

Atomi

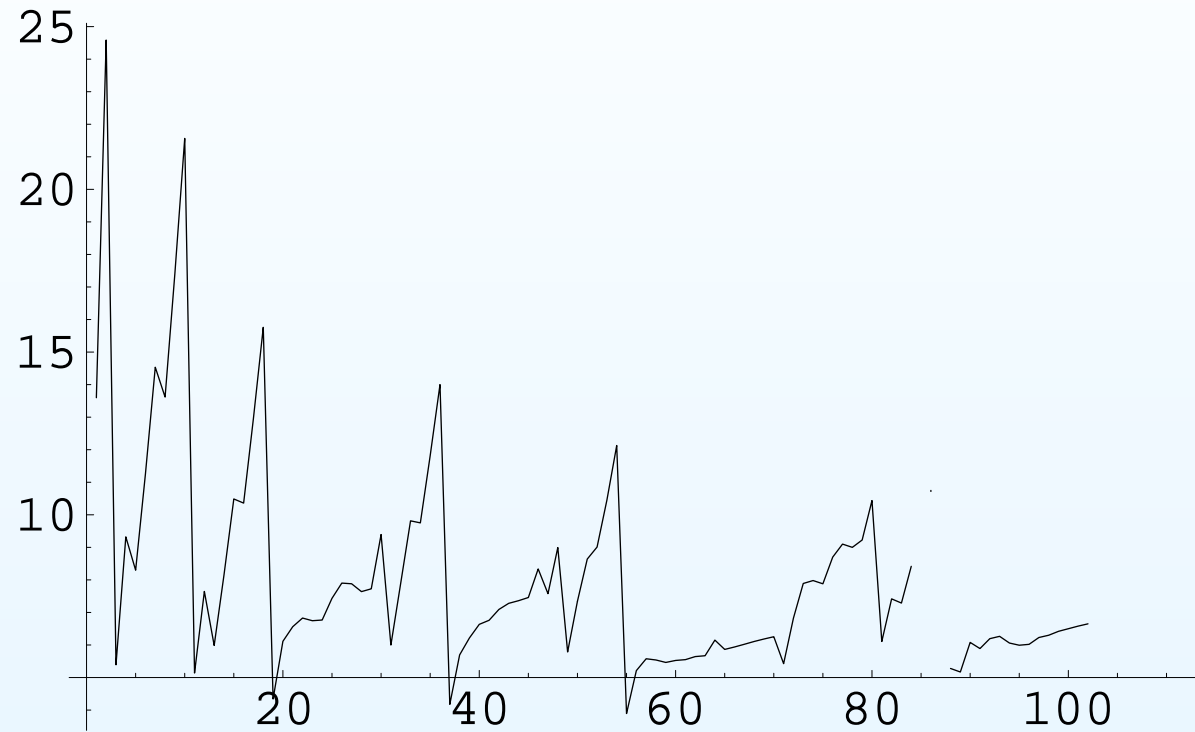
$$H = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

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

Il problema originario può essere trattato in modo perturbativo scrivendo

$$H = \sum_i h_i + (H - \sum_i h_i) \equiv H_0 + H_I,$$

Atomi



Potenziale di ionizzazione al variare del numero atomico Z .

Spettro alcalini

$$E = -\frac{1}{(n - \delta)^2} \text{Ry} \quad \delta = \text{difetto di Rydberg}$$

Orb.	E	δ	Orb.	E	δ	Orb.	E	δ
1s	-79.4		2p	-2.80		3d	-0.112	0.010
2s	-5.2		3p	-.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						

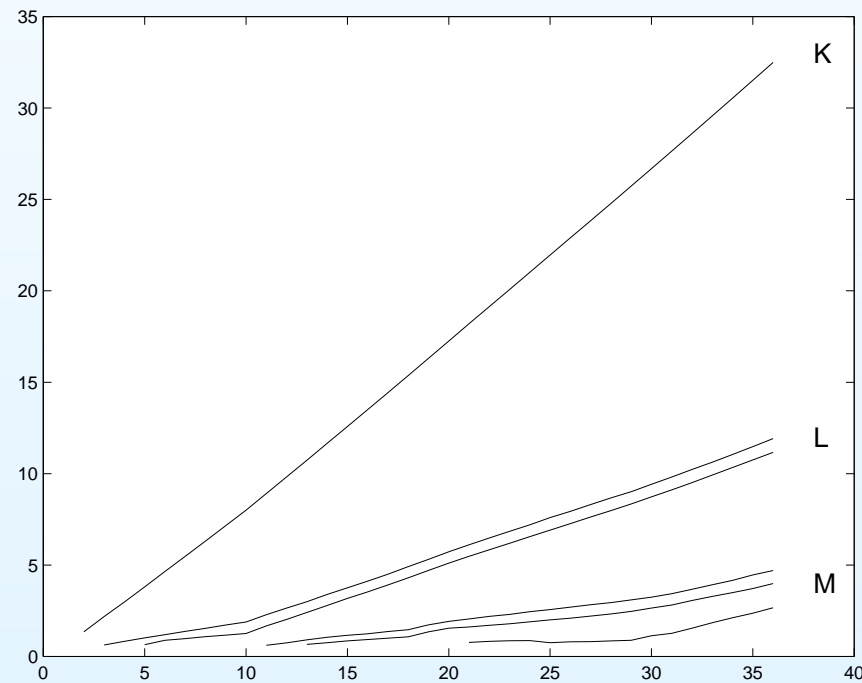
Energie dei livelli del sodio e corrispondenti difetti.

Spettro a raggi X

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

$3p \rightarrow 2s, 4p \rightarrow 2s \dots np \rightarrow 2s$ Serie LI

$3d \rightarrow 2p, 4d \rightarrow 2p \dots nd \rightarrow 2p$ Serie LII



Potenziale di ionizzazione al variare del numero atomico Z .

Approssimazione di Hartree

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j\neq i} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (1b)$$

Approssimazione di campo centrale:

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

Le funzioni d'onda si possono scrivere:

$$\psi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega)\chi_s(\sigma), \quad (2)$$

Approssimazione di Hartree - media angolare

Sostituzione della media angolare con la media su m :

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

Usando l'identità: $\frac{1}{2\ell + 1} \sum_m |Y_{\ell m}(\Omega)|^2 = \frac{1}{4\pi}$ si ha per il potenziale:

$$V = \int d^3\mathbf{r}' \frac{R_{nl}^2(r')}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} , = \text{pot. coul. Dall'elettrostatica:}$$

$$Q(r) = \int_{r' < r} d^3\mathbf{r}' \frac{R_{nl}^2(r')}{4\pi} = \int_0^r dx P_{nl}^2(x) \text{ con } P_{nl} \text{ f.o. rad. ridotta.}$$

Potenziale generato da un elettrone n, ℓ :

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

Approssimazione di Hartree - esempio

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} P_a(r) + \left(\frac{\ell_a(\ell_a + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) P_a(r) + \left(\sum_{b \neq a} q_b V_b(r) + (q_a - 1)V_a(r) \right) P_a(r) = \varepsilon_a P_a(r) \quad (3)$$

Ad esempio per il Carbonio ($1s^2 2s^2 2p^2$):

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

Approssimazione di Hartree - energie

La somma degli autovalori ε_a non dà l'energia totale perchè l'interazione particella - particella è contata due volte, si ha invece:

$$H = \sum_i h_i^{cin.+Z} + \sum_{i<j} U_{ij}, \quad \Rightarrow \quad E = \sum_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \int \rho_i(\mathbf{r}) V_i(\mathbf{r})$$

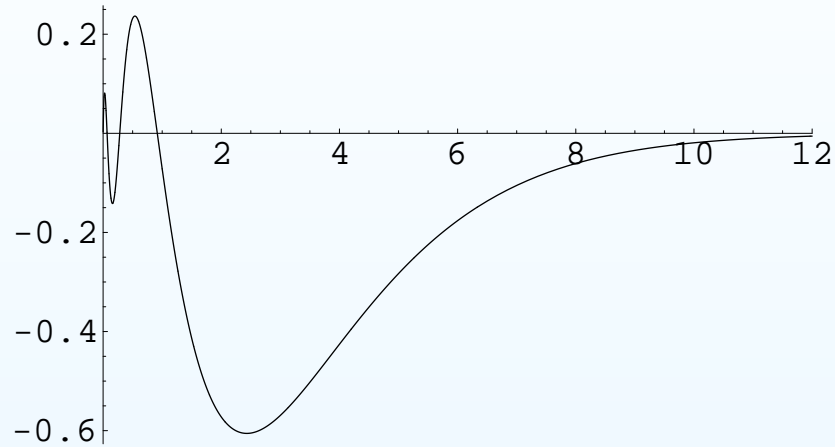
Approssimativamente ε_a è l'energia di ionizzazione dell'orbitale a -esimo.

Hartree - calcolo

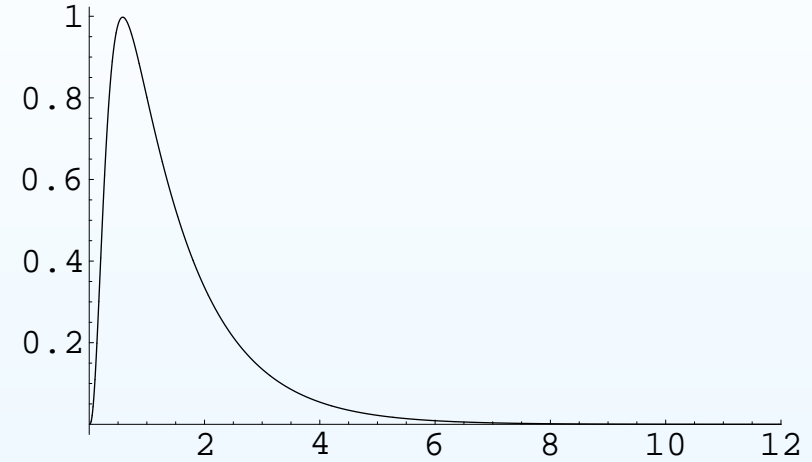
Z	$ \epsilon_a $ calcolati			$ \epsilon_a $ sperimentali		
	1s	2s	2p	1s	2s	2p
Li	4.99	0.35		4.77	0.40	
Be	9.50	0.58		8.9	0.69	
B	15.49	0.89	0.45	14.5	1.03	0.42
C	22.84	1.21	0.61	21.6	1.43	0.79
N	31.55	1.57	0.75	30.0	1.88	0.95
O	41.63	1.97	0.90	39.9	2.38	1.17

Hartree - funzioni d'onda e potenziali effettivi

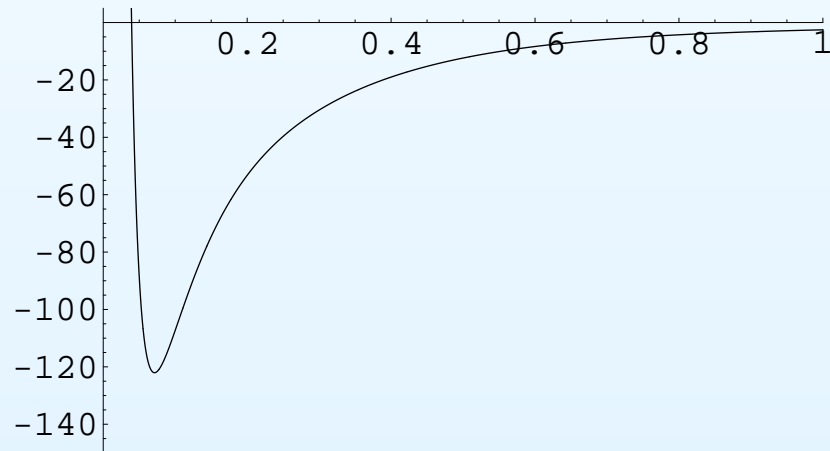
Zn, orbitale 4s



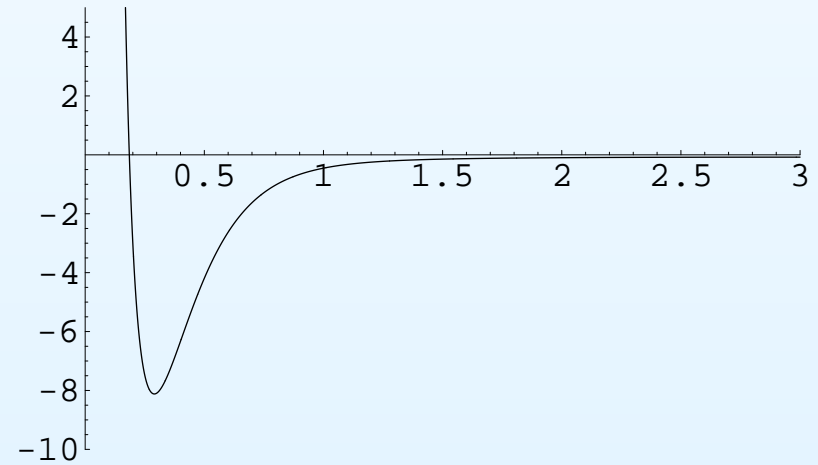
Zn, orbitale 3d



Zn, potenziale 3p



Zn, potenziale 3d



Hartree - Principio variazionale

Fattorizzazione trascurando l'antisimmetria:

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

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

vincolo (molt. Lagrange): $\frac{\delta H}{\delta \psi_i^*} - \varepsilon_i \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left(\int_q |\psi_i|^2 - 1 \right) = 0$

Effettuando la variazione si ottiene l'eq. di Hartree:

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

Hartree - Nota sull'energia

I potenziali di singola particella “ottimali” sono quindi:

$$V_i(r_i) = \sum_{j \neq i} \int_{q'} |\psi_j(q')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} ; \quad H_0 = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V_i(r_i)$$

Per particelle indipendenti: $E_0 = \sum_i \varepsilon_i$. La perturbazione è

$$H_I = \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} - \sum_i V_i(r_i) \equiv \sum_{i < j} U_{ij} - \sum_i V_i(r_i) . \quad \text{Al primo ordine:}$$

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \langle \Psi | H_I | \Psi \rangle = \sum_i \varepsilon_i + \sum_{i < j} \langle \Psi | U_{ij} | \Psi \rangle - \sum_i \langle \Psi | V_i | \Psi \rangle = \\ &= \sum_i \varepsilon_i + \sum_{i < j} \int_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} |\psi_i(x)|^2 \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} |\psi_j(x')|^2 - \sum_i \sum_{j \neq i} |\psi_i(x)|^2 \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} |\psi_j(x')|^2 \\ &= \sum_i \varepsilon_i - \sum_{i < j} \int_{\mathbf{x}, \mathbf{x}'} |\psi_i(x)|^2 \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} |\psi_j(x')|^2 ; \quad \text{come già visto.} \end{aligned}$$

Determinanti di Slater

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

Per il Carbonio ($1s^2 2s^2 2p^2$) ci sono $\binom{6}{2} = 15$ determinanti possibili (a fissa configurazione elettronica).

Il guscio "completo" $1s^2 2s^2$ è fissato, ma variano i numeri quantici degli elettroni $2p$. Ad esempio per $(\ell_z, s_z) \rightarrow (+1, +1/2, +1, -1/2)$ si ha:

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

Proprietà dei determinanti di Slater

- Il determinante di Slater di un guscio completo ha $L = 0$ e $S = 0$.
- Le proprietà di trasformazione per rotazioni di un determinante di Slater dipendono solo dai numeri quantici degli elettroni nei gusci non completi.
- 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 elettroni per un guscio completo.

Accoppiamento di Russel Saunders

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + H_{rel} = \quad (4)$$

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

$$h_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \tilde{V}_i \equiv \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_i.$$

R.S.: si trascurano le interazioni di spin. Per ogni configurazione elettronica si diagonalizza $H_0 + H_e$.

Autostati hanno L, S definiti. $E = E(\alpha, L, S)$.

Degenerazione di H_0 : $d_g = \sum (2L + 1)(2S + 1)$

Multipletti: numeri quantici 1

Notazione: ^{2S+1}A ; $A = S, P, D, F, G, \dots$ per $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

Per la classificazione si considerano gli stati possibili degli elettroni che non appartengono a gusci completi. Per elettroni equivalenti si enumerano gli stati e si “riempiono” in tutti i modi possibili con gli elettroni. Es. 2 elettroni p :

$$\begin{array}{llll} a) & 1 & 1/2 & b) & 0 & 1/2 & c) & -1 & 1/2 \\ a') & 1 & -1/2 & b') & 0 & -1/2 & c') & -1 & -1/2 \end{array} \quad (5)$$

Modi di occupazione M_L, M_S (basta limitarci ai valori non negativi, quelli negativi si deducono immediatamente da quelli positivi):

$$\begin{array}{lll} a + a'; (2, 0) & a + b; (1, 1) & a + c; (0, 1) \\ a' + b; (1, 0) & a' + c; (0, 0) & \text{Stati: } ^1D, ^3P, ^1S. \\ a' + b; (1, 0) & b = b'; (0, 0) & \end{array}$$

Multipletti: numeri quantici 2

Esercizio: per 3 elettroni p si ha la tabella

$$a + a' + b; (2, 1/2) \quad a + a' + c; (1, 1/2) \quad a + b + c; (0, 3/2)$$

$$a + b = b'; (1, 1/2) \quad a + b + c'; (0, 1/2)$$

$$a + b' + c; (0, 1/2)$$

$$a' + b + c; (0, 1/2)$$

Multipletti ${}^4S, {}^2D, {}^2P$.

Multipletti: numeri quantici 3

p, p^5	2P		
p^2, p^4	$^1S, ^1D;$	3P	
p^3, p^5	$^2P, ^2D;$	4S	
<hr/>			
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	$^2S, ^2P, [2]^2D, [2]^2F, [2]^2G, ^2H, ^2I$	$^4P, ^4D, ^4F, ^4G$	6S

Regola di Hund e mixing

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.

Mixing In generale la funzione d'onda si ottiene come somma di diverse configurazioni elettroniche, ad esempio per il Carbonio:

$$c_0 |1s^2 s2^2 2p^2\rangle + c_1 |1s^2 s2^2 2p3p\rangle + \dots$$

Approssimazione di Hartree Fock 1

Caso semplice: 1 solo determinante di Slater (es. guscio completo).

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

$$H = \sum_i f_i + \sum_{i<j} g_{ij}; \quad f_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}; \quad g_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$$

L'elemento di matrice di H si scrive

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \langle i | f | i \rangle + \sum_{i<j} (\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle) \quad (6)$$

[NOTA] La somma è sugli stati che compongono il determinante Ψ .
Per il principio di Pauli in ogni stato c'è solo una particella quindi, volendo, la stessa somma può essere intesa sulle particelle.

Approssimazione di Hartree Fock 2

Esplicitamente per un atomo:

$$\langle i|f|i\rangle = \int_q \psi_i^*(q) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi_i(q) \quad (7a)$$

$$(\langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle) = \quad (7b)$$

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

q indica l'insieme delle coordinate e dello spin, l'integrale significa integrale spaziale e somma sulle variabili di spin. Per variazione:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i \psi_i(q) = & \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right) \psi_i(q) + \\ & + \sum_{j \neq i} \int_{q'} \left[\psi_j^*(q') \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \psi_j(q') \psi_i(q) - \psi_j^*(q') \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \psi_i(q') \psi_j(q) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

Approssimazione di Hartree Fock 3

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 $\sum_{\sigma'} \chi_j^*(\sigma') \chi_i(\sigma') = \delta_{\sigma_i \sigma_j}$ 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: Si dimostra facilmente che $(\varepsilon_i - \varepsilon_j) \langle \psi_j | \psi_i \rangle = 0$, quindi autofunzioni relative ad autovalori diversi sono ortogonali.

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

H.F.: Elio $1s^2$

Nella configurazione $1s^2$ si ha un solo determinante di Slater

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

Singoletto di spin, elettroni con spin opposto quindi non c'è il termine di scambio. Si ha subito: $\langle \Psi | H | \Psi \rangle =$

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

e variando si ha l'equazione di Hartree:

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

H.F.: Elio $1s2s$

Si hanno 4 determinanti:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)|+\rangle & \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)|+\rangle \\ \psi_{2s}(\mathbf{x}_1)|+\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{x}_2)|+\rangle \end{vmatrix}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)|-\rangle & \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)|-\rangle \\ \psi_{2s}(\mathbf{x}_1)|-\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{x}_2)|-\rangle \end{vmatrix}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)|+\rangle & \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)|+\rangle \\ \psi_{2s}(\mathbf{x}_1)|-\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{x}_2)|-\rangle \end{vmatrix}$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{x}_1)|-\rangle & \psi_{1s}(\mathbf{x}_2)|-\rangle \\ \psi_{2s}(\mathbf{x}_1)|+\rangle & \psi_{2s}(\mathbf{x}_2)|+\rangle \end{vmatrix}$$

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 $S_z = 0$.

H.F.: Elio 1s2s

Equazione per Ψ_1 (tripletto) (variazione di $\langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle$)

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

Sommando su σ' e semplificando: (idem per ψ_{2s}):

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

H.F.: Elio 1s2s

Trovate le due soluzioni ψ_{1s}, ψ_{2s} e sostituendo:

$$\langle \Psi_1 | H | \Psi_1 \rangle = I_{1s} + I_{2s} + K - J \quad (9)$$

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

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

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

H.F.: Elio $1s2s$

Nel sottospazio Ψ_3, Ψ_4 si ha, dopo qualche calcolo:

$$\langle \Psi_3 | H | \Psi_3 \rangle = \langle \Psi_4 | H | \Psi_4 \rangle = I_{1s} + I_{2s} + K ; \quad \langle \Psi_3 | H | \Psi_4 \rangle = -J$$

Diagonalizzando la matrice 2×2 :

$$I_{1s} + I_{2s} + K - J : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 + \Psi_4) \quad (10a)$$

$$I_{1s} + I_{2s} + K + J : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 - \Psi_4) \quad (10b)$$

Con un pò di algebra si ha lo stato mancante di tripletto ed il singoletto:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 + \Psi_4) = \frac{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_-(1)\chi_+(2)}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_3 - \Psi_4) = \frac{\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) + \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)}{\sqrt{2}}$$

Interazione LS

$$U_{so} = \sum_a \frac{Ze^2}{2m^2c^2r_a^3} \mathbf{l}_a \cdot \mathbf{s}_a$$

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

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

U_{so} è l'interazione spin - orbita con il campo elettrico nucleare, U_{soo} l'interazione fra lo spin e le altre orbite elettroniche, U_{ss} l'interazione spin - spin. In U_{ss} abbiamo tralasciato 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.

Interazione LS: ordini di grandezza

L'interazione spin - orbita, U_{so} , risente direttamente del campo nucleare, lunghezza caratteristica: $a_Z = a_B/Z$. Ordine di grandezza di U_{so} è $\frac{Ze^2}{m^2c^2} \frac{\hbar^2}{a_Z^3} |\psi(a_Z)|^2 a_Z^3 \psi(a_Z)$ si può valutare col WKB oppure dal seguente ragionamento di scala. Se nell'equazione di H.F. 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

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

Interazione LS: accoppiamento di R.S.

La costante *adimensionale* $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}$ è chiamata *costante di struttura fine*. Agli elementi di matrice 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, quindi

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

Tutti i contributi danno correzioni relativistiche, $\mathcal{O}(\alpha^2)$, ma il contributo di interazione LS è quello dominante a grandi Z . Per Z molto 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.

Interazione LS: accoppiamento di R.S.

Degenerazione $d_{LS} = (2L + 1)(2S + 1) \rightarrow |L - S| \leq J \leq |L + S|$. In campo centrale:

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

Teorema di Wigner Eckart: $H_{LS} = A \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$.

Usando $2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2$ segue

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

In un multipletto L, S sono costanti quindi:

$$E_{J+1} - E_J = AJ$$

chiamata *regola di Landè*.

Interazione LS: accoppiamento di R.S.

Gusci chiusi: $S = 0, L = 0$, non c'è str. fine. In appr. di campo centr. A dipende solo dagli orbitali incompleti. A seconda che $A > 0$ o $A < 0$ si parla di *multipletto normale*, nel secondo di *multipletto invertito*.

Per ogni elettrone in un campo attrattivo, $e dV/dr > 0$; quindi $\text{sign}(A)$ dipende dal segno di $\ell_i \cdot s_i$ sommato sugli orbitali incompleti.

È semplice vedere 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 $s_a = \mathbf{S}/n$.

Siccome tutte le particelle hanno la stessa ψ radiale ($A_i(r)$ uguali):

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

quindi $A \propto eV' > 0$.

Interazione LS: accoppiamento di R.S.

Per orbitali con $n > d_\ell$ basta aggiungere e sottrarre la somma sugli orbitali “vuoti”, cioè le lacune:

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

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 (guscio completo) quindi resta il solo termine negativo e $A < 0$.

Dal teorema di W.E. discende anche che il termine U_{soo} in campo centrale ha lo stesso tipo di contributo, aLS .

Interazione LS: accoppiamento di R.S.

Ogni termine di U_{ss} ha la struttura:

$$\left(s_{1i}s_{2j} + s_{2i}s_{1j} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2 \right) \left(r_i r_j + r_j r_i - \frac{2}{3}\delta_{ij}\mathbf{r}^2 \right)$$

Dal teorema di W.E.:

$$U_{ss} \propto \left(S_i S_j + S_j S_i - \frac{2}{3}\delta_{ij}\mathbf{S}^2 \right) \left(L_i L_j + L_j L_i - \frac{2}{3}\delta_{ij}\mathbf{L}^2 \right)$$

Utilizzando: $L_i L_j S_i S_j = L_i S_i L_j S_j = (\mathbf{LS})^2$ e

$L_i L_j S_j S_i = (\mathbf{LS})^2 + i\varepsilon_{ijk} L_k S_j S_i = (\mathbf{LS})^2 + (\mathbf{LS})$ si ottiene:

$$E_J = \frac{A}{2} J(J+1) + \frac{B}{4} [J(J+1)]^2 + c(L, S)$$

che dà una violazione della regola di Landè.

Interazione LS: accoppiamento di R.S.

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

Stime del coefficiente A per tripletti di struttura fina.

Interazione LS: accoppiamento di R.S.

conf.	Elem.	multipl.	\bar{B}	Δ_J	Δ_{J-1}	Δ_{J-2}	...	
$3d^3 4s^2$	V	4F		51.	53.17	54.95		
			-0.2842	56.76	56.65	56.73		
$3d^6 4s^2$	Fe	5D		-104.	-96.02	-92.06	-89.94	
			-0.8787	-89.92	-88.12	-88.55	-89.06	
$3d^7 4s^2$	Co	4F		-181.3	-168.8	-161.		
			-1.435	-152.3	-151.2	-152.		
$4d^4 5s$	Nb	6D		78.89	86.65	95.12	102.8	
			-1.433	107.9	104.2	104.1	106.	
$4d^7 5s$	Ru	5F		-238.1	-225.2	-207.2	-196.1	
			-2.075	-186.2	-192.	-188.6	-187.8	
$4d^7$	Rull	4F		-338.5	-277.4	-244.1		
			-6.589	-205.	-196.7	-202.9		
$4f 5d^2$	Cell	4H		203.7	54.26	573.6		
			-19.74	1038.	651.4	973.3		
$4f^3 6s^2$	Pr	4I		204.6	226.2	250.3		
			-1.776	304.5	301.2	304.		
$4f^4 6s^2$	Nd	5I		170.9	187.9	206.4	225.6	
			-1.435	262.7	258.2	258.1	261.5	
$4f^5 6s^2$	Pm	6H		156.1	172.6	190.6	210.	229.7
			-1.769	255.6	247.3	244.1	245.8	251.3
$5d^4 6s^2$	W	6D		318.	441.1	661.5	1013.	
			-46.63	1262.	1012.	952.9	1117.	