parti, ovvero la funzione di partizione è il prodotto delle singole funzioni di partizione, quindi

$$\mathcal{M} = N \mathbf{M}_1 , \quad (8.284)$$

dove \mathbf{M}_1 indica la magnetizzazione del singolo sistema (atomo). Per sistemi omogenei e campo magnetico costante l'energia libera è proporzionale al volume del corpo, e costante macroscopicamente sul campione, quindi anche la magnetizzazione totale è omogenea e proporzionale al volume, $\mathcal{M} = V \mathbf{M}$. Dividendo per il volume la (8.284) riotteniamo la (8.280) e la (8.278).

Numericamente si ha

$$\mu_B B \sim 6 \times 10^{-9} \times B(\text{gauss}) \text{ eV};$$

quindi per campi minori di circa 1 Tesla possiamo applicare la teoria perturbativa per calcolare gli autovalori $E_n(B)$, usando come stati imperturbati del sistema quelli di struttura fine.

L'Hamiltoniana di interazione è

$$V = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{B} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a (\mathbf{B} \wedge \mathbf{r}_a)^2; \quad (8.285)$$

$$\boldsymbol{\mu} \equiv \frac{e}{2mc} \sum_a (\mathbf{l}_a + 2\mathbf{s}_a) = -\mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}).$$

Le somme nella (8.285) sono estese a tutti gli elettroni atomici. Abbiamo introdotto le usuali notazioni:

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc}; \quad \hbar L = \sum_a \ell_a; \quad \hbar \mathbf{S} = \sum_a \mathbf{s}_a.$$

Chiamando E_n le energie imperturbate del sistema, si ha, usando la teoria delle perturbazioni al secondo ordine e ponendo l'asse z lungo \mathbf{B} :

$$E_n(B) = E_n - F_n B - \frac{1}{2} G_n B^2; \quad (8.286a)$$

$$F_n = \langle n | (\boldsymbol{\mu}_z) | n \rangle; \quad G_n = 2 \sum_s' \frac{|\langle s | \mu_z | n \rangle|^2}{E_s - E_n} - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_a \langle n | (x_a^2 + y_a^2) | n \rangle. \quad (8.286b)$$

Nella definizione di G_n abbiamo fattorizzato un segno $-$, la si confronti con la (3.15). Sempre in G_n la somma è, come al solito, estesa a tutti gli stati con energia diversa dallo stato $|n\rangle$.

Per temperature non troppo basse si ha sicuramente

$$E_n(B) - E_n \sim \mu_B B \ll kT, \quad (8.287)$$

possiamo allora sviluppare in serie la funzione di partizione e scrivere

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \left[1 + \frac{F_n}{kT} B + \frac{1}{2} B^2 \left(\frac{1}{(kT)^2} F_n^2 + \frac{1}{kT} G_n \right) \right]. \quad (8.288)$$

Moltiplicando e dividendo per la funzione di partizione in assenza di campo:

$$Z_0 = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

$$Z = \left[1 + \frac{1}{kT} \overline{F_n} B + \frac{1}{2} B^2 \left(\frac{1}{(kT)^2} \overline{F_n^2} + \frac{1}{kT} \overline{G_n} \right) \right] Z_0. \quad (8.289)$$

Dove ora le medie sono fatte rispetto al sistema *imperturbato*, cioè in assenza di campo. Se il sistema è isotropo, cioè invariante sotto rotazioni, come supporremo,

$$\overline{F_n} = 0. \quad (8.290)$$

Infatti se il sistema è invariante sotto rotazioni i livelli sono degeneri sul numero quantico M_J , autovalore di J_z , quindi tutti questi stati sono equiprobabili e, per ogni livello:

$$\overline{\mu_z} = \sum_{M_J} \langle M_J | \mu_z | M_J \rangle = 0 .$$

Segue

$$Z = \left[1 + \frac{1}{2} B^2 \left(\frac{1}{(kT)^2} \overline{F_n^2} + \frac{1}{kT} \overline{G_n} \right) \right] Z_0 . \quad (8.291)$$

Dalla (8.280) si ha allora, al primo ordine in B :

$$\overline{m} = \left(\frac{1}{kT} \overline{F_n^2} + \overline{G_n} \right) B = \chi B ; \quad \chi = \left(\frac{1}{kT} \overline{F_n^2} + \overline{G_n} \right) . \quad (8.292)$$

La quantità χ , che esprime la proporzionalità fra campo magnetico e momento magnetico, si chiama *suscettività magnetica*. La caratteristica dipendenza $1/T$ della suscettività magnetica è detta *Legge di Curie*, e naturalmente vale solo se $\overline{F_n^2} \neq 0$. Come si vede dalla (8.292) esiste una suscettività residua per $T \rightarrow \infty$ data dal termine $\overline{G_n}$.

Le sostanze con $\chi > 0$ sono dette *paramagnetiche*, quelle con $\chi < 0$ *diamagnetiche*.

Stimiamo i vari contributi. Innanzitutto $|F_n| \geq 0$ quindi gli eventuali contributi di tipo diamagnetico provengono solo dal termine G_n . Sullo stato fondamentale il primo addendo di G_n è positivo, il secondo negativo, quindi per lo stato fondamentale di un gas l'unico possibile contributo diamagnetico deriva dal secondo addendo di G_n . Stimiamo separatamente i vari contributi.

1) Per quanto riguarda $|F_n|^2$, se non è nullo, ha come ordine di grandezza

$$\frac{1}{kT} |F_n|^2 \sim \frac{\mu_B^2}{kT} . \quad (8.293)$$

2) Consideriamo il secondo addendo di G_n . Usando l'invarianza sotto rotazioni

$$\overline{x_a^2} = \overline{y_a^2} = \frac{1}{3} \overline{r_a^2} .$$

Usando come distanza tipica il raggio di Bohr $a_B = \hbar^2/m_e^2$ si può stimare

$$\frac{e^2}{mc^2} \overline{r^2} \sim \frac{e^2}{mc^2} a_B^2 \sim \mu_B^2 \frac{a_B}{e^2} \sim \frac{\mu_B^2}{E_0} , \quad (8.294)$$

dove E_0 è una tipica energia elettronica, dell'ordine di qualche eV, quindi questo fattore è depresso rispetto al termine precedente per un fattore kT/E_0 che per temperature normali è molto piccolo.

3) Per quanto riguarda il primo addendo di G_n notiamo che l'operatore μ_z , agendo solo sulle variabili angolari e di spin, non influenza gli altri numeri quantici, ad esempio il numero quantico radiale per un sistema idrogenoide. Se l'atomo possiede una struttura

fine i termini dominanti nella somma (8.286b) provengono dai livelli di struttura fine e quindi il contributo è dell'ordine di

$$\frac{\mu_B^2}{\Delta E_{FS}} \sim \frac{\mu_B^2}{\alpha^2 E_0}, \quad (8.295)$$

e quindi circa 10^4 volte più grande del termine (8.294). Se invece non ci sono sottolivelli di struttura fine, da una parte il denominatore con le differenze di energia è dell'ordine di E_0 , dall'altra l'operatore μ_z ha elementi di matrice nulli, al primo ordine nell'interazione **LS**, fra stati appartenenti a diversi multipletti di struttura fine. In effetti gli stati $|n\rangle$ sono, usando la teoria perturbativa per l'accoppiamento **L · S**:

$$|n\rangle = |\alpha, J, M_J\rangle + \sum_{\beta}' c_{\beta} |\beta, J, M_J\rangle,$$

con

$$c_{\beta} \sim \frac{H_{LS}}{E_0} \sim \alpha^2.$$

L'operatore μ_z , non potendo intervenire sui numeri quantici principali, ha elementi di matrice solo sulle correzioni agli stati, quindi è dell'ordine di $\mu_B \alpha^4$ e perciò, in assenza di struttura fine, il primo addendo di G_n ha come ordine di grandezza

$$G^{(1)} \sim \mu_B \frac{\alpha^4}{E_0}, \quad (8.296)$$

trascurabile in confronto all'ultimo addendo di G_n .

8.1.2 Calcolo della suscettività magnetica

Vediamo in qualche caso particolare come si calcola la suscettività magnetica χ .

Bassa temperatura

Supponiamo che la temperatura sia sufficientemente bassa in modo che nella distribuzione di Boltzmann sia rilevante solo lo stato fondamentale. Distinguiamo i vari casi.

- 1) $L = 0, S = 0$. Non c'è struttura fine. La richiesta sulla temperatura è

$$kT \ll E_1 - E_0,$$

dove $E_1 - E_0 \sim \text{eV}$ è la separazione in energia dal primo livello elettronico eccitato, una condizione quasi sempre verificata. Per $L = 0, S = 0$

$$\langle n | \mu_z | n \rangle = 0$$

quindi l'unico contributo rilevante alla magnetizzazione, vedi eq.(8.296), è dato dal secondo termine in G_n . Poiché lo stato è invariante sotto rotazioni:

$$\chi = -\frac{1}{6} \frac{e^2}{mc^2} \langle 0 | \sum_a r_a^2 | 0 \rangle. \quad (8.297)$$

Abbiamo indicato con $|0\rangle$ lo stato fondamentale. L'atomo dunque è *diamagnetico*. Questo tipo di situazione si presenta, ad esempio, nei gas nobili.

- 2) $J \neq 0$. Anche qui se non c'è struttura fine, ad esempio $S = 0$, la richiesta sulla temperatura è quasi sempre verificata, se c'è struttura fine si intende che kT sia più piccolo degli intervalli di struttura fine:

$$kT \ll \Delta_{FS} .$$

In questo caso lo stato fondamentale ha degenerazione $2J + 1$ e tutti gli stati sono equiprobabili, avendo la stessa energia, quindi fare la media statistica equivale a mediare su M_J . L'elemento di matrice di μ_z è quello calcolato per l'effetto Zeeman:

$$\langle M_J | \mu_z | M_J \rangle = -g_J \mu_B M_J , \quad (8.298)$$

dove g_J è il fattore di Landè, eq.(8.114). Si ha perciò

$$\overline{F_n^2} = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J} g_J^2 \mu_B^2 M_J^2 = \frac{1}{3} g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) , \quad (8.299)$$

ed il corrispondente contributo alla suscettività è

$$\chi = \frac{1}{kT} \frac{1}{3} g_J^2 \mu_B^2 J(J+1) . \quad (8.300)$$

Come abbiamo precedentemente spiegato le correzioni dovute al termine in G_n alla (8.300) sono completamente trascurabili. Infatti anche il termine dovuto al secondo ordine in teoria delle perturbazioni è dell'ordine di μ_B^2/Δ_{FS} , trascurabile in confronto alla (8.300) per basse temperature, se $kT \ll \Delta_{FS}$.

- 3) $J = 0, L, S \neq 0$. In questo caso il contributo precedente è nullo, e quello principale è dovuto alla correzione perturbativa al secondo ordine in G_n , vedi eq.(8.295). L'intervallo di temperature è sempre limitato da $kT \ll \Delta_{FS}$.

Il calcolo può ad esempio essere fatto per un atomo con $L = 1, S = 1$ e lo lasciamo come esercizio al lettore. Il punto importante è che questo contributo:

$$\chi = 2 \sum_s' \frac{|\langle s | \mu_z | n \rangle|^2}{E_s - E_n} , \quad (8.301)$$

è positivo, quindi il sistema è ancora paramagnetico, ma, nei limiti di temperatura indicati, la suscettività è indipendente da T .

Alta temperatura Se si ha una struttura fine l'energia termica kT può facilmente essere dello stesso ordine, e spesso molto più grande, degli intervalli di struttura fine, ricordiamo che a temperatura ambiente $kT \sim \frac{1}{40}$ eV. Nel limite $kT \gg \Delta_{FS}$ la situazione si semplifica. Nel seguito trascuriamo il termine diamagnetico dell'Hamiltoniana, che non gioca alcun ruolo.

Per $kT \gg \Delta_{FS}$ tutti gli stati corrispondenti allo stesso multipletto di struttura fine hanno lo stesso peso statistico, quindi si può pensare di ottenere la suscettività semplicemente “dimenticando” la struttura fine. Operiamo per il momento in questo modo, faremo poi vedere che il risultato è effettivamente corretto.

Se si trascura l'interazione $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ l'Hamiltoniana di interazione

$$V = -\mu_z B, \quad (8.302)$$

è diagonale su tutto lo spazio di Hilbert, in altri termini tutto il suo contributo ai livelli energetici è

$$\Delta E_n = -\langle n | \mu_z | n \rangle B, \quad (8.303)$$

senza correzioni al secondo ordine, come il primo termine del fattore G_n . Quindi la suscettività è

$$\chi = \frac{1}{kT} \overline{|\mu_z|^2}. \quad (8.304)$$

Poichè gli stati sono degeneri, la media equivale a fare la somma sugli stati e dividere per la degenerazione del livello, cioè $(2L+1)(2S+1)$. Essendo μ_z diagonale possiamo scrivere

$$\sum_n |\langle n | \mu_z | n \rangle|^2 = \sum_n \langle n | \mu_z | n \rangle \langle n | \mu_z | n \rangle = \sum_{n,k} \langle n | \mu_z | k \rangle \langle k | \mu_z | n \rangle = \sum_n \langle n | \mu_z^2 | n \rangle \equiv \text{Tr}(\mu_z^2)$$

La traccia è invariante per cambiamenti di base, possiamo quindi scegliere la base $|L_z\rangle|S_z\rangle$ e si ha allora

$$\chi = \frac{g_B^2}{kT} \overline{L_z^2 + 4S_z^2 + 2L_z S_z + 2S_z L_z}.$$

Sulla base scelta gli operatori L_z ed S_z sono indipendenti e si ha

$$\overline{L_z S_z} = \overline{S_z L_z} = 0.$$

$$\overline{L_z^2} = \frac{1}{2L+1} \sum_{M_L} M_L^2 = \frac{1}{3} L(L+1); \quad \overline{S_z^2} = \frac{1}{2S+1} \sum_{M_S} M_S^2 = \frac{1}{3} S(S+1).$$

e quindi

$$\chi = \frac{1}{kT} g_B^2 \frac{1}{3} [L(L+1) + 4S(S+1)]. \quad (8.305)$$

NOTA: Non è obbligatorio scegliere la base $|L_z\rangle|S_z\rangle$, allo stesso modo si sarebbe potuta scegliere l'usuale base $|J, M_J\rangle$ usata per diagonalizzare l'interazione LS , ma sarebbe stato *sbagliato* usare la (8.298) per calcolare gli elementi di matrice di μ_z in questa base: nell'espressione (8.298) si è usato il teorema di Wigner-Eckart che lega gli elementi di matrice di L_z, S_z a quelli di J_z ma *solo* all'interno della stessa rappresentazione irriducibile, cioè a J fissato. Se si considerano tutti i valori di J contemporaneamente non si possono trascurare gli elementi di matrice di L_z, S_z fuori diagonale.

La derivazione proposta della (8.305) da un lato sembra ragionevole dall'altro incomprensibile: la separazione fra primo e secondo ordine perturbativo nelle (8.286) dipende dal rapporto

$\mu_B B / \Delta_{FS}$ non dalla temperatura. Se si considera piccola la separazione di struttura fine la correzione al second'ordine

$$2 \sum'_s \frac{|\langle s | \mu_z | n \rangle|^2}{E_s - E_n},$$

sembra diventare dominante e questo dipende da Δ_{FS} e dà un contributo *indipendente* dalla temperatura alla suscettività, esattamente il contrario di quello che c'è scritto nella (8.305). Se supponiamo che in ogni caso, come effettivamente è, $\mu_B B \ll \Delta_{FS}$ il secondo ordine deve essere trascurabile ma il primo ordine sembrerebbe dare un contributo che è la somma dei contributi (8.299) portando ad una suscettività

$$\chi = \frac{1}{3} \mu_B^2 \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_J g_J^2 J(J+1)(2J+1). \quad (8.306)$$

Questa somma non ha niente a che fare con l'espressione (8.305).

Per spiegare tutti questi punti partiamo dalla media esatta su tutti gli stati di struttura fine, eq.(8.292). Cominciamo a contare le energie a partire dallo stato fondamentale, quindi temperatura alta rispetto alla separazione di struttura fine significherà $E_n \ll kT$. $|n\rangle$ indica uno stato di struttura fine, la media statistica per χ su questi stati si scrive, trascurando il termine diamagnetico,

$$\chi = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \left[\frac{1}{kT} |\langle n | \mu_z | n \rangle|^2 + 2 \sum'_s \frac{\langle n | \mu_z | s \rangle \langle s | \mu_z | n \rangle}{E_s - E_n} \right]. \quad (8.307)$$

A denominatore, supponendo $E_n/kT \ll 1$ si ha semplicemente la degenerazione dello stato

$$Z = \sum_n 1 = (2L+1)(2S+1).$$

L'ordine 0 in $1/T$ del numeratore è

$$2 \sum_n \sum'_s \frac{\langle n | \mu_z | s \rangle \langle s | \mu_z | n \rangle}{E_s - E_n} \equiv 2 \sum_{n \neq s} \frac{|\langle n | \mu_z | s \rangle|^2}{E_s - E_n} = 0. \quad (8.308)$$

Questa espressione si annulla perchè il denominatore è antisimmetrico nello scambio $s \leftrightarrow n$, mentre il numeratore è simmetrico. Questo è il motivo per cui non c'è un termine indipendente da T ad alta temperatura. Questo è in accordo con la (8.305) e non contraddice la (8.301) che si riferiva a temperature inferiori a Δ_{FS}/k .

Al termine di ordine $1/T$ contribuiscono il primo termine della (8.307) ed il termine che deriva dal secondo sviluppando l'esponenziale:

$$\frac{1}{kT} \sum_n \left[|\langle n | \mu_z | n \rangle|^2 - 2 \sum_{n \neq s} E_n \frac{\langle n | \mu_z | s \rangle \langle s | \mu_z | n \rangle}{E_s - E_n} \right]. \quad (8.309)$$

Sfruttando sempre l'antisimmetria possiamo scrivere il secondo di questi termini nella forma

$$-2 \sum_{n \neq s} E_n \frac{|\langle n | \mu_z | s \rangle|^2}{E_s - E_n} = \sum_{n \neq s} (E_s - E_n) \frac{|\langle n | \mu_z | s \rangle|^2}{E_s - E_n} = \sum_{n \neq s} \langle n | \mu_z | s \rangle \langle s | \mu_z | n \rangle. \quad (8.310)$$

Ricordiamo ora che gli stati $|n\rangle$ sono un insieme *completo* per l'insieme dei livelli considerati, in pratica sono della forma $|\alpha, J, M_J\rangle$ quindi sono semplicemente una base per una rappresentazione (riducibile) del gruppo delle rotazioni. Sommando la (8.310) al primo termine della (8.309) si ha quindi

$$\frac{1}{kT} \left\{ \sum_n \langle n|\mu_z|n\rangle \langle n|\mu_z|n\rangle + \sum_{n \neq s} \langle n|\mu_z|s\rangle \langle s|\mu_z|n\rangle \right\} = \frac{1}{kT} \sum_n \langle n|\mu_z^2|n\rangle,$$

ed infine per la suscettività

$$\chi = \frac{1}{kT} \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_n \langle n|\mu_z^2|n\rangle. \quad (8.311)$$

Questa è esattamente la media (8.304) che abbiamo calcolato precedentemente, quindi riotteniamo il risultato (8.305).

Abbiamo presentato in dettaglio questo calcolo per il suo significato metodologico: fa vedere in dettaglio in che senso dei livelli energetici appaiono degeneri se le differenze di energie sono piccole in confronto a kT . La cosa interessante appunto è che se si trascurano termini dell'ordine di Δ_{FS}/kT questo non solo dice che possiamo considerare degenerare il sistema, dal punto di vista termodinamico, per le variabili come l'energia, e questo è ovvio, ma anche per variabili come la suscettività che regolano la "risposta" del sistema a campi, statici, esterni. In altre parole se si misura la suscettività con precisione Δ_{FS}/kT non ci si accorge della struttura fine di un livello, a maggior ragione, ad esempio, non ci si accorge della possibile struttura iperfina.

8.1.3 Saturazione e limite classico

Come abbiamo visto il contributo all'energia magnetica del sistema è proporzionale a $\frac{(\mu_B B)^2}{kT}$ per il paramagnetismo mentre a $\frac{(\mu_B B)^2}{E_0}$ per il diamagnetismo. C'è quindi un ampio intervallo di temperature in cui il paramagnetismo è dominante. Supponiamo quindi di trascurare completamente il termine diamagnetico. Il parametro interessante è allora il rapporto $\mu_B B/kT$. Fino a questo punto ci siamo limitati allo studio di piccoli campi, vediamo ora cosa succede per campi (relativamente) grandi. Ci limiteremo al caso di un singolo livello di struttura fine, ad esempio un livello con $S = 0$. Sapendo che per campi grandi l'effetto Paschen-Back implica semplicemente che possiamo dimenticarci della struttura fine potremmo anche considerare il caso di più livelli ma la trattazione si complicherebbe senza aggiungere nulla di qualitativamente nuovo.

In assenza di diamagnetismo e di struttura fine l'Hamiltoniana di perturbazione

$$-\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B},$$

è diagonale, siamo cioè nella situazione del paragrafo precedente. Il contributo alla funzione di partizione dovuto al campo magnetico può essere calcolato esattamente, senza fare sviluppi in serie. Usando la (8.298) si ha, indicando con g il fattore giromagnetico:

$$Z = \sum_{M_J} e^{\frac{1}{kT}(\mu_B g M_J B)}, \quad (8.312)$$

da cui possiamo calcolarci la magnetizzazione tramite la (8.280)

$$\bar{\mathbf{m}} = kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{B}} \log Z .$$

Il caso più semplice si ha per $J = 1/2$:

$$Z = 2 \cosh \left(\frac{\mu_B g B}{2kT} \right) ; \quad \bar{m} = \frac{\mu_B g J}{2} \tanh \left(\frac{\mu_B g B}{2kT} \right) . \quad (8.313)$$

In particolare per alte temperature:

$$\bar{m} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\mu_B g}{2} \right)^2 \frac{1}{kT} B ,$$

e si riconosce ancora la legge di Curie $\chi \sim 1/T$ e l'accordo con la (8.300) per $J = \frac{1}{2}$.

Per momento angolare generico, usando l'identità:

$$\sum_{k=-n}^n x^k = x^{-n} \sum_{k=0}^{2n} x^k = \frac{1}{x^n} \frac{1 - x^{2n+1}}{1 - x} = \frac{x^{n+\frac{1}{2}} - x^{-n-\frac{1}{2}}}{x^{\frac{1}{2}} - x^{-\frac{1}{2}}} ,$$

la funzione di partizione Z si scrive

$$Z = \sinh \left(g_J \mu_B B \left(J + \frac{1}{2} \right) \right) / \sinh \left(g_J \mu_B B \left(\frac{1}{2} \right) \right) ,$$

e

$$\bar{m} = g \mu_B J L_J \left(\frac{g_J \mu_B J B}{kT} \right) . \quad (8.314)$$

Abbiamo introdotto le funzioni di Langevin

$$\begin{aligned} L_J(x) &= \frac{d}{dx} \log \left\{ \sinh \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) / \sinh \left(\frac{x}{2J} \right) \right\} = \\ &= \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) . \end{aligned} \quad (8.315)$$

Le funzioni di Langevin mostrano chiaramente il limite classico. Per momento angolare J , classicamente il momento magnetico è $\mu_0 = \mu_B g_J J$. Questo fattore è proporzionale all'argomento x delle funzioni di Langevin. Tenendo fissa questa quantità e facendo il limite $J \rightarrow \infty$ si ha

$$\lim_{J \rightarrow \infty} L_J(x) = L_\infty(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} ; \quad \lim_{J \rightarrow \infty} \bar{m} = \mu_0 L_\infty \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) . \quad (8.316)$$

Questo è esattamente il valor medio classico per un'interazione $-\mu_0 \cdot \mathbf{B}$. Chiamando θ l'angolo fra μ_0 e \mathbf{B} , classicamente si ha:

$$\bar{m}_{cl} = \left(\int d\Omega \mu_0 \cos \theta e^{\frac{\mu_0 B \cos \theta}{kT}} \right) / \left(\int d\Omega e^{\frac{\mu_0 B \cos \theta}{kT}} \right) = n \mu_0 \left[\coth \left(\frac{\mu_0 B}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu_0 B} \right] ,$$

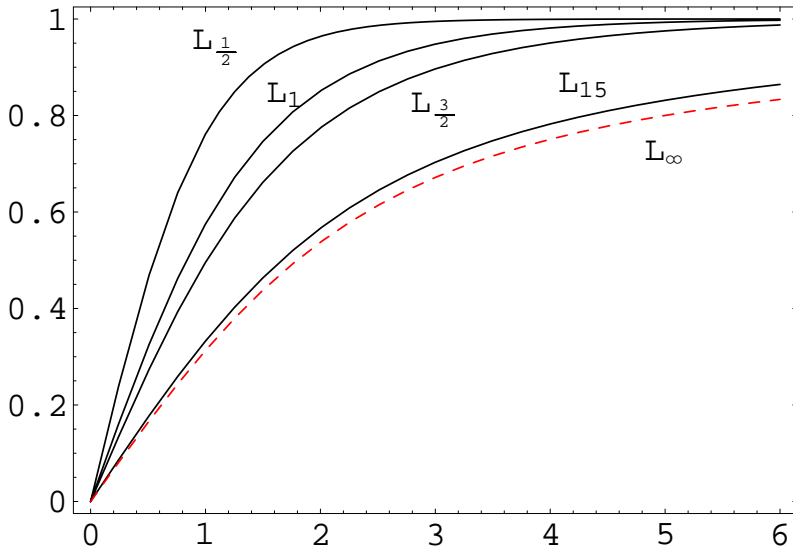


Figura 8.20: Funzioni di Langevin per diversi valori di J .

che è proprio la relazione (8.316).

Per grandi valori dell'argomento

$$\lim_{x \rightarrow \infty} L_J(x) = 1,$$

e la (8.314) dà:

$$\bar{m} \xrightarrow{B \rightarrow \infty} g\mu_B J = \mu_0, \quad (8.317)$$

che ha un significato intuitivo: per grandi valori del campo il momento magnetico atomico si allinea completamente al campo esterno, si ha cioè una saturazione. Il valore limite di questo momento magnetico è proprio il valore classico. Questo effetto, ed il limite classico, sono chiari se si fa un grafico delle funzioni di Langevin, come in figura 8.20

8.10 Tabelle

In questa sezione vengono riportate le tabelle per i coefficienti $c^k(\ell_1, m_1, \ell_2, m_2)$ ed alcuni dati atomici.

ℓ_1	ℓ_2	m_1	m_2	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$
s	s	0	0	1	0	0	0	0
s	p	0	1	0	$-1/\sqrt{3}$	0	0	0
s	p	0	0	0	$1/\sqrt{3}$	0	0	0
s	p	0	-1	0	$-1/\sqrt{3}$	0	0	0
p	p	1	1	1	0	$-1/5$	0	0
p	p	0	1	0	0	$-\sqrt{3}/5$	0	0
p	p	1	0	0	0	$\sqrt{3}/5$	0	0
p	p	0	0	1	0	$2/5$	0	0
p	p	1	-1	0	0	$-\sqrt{6}/5$	0	0
p	p	0	-1	0	0	$-\sqrt{3}/5$	0	0
s	d	0	2	0	0	$1/\sqrt{5}$	0	0
s	d	0	1	0	0	$-1/\sqrt{5}$	0	0
s	d	0	0	0	0	$1/\sqrt{5}$	0	0
s	d	0	-1	0	0	$-1/\sqrt{5}$	0	0
s	d	0	-2	0	0	$1/\sqrt{5}$	0	0
p	d	1	2	0	$-\sqrt{\frac{2}{5}}$	0	$\sqrt{\frac{3}{5}}/7$	0
p	d	0	2	0	0	0	$\sqrt{3}/7$	0
p	d	1	1	0	$1/\sqrt{5}$	0	$\frac{-3}{7\sqrt{5}}$	0
p	d	0	1	0	$-1/\sqrt{5}$	0	$-2\sqrt{\frac{6}{5}}/7$	0
p	d	1	0	0	$-1/\sqrt{15}$	0	$3\sqrt{\frac{2}{5}}/7$	0
p	d	0	0	0	$2/\sqrt{15}$	0	$3\sqrt{\frac{3}{5}}/7$	0
p	d	1	-1	0	0	0	$-\sqrt{6}/7$	0
p	d	0	-1	0	$-1/\sqrt{5}$	0	$-2\sqrt{\frac{6}{5}}/7$	0
p	d	1	-2	0	0	0	$3/7$	0
p	d	0	-2	0	0	0	$\sqrt{3}/7$	0
d	d	2	2	1	0	$-2/7$	0	$1/21$
d	d	1	2	0	0	$-\sqrt{6}/7$	0	$\sqrt{5}/21$
d	d	0	2	0	0	$-2/7$	0	$\sqrt{\frac{5}{3}}/7$
d	d	2	1	0	0	$\sqrt{6}/7$	0	$-\sqrt{5}/21$
d	d	1	1	1	0	$1/7$	0	$-4/21$
d	d	0	1	0	0	$-1/7$	0	$-\sqrt{\frac{10}{3}}/7$
d	d	2	0	0	0	$-\frac{2}{7}$	0	$\sqrt{\frac{5}{3}}/7$
d	d	1	0	0	0	$1/7$	0	$\sqrt{\frac{10}{3}}/7$
d	d	0	0	1	0	$2/7$	0	$2/7$
d	d	2	-1	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{5}{7}}/3$
d	d	1	-1	0	0	$-\sqrt{6}/7$	0	$-2\sqrt{10}/21$
d	d	0	-1	0	0	$-1/7$	0	$-\sqrt{\frac{10}{3}}/7$
d	d	2	-2	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{10}{7}}/3$
d	d	1	-2	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{5}{7}}/3$
d	d	0	-2	0	0	$-2/7$	0	$\sqrt{\frac{5}{3}}/7$

Tabella 8.8: Coefficienti $c^k(\ell_1, m_1, \ell_2, m_2)$.

$$\begin{array}{lll}
 s & s & F^0[s, s] \\
 p & p & F^0[p, p] - \frac{2 F^2[p, p]}{25} \\
 d & d & F^0[d, d] - \frac{2 F^2[d, d]}{63} - \frac{2 F^4[d, d]}{143} \\
 f & f & F^0[f, f] - \frac{4 F^2[f, f]}{195} - \frac{2 F^4[f, f]}{143} - \frac{100 F^6[f, f]}{5577}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
 s & s' & F^0[s, s'] - \frac{G^0[s, s']}{2} \\
 s & p & F^0[s, p] - \frac{G^1[s, p]}{6} \\
 s & d & F^0[s, d] - \frac{G^2[s, d]}{10} \\
 s & f & F^0[s, f] - \frac{G^3[s, f]}{14} \\
 p & p' & F^0[p, p'] - \frac{G^0[p, p']}{6} - \frac{G^2[p, p']}{15} \\
 p & d & F^0[p, d] - \frac{G^1[p, d]}{15} - \frac{3 G^3[p, d]}{70} \\
 p & f & F^0[p, f] - \frac{3 G^2[p, f]}{70} - \frac{2 G^4[p, f]}{63} \\
 d & d' & F^0[d, d'] - \frac{G^0[d, d']}{70} - \frac{G^2[d, d']}{63} - \frac{G^4[d, d']}{35} \\
 d & f & F^0[d, f] - \frac{3 G^1[d, f]}{10} - \frac{2 G^3[d, f]}{105} - \frac{5 G^5[d, f]}{77} \\
 f & f' & F^0[f, f'] - \frac{G^0[f, f']}{14} - \frac{2 G^2[f, f']}{105} - \frac{G^4[f, f']}{77} - \frac{50 G^6[f, f']}{3003}
 \end{array}$$

Tabella 8.9: Energie medie per elettroni equivalenti e non equivalenti.

		E_{fond}		ΔE	Struttura fine
<i>H</i>	1s	-109678.7717	2S	0	
<i>He</i>	1s ²	-198310.6691	1S	0	
<i>Li</i>	1s ² 2s	-43487.15	2S	0	
<i>Be</i>	1s ² 2s ²	-75192.64	1S	0	
<i>B</i>	1s ² 2s ² 2p	-66928.04	$\overline{2P}$	10.19	$\begin{cases} ^2P_{1/2} = 0 \\ ^2P_{3/2} = 15.287 \end{cases}$
<i>C</i>	1s ² 2s ² 2p ²	-90820.45	$\overline{3P}$	29.59	$\begin{cases} ^3P_0 = 0 \\ ^3P_1 = 16.417 \\ ^3P_2 = 43.413 \end{cases}$
			1D	10192.66	
			1S	21648.02	

<i>N</i>	$1s^2 2s^2 2p^3$	-117225.70	4S	0	$\begin{cases} {}^2D_{5/2} = 19224.46 \\ {}^2D_{3/2} = 19233.18 \\ {}^2P_{1/2} = 28838.92 \\ {}^2P_{3/2} = 28839.31 \end{cases}$
			$\overline{{}^2D}$	19227.95	
			$\overline{{}^2P}$	28839.18	
<i>O</i>	$1s^2 2s^2 2p^4$	-109837.02	$\overline{{}^3P}$	77.9747	$\begin{cases} {}^3P_2 = 0 \\ {}^3P_1 = 158.265 \\ {}^3P_0 = 226.977 \end{cases}$
			1D	15867.86	
			1S	33792.58	
<i>F</i>	$1s^2 2s^2 2p^5$	-140524.5	$\overline{{}^2P}$	134.71	$\begin{cases} {}^2P_{3/2} = 0 \\ {}^2P_{1/2} = 404.141 \end{cases}$
<i>Ne</i>	$1s^2 2s^2 2p^6$	-173929.75	1S	0	
<i>Na</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s$	-41449.45	2S	0	
<i>Mg</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	-61671.05	1S	0	
<i>Al</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$	-48278.48	$\overline{{}^2P}$	74.71	$\begin{cases} {}^2P_{1/2} = 0 \\ {}^2P_{3/2} = 112.061 \end{cases}$
<i>Si</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	-65747.76	$\overline{{}^3P}$	149.68	$\begin{cases} {}^3P_0 = 0 \\ {}^3P_1 = 77.112 \\ {}^3P_2 = 223.157 \end{cases}$
			1D	6298.85	
			1S	15394.36	
<i>P</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	-84580.83	4S	0	$\begin{cases} {}^2D_{3/2} = 11361.02 \\ {}^2D_{5/2} = 11376.63 \\ {}^2P_{1/2} = 18722.71 \\ {}^2P_{3/2} = 18748.01 \end{cases}$
			$\overline{{}^2D}$	11370.39	
			$\overline{{}^2P}$	18739.58	
<i>S</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	-83559.10	$\overline{{}^3P}$	195.76	$\begin{cases} {}^3P_2 = 0 \\ {}^3P_1 = 396.055 \\ {}^3P_0 = 573.640 \end{cases}$
			1D	9238.61	
			1S	22179.95	
<i>F</i>	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	-104591.00	$\overline{{}^2P}$	294.12	$\begin{cases} {}^2P_{3/2} = 0 \\ {}^2P_{1/2} = 882.35 \end{cases}$

Tabella 8.10: Livelli energetici e struttura fine. Le energie sono espresse in cm^{-1} .

1	H	Idrogeno	$1s$			$^2S_{1/2}$	13.5984	
2	He	Elio	$1s^2$			1S_0	24.5874	
3	Li	Litio	$1s^2$	$2s$		$^2S_{1/2}$	5.3917	
4	Be	Berillio	$1s^2$	$2s^2$		1S_0	9.3227	
5	B	Boro	$1s^2$	$2s^2$	$2p$	$^2P_{1/2}$	8.298	
6	C	Carbonio	$1s^2$	$2s^2$	$2p^2$	3P_0	11.2603	
7	N	Azoto	$1s^2$	$2s^2$	$2p^3$	$^4S_{3/2}$	14.5341	
8	O	Ossigeno	$1s^2$	$2s^2$	$2p^4$	3P_2	13.6181	
9	F	Fluoro	$1s^2$	$2s^2$	$2p^5$	$^2P_{3/2}$	17.4228	
10	Ne	Neon	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	1S_0	21.5645	
11	Na	Sodio	$[Ne]$	$3s$		$^2S_{1/2}$	5.1391	
12	Mg	Magnesio	$[Ne]$	$3s^2$		1S_0	7.6462	
13	Al	Alluminio	$[Ne]$	$3s^2$	$3p$	$^2P_{1/2}$	5.9858	
14	Si	Silicio	$[Ne]$	$3s^2$	$3p^2$	3P_0	8.1517	
15	P	Fosforo	$[Ne]$	$3s^2$	$3p^3$	$^4S_{3/2}$	10.4867	
16	S	Zolfo	$[Ne]$	$3s^2$	$3p^4$	3P_2	10.36	
17	Cl	Cloro	$[Ne]$	$3s^2$	$3p^5$	$^2P_{3/2}$	12.9676	
18	Ar	Argon	$[Ne]$	$3s^2$	$3p^6$	1S_0	15.7596	
19	K	Potassio	$[Ar]$		$4s$	$^2S_{1/2}$	4.3407	
20	Ca	Calcio	$[Ar]$		$4s^2$	1S_0	6.1132	
21	Sc	Scandio	$[Ar]$	$3d$	$4s^2$	$^2D_{3/2}$	6.5615	
22	Ti	Titanio	$[Ar]$	$3d^2$	$4s^2$	3F_2	6.8281	
23	V	Vanadio	$[Ar]$	$3d^3$	$4s^2$	$^4F_{3/2}$	6.7462	
24	Cr	Cromo	$[Ar]$	$3d^5$	$4s$	7S_3	6.7665	
25	Mn	Manganese	$[Ar]$	$3d^5$	$4s^2$	$^6S_{5/2}$	7.434	
26	Fe	Ferro	$[Ar]$	$3d^6$	$4s^2$	5D_4	7.9024	
27	Co	Cobalto	$[Ar]$	$3d^7$	$4s^2$	$^4F_{9/2}$	7.881	
28	Ni	Nickel	$[Ar]$	$3d^8$	$4s^2$	3F_4	7.6398	
29	Cu	Rame	$[Ar]$	$3d^{10}$	$4s$	$^2S_{1/2}$	7.7264	
30	Zn	Zinco	$[Ar]$	$3d^{10}$	$4s^2$	1S_0	9.3942	
31	Ga	Gallio	$[Ar]$	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p$	$^2P_{1/2}$	5.9993
32	Ge	Germanio	$[Ar]$	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^2$	3P_0	7.8994
33	As	Arsenico	$[Ar]$	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^3$	$^4S_{3/2}$	9.7886
34	Se	Selenio	$[Ar]$	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^4$	3P_2	9.7524
35	Br	Bromo	$[Ar]$	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^5$	$^2P_{3/2}$	11.8138
36	Kr	Krypton	$[Ar]$	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^6$	1S_0	13.9996
37	Rb	Rubidio	$[Kr]$		$5s$	$^2S_{1/2}$	4.1771	
38	Sr	Stronzio	$[Kr]$		$5s^2$	1S_0	5.6949	
39	Y	Yttrio	$[Kr]$	$4d$	$5s^2$	$^2D_{3/2}$	6.2173	
40	Zr	Zirconio	$[Kr]$	$4d^2$	$5s^2$	3F_2	6.6339	
41	Nb	Niobio	$[Kr]$	$4d^4$	$5s$	$^6D_{1/2}$	6.7589	
42	Mo	Molibdeno	$[Kr]$	$4d^5$	$5s$	7S_3	7.0924	
43	Tc	Tecnezio	$[Kr]$	$4d^5$	$5s^2$	$^6S_{5/2}$	7.28	
44	Ru	Rutenio	$[Kr]$	$4d^7$	$5s$	5F_5	7.3605	
45	Rh	Rodio	$[Kr]$	$4d^8$	$5s$	$^4F_{9/2}$	7.4589	
46	Pd	Palladio	$[Kr]$	$4d^{10}$		1S_0	8.3369	

47	Ag	Argento	[Kr]	4d ¹⁰	5s			² S _{1/2}	7.5762
48	Cd	Cadmio	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²			¹ S ₀	8.9938
49	In	Indio	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p		² P _{1/2}	5.7864
50	Sn	Stagno	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ²		³ P ₀	7.3439
51	Sb	Antimonio	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ³		⁴ S _{3/2}	8.6084
52	Te	Tellurio	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ⁴		³ P ₂	9.0096
53	I	Iodio	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ⁵		² P _{3/2}	10.4513
54	Xe	Xenon	[Kr]	4d ¹⁰	5s ²	5p ⁶		¹ S ₀	12.1298
55	Cs	Cesio	[Xe]			6s		² S _{1/2}	3.8939
56	Ba	Bario	[Xe]			6s ²		¹ S ₀	5.2117
57	La	Lantanio	[Xe]		5d	6s ²		² D _{3/2}	5.5769
58	Ce	Cerio	[Xe]	4f	5d	6s ²		¹ G ₄	5.5387
59	Pr	Praseodimio	[Xe]	4f ³		6s ²		⁴ I _{9/2}	5.473
60	Nd	Neodimio	[Xe]	4f ⁴		6s ²		⁵ I ₄	5.525
61	Pm	Promezio	[Xe]	4f ⁵		6s ²		⁶ H _{5/2}	5.582
62	Sm	Samario	[Xe]	4f ⁶		6s ²		⁷ F ₀	5.6437
63	Eu	Europio	[Xe]	4f ⁷		6s ²		⁸ S _{7/2}	5.6704
64	Gd	Gadolinio	[Xe]	4f ⁷	5d	6s ²		⁹ D ₂	6.1498
65	Tb	Terbio	[Xe]	4f ⁹		6s ²		⁶ H _{15/2}	5.8638
66	Dy	Dysprosio	[Xe]	4f ¹⁰		6s ²		⁵ I ₈	5.9389
67	Ho	Holmio	[Xe]	4f ¹¹		6s ²		⁴ I _{15/2}	6.0215
68	Er	Erbio	[Xe]	4f ¹²		6s ²		³ H ₆	6.1077
69	Tm	Thulium	[Xe]	4f ¹³		6s ²		² F _{7/2}	6.1843
70	Yb	Ytterbio	[Xe]	4f ¹⁴		6s ²		¹ S ₀	6.2542
71	Lu	Lutezio	[Xe]	4f ¹⁴	5d	6s ²		² D _{3/2}	5.4259
72	Hf	Hafnio	[Xe]	4f ¹⁴	5d ²	6s ²		³ F ₂	6.8251
73	Ta	Tantalio	[Xe]	4f ¹⁴	5d ³	6s ²		⁴ F _{3/2}	7.5496
74	W	Tungsteno	[Xe]	4f ¹⁴	5d ⁴	6s ²		⁵ D ₀	7.864
75	Re	Renio	[Xe]	4f ¹⁴	5d ⁵	6s ²		⁶ S _{5/2}	7.8335
76	Os	Osmio	[Xe]	4f ¹⁴	5d ⁶	6s ²		⁵ D ₄	8.4382
77	Ir	Iridio	[Xe]	4f ¹⁴	5d ⁷	6s ²		⁴ F _{9/2}	8.967
78	Pt	Platino	[Xe]	4f ¹⁴	5d ⁹	6s		³ D ₃	8.9588
79	Au	Oro	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s		² S _{1/2}	9.2255
80	Hg	Mercurio	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²		¹ S ₀	10.4375
81	Tl	Tallio	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p	² P _{1/2}	6.1082
82	Pb	Piombo	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p ²	³ P ₀	7.4167
83	Bi	Bismuto	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p ³	⁴ S _{3/2}	7.2855
84	Po	Polonio	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p ⁴	³ P ₂	8.414
85	At	Astatio	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p ⁵	² P _{3/2}	
86	Rn	Radon	[Xe]	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p ⁶	¹ S ₀	10.7485
87	Fr	Francio	[Rn]			7s		² S _{1/2}	4.0727
88	Ra	Radio	[Rn]			7s ²		¹ S ₀	5.2784
89	Ac	Attinio	[Rn]		6d	7s ²		² D _{3/2}	5.17
90	Th	Torio	[Rn]		6d ²	7s ²		³ F ₂	6.3067
91	Pa	Protoattinio	[Rn]	5f ²	6d	7s ²		(4, 3/2) _{11/2}	5.89
92	U	Uranio	[Rn]	5f ³	6d	7s ²		(9/2, 3/2) ₆	6.1941

Problemi Cap. 8

Problema 8.1. Si scriva formalmente un determinante di Slater di due elettroni di momento angolare ℓ_1, ℓ_2 nella forma $v[m_1, s_1, m_2, s_2]$. m_i, s_i sono gli autovalori di ℓ_z, s_z . Si scrivano in termini dei coefficienti di Clebsch - Gordan gli autostati di L, S e gli autostati di J, J_z .

Sol. *file:* soluzioni.pdf e *notebook:* dueelettroni.nb, dueelettroni_spettri.nb..

Problema 8.2. Scrivere le equazioni classiche del moto per un oscillatore nel piano x, y e verificare analiticamente lo spostamento in frequenza dovuto ad un campo magnetico diretto lungo l'asse z .

Sol. *file:* soluzioni.pdf.

Problema 8.3. Si studi l'effetto di un campo magnetico sui livelli con $n = 2$ dell'atomo di Idrogeno.

Sol. *file:* soluzioni.pdf.

Problema 8.4. Si calcoli la dipendenza da L per la separazione di struttura fine di un doppietto con L qualunque e $S = 1/2$.

Sol. *file:* soluzioni.pdf.

Problema 8.5. Si consideri un doppietto di struttura fine, con L qualunque e $S = 1/2$. Si calcolino gli autovalori dell'Hamiltoniana in presenza di campo magnetico. (*effetto Paschen - Back*).

Sol. *file:* soluzioni.pdf.

Problema 8.6. Si parametrizzi l'effetto sui livelli energetici delle interazioni U_{soo} e U_{ss} per un accoppiamento di Russel Saunders.

Sol. *file:* soluzioni.pdf.

Problema 8.7. Calcolare il quadrupolo per gli stati $2p$ di un atomo di idrogeno e mostrare esplicitamente che $Q = 0$ per lo stato $2p_{1/2}$.

Sol. *file:* soluzioni.pdf.

Problema 8.8. Se si trascura lo spin gli elementi di matrice di un vettore e di un tensore simmetrico all'interno di una varietà di stati con L fisso sono proporzionali ai tensori irriducibili di rango 1 e 2 costruiti con L . Sia c_L il coefficiente di proporzionalità. Allo stesso modo se si tiene conto dello spin in ogni sottospazio a J fisso si hanno i corrispondenti tensori costruiti con J ed un coefficiente c_J . Trovare la relazione fra c_L e c_J .

Sol. *file:* soluzioni.pdf.

Problemi risolti con Mathematica

Problema-N 8.1. *Si studi l'effetto Zeeman in presenza di struttura fine.*

Si illustra come considerare contemporaneamente l'interazione di struttura fine e l'accoppiamento con un campo magnetico B . È un esercizio che ha come unico scopo di familiarizzare il lettore con le connessioni fra struttura fine ed effetto Zeeman.

Sol. *notebook:* effettoZeeman.nb.

Questo gruppo di programmi illustra dei metodi elementari per costruire gli stati atomici come determinanti di Slater, le proprietà di trasformazione per rotazioni e la scrittura degli elementi di matrice dell'Hamiltoniana. I programmi sono elencati in ordine di difficoltà crescente.

Problema-N 8.2. *Si calcolino i coefficienti c^k necessari alla scrittura dell'hamiltoniana di interazione fra due elettroni.*

Si presentano in modo semplice delle istruzioni di *Mathematica* per il calcolo dei coefficienti c^k , i coefficienti 3- j etc.

Sol. *notebook:* coefficienti.nb.

Problema-N 8.3. *Si scrivano gli autostati $|L, L_z, S, S_z\rangle$ per un sistema di elettroni equivalenti e si dimostri che per configurazioni con meno di 3 elettroni questi sono automaticamente autostati di H .*

Si usano le basi di determinanti di Slater per elettroni equivalenti per costruire gli autostati di L^2, S^2 . Si scrivono poi formalmente gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana e si verifica la diagonalizzazione di questo operatore nella base L, S . Questo notebook è interamente simbolico e permette al lettore di studiare in casi semplici o più complessi come in pratica la diagonalizzazione di L ed S si rifletta sulla diagonalizzazione dell'Hamiltoniana. È possibile analizzare in dettaglio come si scrivono i singoli elementi di matrice, cos'è l'energia media di Slater etc.

Sol. *notebook:* elettroni_equivalenti.nb.

Problema-N 8.4. *Si scrivano gli autostati $|L, L_z, S, S_z\rangle$ per configurazioni di n elettroni equivalenti ed uno non equivalente.*

Le procedure del problema precedente vengono estese al caso in cui sia presente anche un elettrone non equivalente.

Sol. *notebook:* elettroni_nonequivalenti.nb.

Problema-N 8.5. *Si scrivano gli autostati $|L, L_z, S, S_z\rangle$ per due elettroni equivalenti usando i coefficienti di Clebsch-Gordon. Si scriva la forma dell'interazione elettrostatica, dell'interazione LS e dell'interazione con un campo magnetico esterno.*

Nel caso di due soli elettroni, equivalenti o meno, nei gusci esterni è possibile costruire gli autostati di H usando semplicemente i coefficienti di Clebsch-Gordon, in casi più complicati questo richiederebbe l'uso del concetto di parentela nella costruzione dei multipletti, e per questo caso rimandiamo alla letteratura specializzata.

Usando i coefficienti di Clebsch-Gordon studiamo in dettaglio il meccanismo con cui l'interazione elettrostatica fra gli elettroni è responsabile della divisione in multipletti. Estendiamo poi lo studio alla forma dell'interazione LS e all'interazione con un campo magnetico esterno.

Sol. *notebook:* dueelettroni.nb.

Problema-N 8.6. *Si usino i risultati del problema precedente per descrivere gli spettri di atomi con gusci periferici $s-p$, es. Ba., ed i loro fattori giromagnetici.*

La procedura del problema precedente viene applicata per descrivere fenomenologicamente alcuni spettri, ed è effettuato un raffronto con i dati sperimentali.

Sol. *notebook:* dueelettroni_spettri.nb.

I due programmi seguenti illustrano alcune delle tecniche numeriche che sono usate nella soluzione dell'equazione di Hartree e di Hartree - Fock.

Problema-N 8.7. *Si verifichi il funzionamento dei metodi di discretizzazione per il calcolo di derivate ed integrali.*

Si studiano alcune tecniche di discretizzazione per il calcolo di integrali e la risoluzione di equazioni differenziali. In particolare si presenta l'approssimazione di Numerov per le equazioni differenziali al secondo ordine ed una generalizzazione della regola di Simpson all'ordine $\mathcal{O}(h^7)$ per il calcolo di integrali numerici.

Sol. *notebook:* guida_discretizzazione.nb.

Problema-N 8.8. *Si usino le tecniche precedenti per calcolare i potenziali $Y^{(k)}$ e $Z^{(k)}$ che compaiono nelle equazioni di Hartree e Hartree-Fock.*

Un punto centrale nella risoluzione delle equazioni di Hartree e Hartree-Fock è il calcolo numerico dei potenziali elettrostatici creati dagli elettroni. Questo notebook usa i risultati del problema precedente per scrivere delle funzioni efficienti adatte allo scopo. I programmi sono controllati utilizzando delle distribuzioni idrogenoidi.

Sol. *notebook:* guida_fZfY.nb.

Equazione di Hartree.

Problema-N 8.9. *Si considerino separatamente i vari ingredienti per risolvere l'equazione di Hartree: l'input, la scrittura dell'equazione, il calcolo dei potenziali e la soluzione dell'equazione.*

Questo notebook è una guida per il lettore interessato a come sono stati scritti i programmi in *Mathematica* per la soluzione dell'equazione di Hartree. La conoscenza di queste procedure non è necessaria per un uso "standard" dei programmi numerici seguenti.

Sol. *notebook:* guida_Hartree.nb.

Problema-N 8.10. *Si risolva l'equazione di Hartree per il Carbonio.*

In questo notebook vengono presentati i comandi essenziali per l'utilizzo delle funzioni adatte a risolvere l'equazione di Hartree, presentando diverse tipologie di calcolo e illustrando le possibilità grafiche.

Sol. *notebook:* Hartree_es1.nb.

Problema-N 8.11. *Si risolva l'equazione di Hartree per i metalli alcalini e si calcolino i difetti di Rydberg.*

Come esempio si risolve l'equazione di Hartree per i metalli alcalini, calcolando i difetti di Rydberg e confrontando i risultati con i dati sperimentali. Il calcolo viene effettuato in tre modi diversi: stimando l'energia dello stato dall'energia dell'orbitale periferico, calcolando la differenza di energia fra l'atomo ed il suo ione, calcolando l'energia dell'elettrone periferico a fissa configurazione del "core". I risultati sono consistenti fra loro. L'accordo con i dati sperimentali è buono nei limiti delle approssimazioni fatte. Ad esempio per la serie ns del sodio:

	$1/n^2$	E_K	E_HF	E_sp	δ_K	δ_{HF}	δ_{sp}
3s	-0.11111	-0.32823	-0.32802	-0.37772	1.25453	1.25398	1.37289
4s	-0.0625	-0.13164	-0.13161	-0.14316	1.24382	1.24352	1.357
5s	-0.04	-0.07076	-0.07079	-0.07517	1.24069	1.24151	1.35261

I suffissi K , HF , sp si riferiscono rispettivamente al calcolo di singolo elettrone, alla differenza atomo-ione ed al valore sperimentale. Le energie sono in Rydberg e vengono riprodotte con una precisione di 10^{-4} circa, i difetti con una corrispondente approssimazione del 10-30%, a secondo dell'elemento e della serie.

Sol. notebook: Hartree_es2.nb.

Equazione di Hartree-Fock.

Problema-N 8.12. *Si considerino separatamente i vari ingredienti per risolvere l'equazione di Hartree-Fock: l'input, la scrittura dell'equazione, il calcolo dei potenziali e la soluzione dell'equazione.*

Questo notebook è una guida per il lettore interessato a come sono stati scritti i programmi in *Mathematica* per la soluzione dell'equazione di Hartree-Fock. La conoscenza di queste procedure non è necessaria per un uso "standard" dei programmi numerici seguenti.

Sol. notebook: guida_Hartree_Fock.nb.

Problema-N 8.13. *Si risolva l'equazione di Hartree-Fock per il Carbonio.*

In questo notebook vengono presentati i comandi essenziali per l'utilizzo delle funzioni adatte a risolvere l'equazione di Hartree-Fock, presentando diverse tipologie di calcolo e illustrando le possibilità grafiche.

Sol. notebook: Hartree_Fock_es1.nb.

Problema-N 8.14. *Si risolva l'equazione di Hartree-Fock per i metalli alcalini e si calcolino i difetti di Rydberg.*

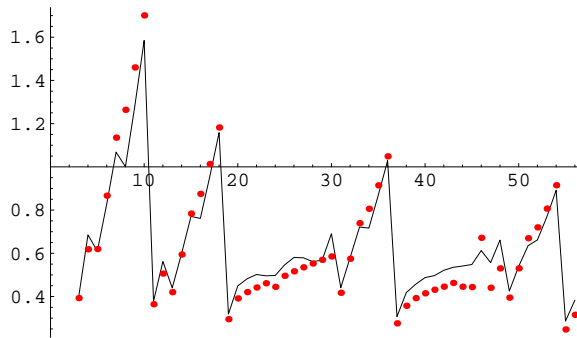
Si calcolano i difetti di Rydberg per gli alcalini, analogamente a quanto fatto con l'equazione di Hartree. In linea generale i risultati migliorano, inoltre il programma è più veloce e preciso rispetto all'analogo in approssimazione di Hartree. Questi sono i risultati per il sodio in approssimazione di HF:

	$1/n^2$	E_K	E_{HF}	E_{sp}	δ_K	δ_{HF}	δ_{sp}
3s	-0.11111	-0.36423	-0.3639	-0.37772	1.34304	1.34228	1.37289
4s	-0.0625	-0.14025	-0.14023	-0.14316	1.32973	1.32955	1.357
5s	-0.04	-0.07408	-0.07408	-0.07517	1.32599	1.3259	1.35261
6s	-0.02778	-0.04574	-0.04574	-0.04626	1.32443	1.32437	1.35077
7s	-0.02041	-0.03104	-0.03104	-0.03132	1.32363	1.32362	1.34982
8s	-0.01563	-0.02243	-0.02243	-0.02261	1.3232	1.32325	1.34926

Sol. notebook: Hartree_Fock_es2.nb.

Problema-N 8.15. *Si calcolino i potenziali di ionizzazione per gli elementi da $Z = 3$ a $Z = 56$ in approssimazione di Hartree-Fock e si confrontino i risultati con quelli sperimentali.*

Si effettua un calcolo sistematico dei potenziali di ionizzazione da $Z = 3$ a $Z = 56$ e un confronto con i dati, riassunto nella figura seguente:



Sol. notebook: Hartree_Fock_es3.nb.

Problema-N 8.16. Si illustri con qualche esempio la sequenza di riempimento della tabella di Mendeleev.

La tabella di Mendeleev presenta delle caratteristiche “stranezze” nella sequenza di riempimento dei gusci d e f . In questo notebook si dà conto di questa circostanza in approssimazione di Hartree-Fock.

Sol. notebook: Hartree_Fock_es4.nb.

Problema-N 8.17. Si risolva l'equazione di Hartree-Fock per l'elio.

Per vari motivi, legati ai coefficienti ε_{ab} fuori diagonale, il calcolo di Hartree Fock per l'elio presenta una convergenza molto lenta, nello stato di singoletto. In questo notebook viene analizzato il problema. Viene inoltre presentata una forma primitiva di calcolo di mixing di configurazioni.

Sol. notebook: Hartree_Fock_es5.nb.

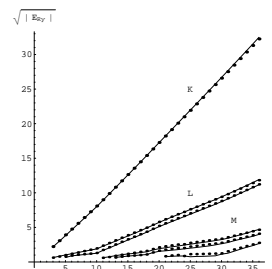
Problema-N 8.18. Si calcoli lo spettro dei raggi X per gli elementi con $Z \leq 36$ in approssimazione di Hartree-Fock.

In questo notebook si calcola lo spettro di raggi X per gli elementi da

$Z = 3$ a $Z = 36$.

Il confronto con i dati è riassunto nella figura accanto, in cui sono riportate le serie K, L, M , con le loro molteplicità, nell'intervallo di Z in questione.

Sol. notebook: Hartree_Fock_es6.nb.

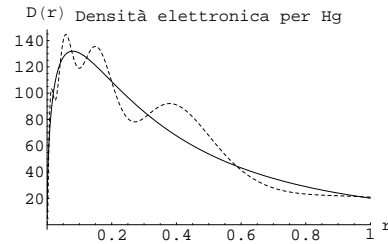


Equazione di Thomas-Fermi.

Problema-N 8.19. Si risolva l'equazione di Thomas-Fermi.

In questo notebook viene risolta numericamente l'equazione di Thomas-Fermi e vengono studiati diversi aspetti qualitativi dell'approssimazione

In particolare viene effettuato un raffronto fra le energie calcolate in approssimazione di HF e quelle ottenute dall'equazione di TF. Inoltre si confronta la densità di carica $4\pi\rho r^2$ ottenuta dal calcolo di HF e di TF nel caso del mercurio, evidenziando come il calcolo di TF costituisca una media sulla struttura a gusci.



Sol. notebook: TF_es1.nb.

Problema-N 8.20. Si usi la soluzione del problema precedente per calcolare approssimativamente l'energia degli orbitali atomici.

Si usa l'approssimazione di Thomas-Fermi per il calcolo approssimato dell'energia degli orbitali.

Sol. notebook: TF_es2.nb.

Problema-N 8.21. Si calcolino i livelli energetici dello ione H_2^+ .

Sol. notebook: H2Piu.nb.

Indicazioni bibliografiche

La fisica degli atomi è naturalmente un capitolo centrale in ogni testo generale di meccanica quantistica, si veda ad esempio il testo di Landau e Lifchitz[Landau3].

Due testi di sicuro interesse, anche dal punto di vista storico per certe questioni, sono il libro di Slater[Slater] e quello di Condon e Shortley[ConSho].

Un libro consigliabile per una prima introduzione agli spettri atomici è quello di Herzberg[Herz].

Per la teoria di Hartree Fock il lettore può trovare un'ampia discussione ed una dettagliata bibliografia nel libro di Slater. Una versione "condensata" ma molto chiara è fornita nel libro di Bethe e Jackiw[Bethe].

Il lettore interessato alla parte numerica e agli sviluppi più recenti può riferirsi al libro di C. Froese Fischer, Brage e Jönsson. Il gruppo di ricerca di C. Froese Fischer mantiene un sito all'indirizzo: <http://hf8.vuse.vanderbilt.edu/> in cui il lettore può trovare, oltre alla risoluzione "on line" dell'equazione di Hartree Fock per qualsiasi elemento e configurazione, dei codici in Fortran che realizzano i calcoli usando il mixing di configurazioni.

Infine è utile fornire un indirizzo per la consultazione dei dati sperimentali. Presso il NIST, *National Institute of Standards and Technology*, il lettore può trovare tutte le informazioni utili per lo studio degli spettri atomici, e di altre questioni: <http://physics.nist.gov/>.

Bibliografia

[Bethe] H.A. Bethe, R. Jackiw: *Intermediate Quantum Mechanics*. Addison Wesley, (1986).

[ConSho] E.U. Condon, G.H. Shortley: *The Theory of Atomic Structure*. Cambridge University Press, (1935).

- [Davydov] A.S. Davydov: *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, (1965).
- [Fermi] E. Fermi: *Atti accad. naz. Lincei*, **6**, 602, (1927), **7**, 342, (1928).
- [Fermi2] E. Fermi, E. Amaldi: *Memorie accad. d'Italia*, **6**, 119, (1934).
- [FF] C. Froese Fischer, T. Brage, P. Jönsson, *Computational Atomic Structure*. IOP Publishing, (1997).
- [Landau3] L.D. Landau, E.M. Lifšits: *Meccanica Quantistica*, Corso di Fisica Teorica, Vol.3, Ed. Riuniti.
- [Herz] G. Herzberg: *Atomic Spectra and Atomic Structure*. Dover Pub., (1944).
- [Slater] J.C. Slater: *Quantum Theory of Atomic Structure*. 2 Vol. McGraw-Hill, (1960).
- [Str] F. Dalfovo, S. Giorgini, L. Pitaevkii, S. Stringari: *Rev. Mod. Physics*, **71**, 463, (1999).
- [Thomas] L.H. Thomas: *Proc. Cambridge Phyl. Soc.*, **23**, 542, (1927).