

**Dispense del corso di
Complementi di Struttura della Materia**

M. De Seta

Capitolo 1 –Fisica Atomica

1.1 Metodo variazionale	1
1.1.1 Principio variazionale	1
1.1.2 Applicazione del principio variazionale	4
1.1.3 Il metodo variazionale in pratica	6
1.2 Atomi a molti elettroni.....	10
1.2.1 Approssimazione di campo centrale e a particelle indipendenti.....	10
1.2.2 Metodo del campo autoconsistente per il calcolo del potenziale $V(r)$	16
1.3 Correzioni al campo centrale.....	30
1.3.1 Accoppiamento L-S	31
1.3.2 Accoppiamento j-j	36
1.4 Interazione degli atomi con campi elettromagnetici.....	38
1.4.1 Atomi in campo magnetico statico	38
1.4.2 Interazione degli atomi con la radiazione elettromagnetica	41

1.1 Metodo variazionale

1.1.1 Principio variazionale

Consideriamo un hamiltoniano H e una funzione Φ , che può essere fatta variare liberamente. Si può calcolare il valor medio dell'energia per questa funzione (che in generale non sarà un autostato di H):

$$E(\Phi) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

Il *principio variazionale* afferma che le funzioni Φ per le quali $E(\Phi)$ è stazionario--ossia non varia al primo ordine per piccole variazioni di Φ --sono le autofunzioni dell'energia. In altre parole, l'equazione di Schrödinger è equivalente ad una condizione di stazionarietà.

I dimostrazione del principio variazionale

Per dimostrarlo calcoliamo la variazione di energia δE al primo ordine per effetto di una variazione di Φ in $\Phi + \delta\Phi$. Il valor medio diventa (al I ordine in $\delta\Phi$, ossia trascurando i termini $\delta\Phi^2$)

$$E(\Phi) + \delta E = \frac{\int (\Phi^* + \delta\Phi^*) H (\Phi + \delta\Phi) d\tau}{\int (\Phi^* + \delta\Phi^*) (\Phi + \delta\Phi) d\tau} = \frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau + \int \delta\Phi^* H \Phi d\tau + \int \Phi^* H \delta\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau + \int \delta\Phi^* \Phi d\tau + \int \Phi^* \delta\Phi d\tau}$$

Moltiplicando sopra e sotto per $\int \Phi^* \Phi d\tau$ si ottiene:

$$\frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau + \int \delta\Phi^* H \Phi d\tau + \int \Phi^* H \delta\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{1 + \frac{\int \delta\Phi^* \Phi d\tau + \int \Phi^* \delta\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}}{1 + \frac{\int \delta\Phi^* \Phi d\tau + \int \Phi^* \delta\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}}$$

$$\left[\frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau + \int \delta\Phi^* H \Phi d\tau + \int \Phi^* H \delta\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \right] \left[1 - \frac{\int \delta\Phi^* \Phi d\tau + \int \Phi^* \delta\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \right]$$

dove abbiamo utilizzato lo sviluppo per piccoli valori di x : $\frac{1}{1+x} \approx 1-x$

Pertanto

$$E(\Phi) + \delta E = E(\Phi) + \frac{\int \delta\Phi^* H \Phi d\tau + \int \Phi^* H \delta\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} - E(\Phi) \frac{\int \delta\Phi^* \Phi d\tau + \int \Phi^* \delta\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}$$

da cui si ricava

$$\delta E = \frac{\int \delta\Phi^* H\Phi d\tau + \int \Phi^* H\delta\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} - E(\Phi) \frac{\int \delta\Phi^* \Phi d\tau + \int \Phi^* \delta\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau}$$

Poichè H è un operatore hermitiano, e soddisfa quindi a

$$\int a^* H b d\tau = \left(\int b^* H a d\tau \right)^*$$

per qualsiasi coppia di funzioni a e b, si ha:

$$\delta E = \left[\frac{\int \delta\Phi^* H\Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} + c.c. \right] - E(\Phi) \left[\frac{\int \delta\Phi^* \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} + c.c. \right]$$

Supponiamo ora che Φ sia tale che $E(\Phi)$ sia stazionario rispetto a qualsiasi sua variazione. Sarà allora $\delta E=0$. Per una variazione arbitraria $\delta\Phi$ varrà l'identità

$$\int \delta\Phi^* [H - E(\Phi)]\Phi d\tau + c.c. = 0$$

e questo implica che deve essere

$$[H - E(\Phi)]\Phi = 0$$

Ovvero Φ è una soluzione dell'equazione di Schrödinger:

$$H\Phi = E\Phi$$

con autovalore $E(\Phi)$.

E' importante osservare che se Φ è un autostato di H differiscono di una quantità $\delta\Phi$, il principio variazionale ci dice che la differenza tra $E(\Phi)$ e l'autovalore esatto corrispondente è del II ordine in $\delta\Phi$. Pertanto gli errori che facciamo calcolando l'energia dal funzionale $E(\Phi)$ sono del II ordine in $\delta\Phi$. Osserviamo inoltre che il funzionale $E(\Phi)$ è indipendente dalla normalizzazione e dalla fase di Φ . E' però spesso conveniente imporre la condizione $\langle\Phi|\Phi\rangle=1$. Questo si può fare facendo variare il funzionale $\langle\Phi|H|\Phi\rangle$ soggetto alla condizione $\langle\Phi|\Phi\rangle=1$.

II dimostrazione del principio variazionale

Vogliamo quindi dimostrare che le funzioni Φ per le quali il funzionale $\langle\Phi|H|\Phi\rangle$ soggetto alla condizione $\langle\Phi|\Phi\rangle=1$ è stazionario - ossia non varia al primo ordine per piccole variazioni di Φ - sono le autofunzioni dell'energia.

La dimostrazione di tale versione del principio variazionale, è basata sul metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Il metodo afferma che se si vuole rendere stazionario un integrale I_0 mantenendo allo stesso tempo costanti altri integrali I_1, \dots, I_k , si può porre

$$\delta \left(I_0 + \sum_k \lambda_k I_k \right) = 0$$

dove λ_k sono costanti da determinare (moltiplicatori di Lagrange). Nel nostro caso avremo:

$$I_0 = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$$

$$I_1 = \langle \Phi | \Phi \rangle$$

e quindi porremo

$$\delta(I_0 + \lambda I_1) = 0$$

con λ da determinare.

Procedendo come nella sezione precedente si ha

$$\delta I_0 = \int \delta \Phi^* H \Phi d\tau + c.c$$

$$\delta I_1 = \int \delta \Phi^* \Phi d\tau + c.c$$

e quindi la condizione di stazionarietà da soddisfare è

$$\delta(I_0 + \lambda I_1) = \int \delta \Phi^* [H + \lambda] \Phi d\tau + c.c = 0$$

da cui

$$H\Phi = -\lambda\Phi$$

ossia il moltiplicatore di Lagrange è uguale, a meno del segno, a un autovalore dell'energia E.

Nuovamente vediamo che gli stati la cui energia media è stazionaria rispetto a qualsiasi variazione della funzione d'onda sono le soluzioni dell'equazione di Schrödinger.

1.1.2 Applicazione del principio variazionale

Energia dello stato fondamentale

Siano ψ_n gli autostati di una Hamiltoniana H , a cui sono associate energie E_n :

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

Supponiamo che lo stato fondamentale corrisponda a $n=0$ e abbia quindi energia E_0 . Sia Φ una qualunque altra funzione. Vogliamo dimostrare che si ha necessariamente:

$$E(\Phi) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_0$$

Per dimostrarlo, pensiamo di sviluppare Φ usando la base delle autofunzioni dell'energia. Ciò è sempre possibile perchè le autofunzioni dell'energia costituiscono un sistema completo e ortonormale.

$$\Phi = \sum_n a_n \psi_n$$

Sarà allora

$$E(\Phi) = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2} = E_0 + \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |a_n|^2} \geq E_0$$

visto che il secondo termine è positivo o nullo, essendo per definizione di stato fondamentale

$$E_n \geq E_0.$$

Questo risultato è semplice ma estremamente importante: ci dice che data una qualsiasi Φ , il suo valor medio dell'energia è sempre una stima superiore dell'energia dello stato fondamentale. Se lo stato fondamentale non è noto, si può quindi pensare di cercare una sua approssimazione facendo variare Φ nell'ambito di un insieme di funzioni di prova e cercando quella funzione che minimizza $E(\Phi)$. Questa procedura è nota come *metodo variazionale di Rayleigh-Ritz*.

Stati eccitati

Il metodo variazionale di Rayleigh-Ritz può essere utilizzato anche per ottenere un limite superiore per le energie degli stati eccitati se si usano funzioni di prova ortogonali a tutte le autofunzioni corrispondenti a stati di energia inferiore al livello eccitato considerato. Per dimostrarlo, ordiniamo i livelli energetici per energie crescenti $E_0 < E_1 < E_2 \dots < E_n$ e supponiamo che la funzione di prova ϕ sia ortogonale a tutte le autofunzioni ψ_n corrispondenti ai primi i autovalori.

$$\langle \phi | \psi_n \rangle = 0 \quad n=1, 2, \dots, i$$

Se espandiamo ϕ nel set ortonormale di autostati $\{\psi_n\}$, avremo che i coefficienti $a_n = \langle \phi | \psi_n \rangle = 0$ $n=1,2,\dots,i$ e quindi l'espressione del funzionale $E(\phi)$ diventa:

$$E(\Phi) = \frac{\sum_{n \geq i+1} |a_n|^2 E_n}{\sum_{n \geq i+1} |a_n|^2} > E_{i+1}$$

Quindi minimizzando in funzionale $E(\Phi)$ si ottiene la migliore approssimazione dell'autostato $i+1$.

1.1.3 Il metodo variazionale in pratica

Si identifica una famiglia di funzioni d'onda *di prova* $\Phi(q; \alpha_1, \dots, \alpha_r)$, dove q è l'insieme delle variabili, e gli α_i , sono parametri. Il funzionale

$$E(\Phi) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = E(\alpha_1, \dots, \alpha_r)$$

sarà una funzione dei parametri $\alpha_1, \dots, \alpha_r$

Il metodo variazionale consiste nel cercare il minimo di E rispetto alle variazioni dei parametri; Si impone cioè :

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_2} = \dots = \frac{\partial E}{\partial \alpha_r} = 0$$

La Φ che soddisfa a queste condizioni e con energia corrispondente $E(\Phi)$ più bassa è quella che più si avvicina allo stato fondamentale. Può essere considerata come la miglior approssimazione possibile allo stato fondamentale tra l'insieme delle funzioni di prova.

È chiaro che la scelta della famiglia delle funzioni di prova gioca un ruolo cruciale e va effettuata con attenzione.

Esempio: trattamento variazionale dell'atomo di elio

Un esempio di applicazione del metodo variazionale può essere fornito nuovamente dall'atomo di elio.

L'Hamiltoniana degli atomi a due elettroni è:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Abbiamo visto che se si trascura il termine di repulsione coulombiana tra gli elettroni e lo si tratta poi perturbativamente, l'Hamiltoniana è separabile e la funzione d'onda è data dal prodotto delle funzioni d'onda di singolo elettrone. Tenendo conto del fatto che la funzione d'onda deve essere antisimmetrica per lo scambio delle due particelle e separando la parte di spin e quella relativa alle variabili spaziali abbiamo:

$$\psi^0(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \chi(1,2) \psi_{\pm}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \chi(1,2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_1))$$

dove la funzione di spin sarà di singoletto per stati spaziali simmetrici e di tripletto per stati spaziali antisimmetrici.

In particolare lo stato fondamentale sarà di singoletto $S=0$ e avrà funzione d'onda spaziale:

$$\Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_1} \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_2} = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

L'energia dello stato fondamentale all'ordine 0 sarà:

$$E_0^{(0)} = -2RZ^2$$

Se consideriamo il caso dell'elio $Z=2$

$$E_0^{(0)} = -8R = -108.8 \text{ eV}$$

Tale valore deve essere confrontato con il valore sperimentale $E_0 = -79.0 \text{ eV}$

Vediamo che l'energia all'ordine 0 è molto più bassa di quella sperimentale in quanto abbiamo trascurato completamente il termine positivo repulsivo dell'interazione coulombiana tra i due elettroni.

La correzione di energia al primo ordine nella perturbazione è data da:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Tale integrale ha una semplice interpretazione: rappresenta l'interazione elettrostatica tra due distribuzioni di carica che si sovrappongono e che hanno densità $\rho(\mathbf{r}_i) = -e|\psi_{1s}(\mathbf{r}_i)|^2$

Il risultato del calcolo da:

$$\Delta E_0 = \frac{10}{8} RZ$$

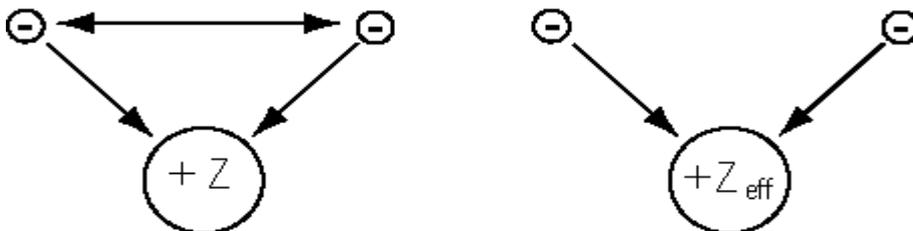
$$E_0^{(1)} = -2R\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z\right)$$

Nel caso dell'elio sostituiamo $Z=2$ e otteniamo

$$E_0^{(1)} = -74.8 \text{ eV}, \text{ abbastanza vicino al valore sperimentale}$$

Una migliore approssimazione la possiamo ottenere con il metodo variazionale

L'effetto di ciascun elettrone sull'altro sarà quello di schermare parzialmente il nucleo.



Per tener conto della repulsione fra elettroni, possiamo pensare di adottare per lo stato fondamentale delle funzioni di prova del tipo

$$\Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_1} \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr_2} = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

in cui però sostituiamo la vera carica del nucleo Z con una "carica efficace" Z_e , che ci aspettiamo essere più piccola di Z . Questo sarà il parametro che cercheremo di ottimizzare in modo variazionale. Assumiamo dunque

$$\Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) = \frac{Z_e^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Z_e r_1} \frac{Z_e^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Z_e r_2} = \frac{Z_e^3}{\pi} e^{-Z_e(r_1+r_2)}$$

e calcoliamo

$$E(Z_e) = \langle \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) \rangle$$

Si ha:

$$\langle \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 | \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) \rangle = \langle \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_2}^2 | \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) \rangle = RZ_e^2$$

$$\langle \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) | -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} | \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) \rangle = \langle \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) | -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} | \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) \rangle = -2RZ_e Z$$

$$\langle \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e) \rangle = \frac{10}{8} RZ_e$$

da cui si ottiene:

$$E(Z_e) = 2RZ_e^2 - 4RZZ_e + \frac{10}{8} RZ_e$$

Ponendo $Z=2$

$$E(Z_e) = 2RZ_e^2 - 4RZZ_e + \frac{10}{8} RZ_e$$

Imponiamo la condizione di stazionarietà:

$$\frac{\partial E}{\partial Z_e} = 4RZ_e - 4RZ + \frac{5}{4} R = 0$$

e otteniamo nel caso $Z=2$:

$$Z_e^* = 2 - \frac{5}{16}$$

$$E(Z_e^*) = 2R\left(2 - \frac{5}{16}\right)^2 - 8R\left(2 - \frac{5}{16}\right) + \frac{5}{4} R\left(2 - \frac{5}{16}\right) = 2R\left[\left(2 - \frac{5}{16}\right)^2 - \frac{27}{8} \left(2 - \frac{5}{16}\right)\right] = -5.695R = -77.45 \text{ eV}$$

Il risultato è decisamente migliore di quello ($-5.5R = -74.8 \text{ eV}$) ottenuto col metodo perturbativo, anche se esiste ancora una discrepanza non trascurabile rispetto al valore sperimentale ($-5.8R = -78.88 \text{ eV}$).

Naturalmente è possibile migliorare il risultato variazionale adottando funzioni di prova più ricche. Questo è quanto viene effettuato dal metodo di Hartree-Fock descritto nel prossimo capitolo, in cui la funzione d'onda complessiva è ancora scritta come un prodotto di funzioni a un elettrone, le quali vengono però ottimizzate (ossia non sono semplici esponenziali). Risultati ancora migliori possono essere ottenuti mediante funzioni di prova più complesse di un semplice prodotto.

1.2 Atomi a molti elettroni

1.2.1 Approssimazione di campo centrale e a particelle indipendenti

L'Hamiltoniana completa di un atomo a N elettroni è:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Osserviamo che in presenza di tanti elettroni l'approccio perturbativo usato per l'atomo di elio non può essere utilizzato. Infatti il termine $\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ non può essere considerato una perturbazione

perché il numero di tali termini, ossia di coppie elettrone-elettrone, è pari a $\frac{N(N-1)}{2}$. In un atomo

neutro $N=Z$ e pertanto tali termini sarebbero $\frac{Z(Z-1)}{2}$ mentre i termini coulombiani di interazione

con il nucleo sono $N=Z$.

Nel caso degli atomi a molti elettroni dobbiamo quindi necessariamente utilizzare una approssimazione migliore.

Il punto di partenza di vari metodi approssimati è l'approssimazione di campo centrale.

Si assume che ciascun elettrone si muova indipendentemente in un potenziale effettivo a simmetria sferica $V(\mathbf{r})$ che è la somma del potenziale coulombiano attrattivo del nucleo e di un potenziale sfericamente simmetrico repulsivo che rappresenta l'effetto medio della repulsione coulombiana (effetto di schermo). Tale modello permette di spiegare molte caratteristiche degli atomi e quindi viene utilizzato ampiamente.

L'Hamiltoniana centrale è:

$$H_c = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V(\mathbf{r}_i)$$

La forma di $V(\mathbf{r})$ non è facile da determinare. Un metodo è quello del campo autoconsistente che presenteremo in seguito.

Prima di affrontare tale metodo, vediamo però quali sono le proprietà degli stati a molti elettroni che vengono fuori dall'Hamiltoniana centrale e separabile (particelle indipendenti) precedentemente introdotta.

L'Hamiltoniana centrale è separabile. Ciò significa che l'equazione di Schroedinger totale a N elettroni può essere separata in un set di N equazioni della stessa forma. Ciascuna di queste equazioni descrive un elettrone che si muove indipendentemente dagli altri nel potenziale $V(\mathbf{r})$.

Abbiamo cioè:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}} + V(r) \right] u_{n\ell m}(\mathbf{r}) = E_{n\ell} u_{n\ell m}(\mathbf{r})$$

dove le funzioni $u_{n\ell m}(\mathbf{r})$ hanno la forma:

$$u_{n\ell m}(\mathbf{r}) = F_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

visto che il potenziale $V(r)$ è centrale.

Analogamente al caso idrogenoide i numeri quantici $n \ell m$ possono assumere i valori:

$$n = 1, 2, \dots$$

$$\ell = 0, 1, \dots, n-1$$

$$m = -\ell, \dots, \ell$$

Viceversa le funzioni radiali $F_{n\ell}(r)$ saranno differenti dal caso idrogenoide perché il potenziale $V(r)$ non è lo stesso.

Poiché il potenziale è sfericamente simmetrico gli autovalori non dipendono dal numero quantico m . Poiché $V(r) \neq 1/r$ dipenderanno però dal numero quantico ℓ .

Dobbiamo poi introdurre lo spin degli elettroni. Questo può essere fatto moltiplicando le funzioni d'onda spaziali per gli orbitali di spin di singolo elettrone.

$$u_{n\ell m m_s}(\mathbf{q}) = u_{n\ell m}(\mathbf{r}) \chi_{1/2, m_s}$$

E' evidente che tali funzioni sono ancora soluzioni dell'Hamiltoniana centrale che non dipende dallo spin.

La funzione d'onda totale del sistema a N particelle sarà il prodotto antisimmetrizzato rispetto allo scambio delle particelle di queste funzioni a un elettrone. Se chiamiamo $\alpha, \beta, \dots, \nu$ l'insieme dei numeri quantici $n\ell m m_s$, le funzioni d'onda totali possono essere scritte in forma di determinante:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{\alpha}(q_1) & u_{\beta}(q_1) & \dots & u_{\nu}(q_1) \\ u_{\alpha}(q_2) & u_{\beta}(q_2) & \dots & u_{\nu}(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{\alpha}(q_N) & u_{\beta}(q_N) & \dots & u_{\nu}(q_N) \end{vmatrix}$$

L'energia totale del sistema a N elettroni sarà la somma delle energie dei singoli elettroni.

$$E = \sum_{i=1}^N E_{n_i \ell_i}$$

L'energia totale dipende dalla configurazione elettronica ovvero da come sono distribuiti gli N elettroni rispetto ai numeri quantici n e ℓ . Definire una configurazione elettronica equivale cioè a enumerare i valori di n e ℓ di tutti gli elettroni.

Modello a shell

La struttura elettronica dell'atomo è costituita da una serie di shell (strati) concentriche di densità elettronica. Ciascuna shell è costituita da tutti i $2n^2$ orbitali corrispondenti a un certo valore di n .

Ogni shell è a sua volta suddiviso in n subshell (sottostrati), ciascuno delle quali è composta da tutti gli orbitali corrispondenti a un certo valore di ℓ .

In ogni subshell ci sono $2(2\ell+1)$ stati corrispondenti allo stesso valore di n e ℓ ma differenti valori di m e m_s . Questi stati vengono definiti equivalenti.

Poiché per il principio di Pauli in ogni stato non può starci più di un elettrone in ogni subshell potranno stare al massimo $2(2\ell+1)$ elettroni equivalenti.

In una subshell s potranno stare 2 elettroni, in una subshell p ($\ell=1$) 6 elettroni, in una subshell d ($\ell=2$) 10 elettroni e così via.

Per ottenere lo stato fondamentale dell'atomo gli stati quantici di singolo elettrone vengono riempiti dagli N elettroni in modo tale da minimizzare l'energia e soddisfare il principio di Pauli: gli stati di singolo elettrone si riempiono in ordine crescente dell'energia in modo tale che in ciascuno stato $|n\ell m m_s\rangle$ ci sia un solo elettrone.

La configurazione elettronica nello stato fondamentale dei vari elementi si può costruire mettendo gli elettroni nelle subshell a energia più bassa. Una volta che la subshell $n\ell$ è piena quella successiva comincia a riempirsi.

L'ordine dei livelli energetici di singolo elettrone $E_{n\ell}$ non dipendono in modo cruciale dalla forma esatta del potenziale $V(r)$. Possiamo ordinarli (almeno parzialmente) in base a semplici considerazioni.

- Lo schermo dovuto agli altri $N-1$ elettroni tende a far salire l'energia.
- Tale schermo sarà tanto più effettivo quanto più l'orbitale dell'elettrone che stiamo considerando sarà concentrato a grandi valori di r .

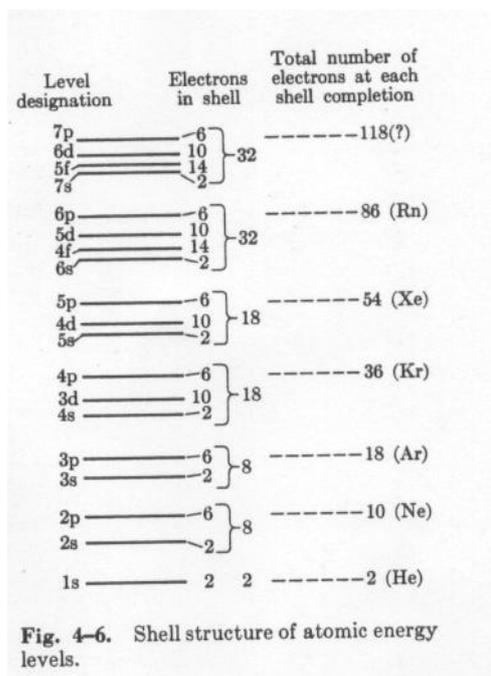
Quindi :

- all'aumentare di n E_n cresce (se fisso ℓ);
- per ogni n , $E_{n\ell}$ sarà una funzione crescente di ℓ visto che gli elettroni vengono forzati verso l'esterno dalla barriera centrifuga tanto più efficientemente quanto più è elevato il valore di ℓ .

La sequenza però può essere diversa da quella presente nel caso degli stati eccitati dell'idrogeno in cui E_{n+1} è sempre maggiore di E_n . Nel caso degli atomi a molti elettroni, poiché le energie di singolo elettrone dipendono anche dal numero quantico ℓ si hanno più possibilità: ad esempio nel caso di atomi a molti elettroni la subshell $4s$ si riempie prima della $3d$ perché ha una energia inferiore, e lo stesso tipo di inversione accade in altri casi.

Questo è dovuto che al fatto che all'aumentare di n la dipendenza dell'energia da n diventa più blanda e quindi può prevalere, nell'ordine delle energie, la dipendenza da ℓ .

L'ordine energetico delle varie subshell $n\ell$ è indicato in figura



Notiamo che sono presenti gap di energia: ossia in alcuni casi la separazione energetica tra due subshell successive è molto maggiore della separazione tra subshell precedenti e successive. In altre parole le subshell si presentano a gruppi. Tale struttura energetica ha una grande importanza nel definire le proprietà chimiche dei vari elementi.

Le proprietà chimiche degli atomi e in particolare la capacità di legarsi con altri atomi dipendono dagli elettroni meno legati, ovvero presenti nelle subshell più esterne, detti elettroni di valenza.

I fattori chiave sono:

- quale è l'ultima subshell occupata
- se questa è completamente occupata
- quanto dista in energia la subshell successiva

Le configurazioni elettroniche dei vari atomi nello stato fondamentale sono riportate nella figura seguente.

Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV	Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV
1	H	$2S$	$1s$	13.595	52	Te	$3P_2$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	9.01
2	He	$1S$	$1s^2$	24.581	53	I	$2P_{3/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	10.454
					54	Xe	$1S$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	12.127
3	Li	$2S$	[He] $2s$	5.390	55	Cs	$2S$	[Xe] $6s$	3.893
4	Be	$1S$	$2s^2$	9.320	56	Ba	$1S$	$6s^2$	5.210
5	B	$2P_{1/2}$	$2s^2 2p$	8.296	57	La	$2D_{3/2}$	$5d 6s^2$	5.61
6	C	$3P_0$	$2s^2 2p^2$	11.256	58	Ce	$1G_4$	$4f 5d 6s^2$	6.54
7	N	$4S$	$2s^2 2p^3$	14.545	59	Pr	$4I_{9/2}$	$4f^3 6s^2$	5.48
8	O	$3P_2$	$2s^2 2p^4$	13.614	60	Nd	$5I_4$	$4f^4 6s^2$	5.51
9	F	$2P_{3/2}$	$2s^2 2p^5$	17.418	61	Pm	$6H_{5/2}$	$4f^5 6s^2$	
10	Ne	$1S$	$2s^2 2p^6$	21.559	62	Fm	$7F_0$	$4f^6 6s^2$	5.6
11	Na	$2S$	[Ne] $3s$	5.138	63	Eu	$8S$	$4f^7 6s^2$	5.67
12	Mg	$1S$	$3s^2$	7.644	64	Gd	$9D_2$	$4f^7 5d 6s^2$	6.16
13	Al	$2P_{1/2}$	$3s^2 3p$	5.984	65	Tb	$6H_{15/2}$	$4f^9 6s^2$	6.74
14	Si	$3P_0$	$3s^2 3p^2$	8.149	66	Dy	$5I_8$	$4f^{10} 6s^2$	6.82
15	P	$4S$	$3s^2 3p^3$	10.484	67	Ho	$4I_{15/2}$	$4f^{11} 6s^2$	
16	S	$3P_2$	$3s^2 3p^4$	10.357	68	Er	$3H_6$	$4f^{12} 6s^2$	
17	Cl	$2P_{3/2}$	$3s^2 3p^5$	13.01	69	Tm	$2F_{7/2}$	$4f^{13} 6s^2$	
18	Ar	$1S$	$3s^2 3p^6$	15.755	70	Yb	$1S$	$4f^{14} 6s^2$	6.22
19	K	$2S$	[Ar] $4s$	4.339	71	Lu	$2D_{3/2}$	$4f^{14} 5d 6s^2$	6.15
20	Ca	$1S$	$4s^2$	6.111	72	Hf	$3F_2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	7.0
21	Sc	$2D_{3/2}$	$3d 4s^2$	6.54	73	Ta	$4F_{3/2}$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	7.88
22	Ti	$3F_2$	$3d^2 4s^2$	6.83	74	W	$5D_0$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	7.98
23	V	$4F_{3/2}$	$3d^3 4s^2$	6.74	75	Re	$6S$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	7.87
24	Cr	$7S$	$3d^5 4s$	6.764	76	Os	$5D_4$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	8.7
25	Mn	$6S$	$3d^5 4s^2$	7.432	77	Ir	$4F_{9/2}$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	9.2
26	Fe	$5D_4$	$3d^6 4s^2$	7.87	78	Pt	$3D_3$	$4f^{14} 5d^8 6s^2$	8.88
27	Co	$4F_{9/2}$	$3d^7 4s^2$	7.86	79	Au	$2S$	[Xe, $4f^{14} 5d^{10}$] $6s$	9.22
28	Ni	$3F_4$	$3d^8 4s^2$	7.633	80	Hg	$1S$	$6s^2$	10.434
29	Cu	$2S$	$3d^{10} 4s$	7.724	81	Tl	$2P_{1/2}$	$6s^2 6p$	6.106
30	Zn	$1S$	$3d^{10} 4s^2$	9.391	82	Pb	$3P_0$	$6s^2 6p^2$	7.415
31	Ga	$2P_{1/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p$	6.00	83	Bi	$4S$	$6s^2 6p^3$	7.287
32	Ge	$3P_0$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	7.88	84	Po	$3P_2$	$6s^2 6p^4$	8.43
33	As	$4S$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	9.81	85	At	$2P_{3/2}$	$6s^2 6p^5$	
34	Se	$3P_2$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	9.75	86	Rn	$1S$	$6s^2 6p^6$	10.745
35	Br	$2P_{3/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	11.84	87	Fr	$2S$	[Rn] $7s$	
36	Kr	$1S$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	13.996	88	Ra	$1S$	$7s^2$	5.277
37	Rb	$2S$	[Kr] $5s$	4.176	89	Ac	$2D_{3/2}$	$6d 7s^2$	6.9
38	Sr	$1S$	$5s^2$	5.692	90	Th	$3F_2$	$6d^2 7s^2$	
39	Y	$2D_{3/2}$	$4d 5s^2$	6.377	91	Pa	$4K_{11/2}$	$5f^2 6d 7s^2$	4.0
40	Zr	$3F_2$	$4d^2 5s^2$	6.835	92	U	$5L_6$	$5f^3 6d 7s^2$	
41	Nb	$6D_{1/2}$	$4d^4 5s$	6.881	93	Np	$6L_{11/2}$	$5f^4 6d 7s^2$	
42	Mo	$7S$	$4d^5 5s$	7.10	94	Pu	$7F_0$	$5f^6 7s^2$	
43	Tc	$6S$	$4d^5 5s^2$	7.228	95	Am	$8S$	$5f^7 7s^2$	
44	Ru	$5F_5$	$4d^7 5s$	7.365	96	Cm	$9D_2$	$5f^7 6d 7s^2$	
45	Rh	$4F_{9/2}$	$4d^8 5s$	7.461	97	Bk		$(5f^8 6d 7s^2)$	
46	Pd	$1S$	$4d^{10}$	8.33	98	Cf		$(5f^9 6d 7s^2)$	
47	Ag	$2S$	$4d^{10} 5s$	7.574	99	E		$(5f^{10} 6d 7s^2)$	
48	Cd	$1S$	$4d^{10} 5s^2$	8.991	100	Fm		$(5f^{11} 6d 7s^2)$	
49	In	$2P_{1/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p$	5.785	101	Mv			
50	Sn	$3P_0$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	7.342	102	No			
51	Sb	$4S$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	8.639	103	Lw			

* Chemical symbols in brackets indicate the equivalent configurations of the remaining electrons occupying filled shells. Configurations in parentheses are uncertain.

Gli atomi che hanno una configurazione in cui la ultima subshell è piena e corrisponde a una gap di energia, ossia la subshell successiva è molto distante in energia, sono particolarmente stabili e inerti. Essi sono i gas nobili (He, Ne, Ar,....)

Atomi che avranno lo stesso tipo di elettroni di valenza (stesso numero di elettroni e stesso valore di ℓ) si comporteranno in maniera simile.

Per esempio:

- Gli alcalini che hanno un elettrone s in più di una configurazione tipo gas nobile sono tutti molto reattivi in quanto tenderanno facilmente a perdere il loro elettrone.
- Gli alogeni che hanno una configurazione in cui manca un elettrone rispetto a quella del gas nobile hanno tutti una grande affinità elettronica. E così via.

Risulta quindi che i vari elementi possono essere classificati in una tavola detta tavola periodica di Mendeleev che mette in evidenza queste ricorrenze.

Period	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	Noble gases
1	1 H 1.008																	2 He 4.003
2	3 Li 6.939	4 Be 9.012											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.312											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.905	40 Zr 91.22	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 [†] La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 [‡] Ac (227)	104	105													

†
Lanthanides

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
--------------------	--------------------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

‡
Actinides

90 Th 232.04	91 Pa (231)	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (249)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (253)	103 Lr (257)
--------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

1.2.2 Metodo del campo autoconsistente per il calcolo del potenziale $V(r)$

E' facile determinare il comportamento di $V(r)$ per piccoli e grandi valori di r . Si ha:

$$V(r \rightarrow 0) = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

in quanto quando l'elettrone è così vicino al nucleo gli altri $N-1$ elettroni saranno più esterni rispetto a lui e il loro effetto di schermo della carica nucleare sarà nullo ($S(0)=0$).

$$V(r \rightarrow \infty) = - \frac{(Z - (N - 1))e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

in quanto in tale limite gli altri $N-1$ elettroni saranno più vicini al nucleo e il loro effetto di schermo della carica nucleare sarà completo.

Il comportamento di $V(r)$ per valori di r intermedi non è facile da determinare. Un metodo che spesso viene utilizzato è quello del campo autoconsistente.

Il metodo di Hartree

L'idea del metodo di Hartree è quella di provare ad approssimare "nel modo migliore possibile" la funzione d'onda soluzione dell'equazione di Schrödinger a N elettroni (problema la cui soluzione esatta è in pratica impossibile da ottenere) con un prodotto di funzioni d'onda a un elettrone--che chiameremo *orbitali atomici*. Come abbiamo visto, il modo migliore possibile consiste nell'applicare il principio variazionale, minimizzando il funzionale $E(\Phi)$ energia media dello stato

L'Hamiltoniana di un atomo con nucleo di carica Z ed N elettroni è:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{r_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Ha quindi la forma:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{\langle ij \rangle} g_{ij}$$

dove le parentesi angolari $\langle ij \rangle$ significano che la somma va limitata a tutte le coppie, ossia implica che $i \neq j$ e che ciascuna coppia viene considerata una volta sola.

Per usare questa notazione in modo generale è necessario assumere che g agisca simmetricamente sui due elettroni (cosa senz'altro vera per l'interazione coulombiana).

Supponiamo allora che la funzione d'onda totale sia esprimibile in forma di prodotto di funzioni d'onda a un elettrone normalizzate (trascuriamo per il momento l'antisimmetrizzazione della funzione d'onda e teniamo conto del principio di Pauli con la condizione che ciascun elettrone sia in uno spin-orbitale diverso caratterizzato cioè da un set diverso di numeri quantici η)

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = u_{\eta_1}(q_1) \dots u_{\eta_N}(q_N)$$

$$N_\lambda = \int u_\lambda^*(q_i) u_\lambda(q_i) dq_i = 1$$

- q_i indica tutte le variabili associate all'elettrone i -esimo, ossia in pratica la sua posizione e variabile di spin.
- dq_i indica un'integrazione rispetto a tutte queste variabili (e quindi anche una somma sugli spin).
- L'indice λ indica l'insieme dei numeri quantici con cui cataloghiamo una particolare autofunzione, ossia in pratica (nel caso del campo centrale, che come vedremo è quello che ci interessa) il numero quantico principale n , il momento angolare orbitale ℓ e la sua proiezione m , la proiezione dello spin m_s .

Applichiamo ora il principio variazionale (nella formulazione II) richiedendo che nella variazione restino stazionari anche tutti gli integrali N_λ , e che quindi la normalizzazione di ogni funzione orbitale venga preservata. Vogliamo quindi imporre:

$$\delta \left(\langle \Phi | H | \Phi \rangle - \sum_\eta E_\eta N_\eta \right) = 0 \text{ dove gli } E_\eta \text{ sono } N \text{ moltiplicatori di Lagrange } (E_\eta = -\lambda_\eta) \text{ da determinare.}$$

Procediamo a calcolare il valor medio dell'energia:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \int u_{\eta_1}^*(q_1) \dots u_{\eta_N}^*(q_N) \left[\sum_i h_i + \sum_{\langle ij \rangle} g_{ij} \right] u_{\eta_1}(q_1) \dots u_{\eta_N}(q_N) dq_1 \dots dq_N =$$

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_\eta \int u_\eta^*(q_i) h_i u_\eta(q_i) dq_i + \sum_{\langle \eta\mu \rangle} \int u_\eta^*(q_i) u_\eta(q_i) g_{ij} u_\mu^*(q_j) u_\mu(q_j) dq_i dq_j$$

Supponiamo che venga fatta variare soltanto la funzione orbitale con indice λ .

Si ha allora al I ordine nella variazione:

$$\delta N_\lambda = \int \delta u_\lambda^*(q_i) u_\lambda(q_i) dq_i + c.c.$$

$$\delta N_{\eta \neq \lambda} = 0.$$

ed anche, data la hermiticità di H,

$$\delta \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \int \delta u_\lambda^*(q_i) h_i u_\lambda(q_i) dq_i + c.c. + \sum_{\mu \neq \lambda} \int \delta u_\lambda^*(q_i) u_\lambda(q_i) g_{ij} u_\mu^*(q_j) u_\mu(q_j) dq_i dq_j + c.c.$$

Questo si ottiene perchè nella seconda sommatoria, visto che facciamo variare solo u_λ , gli unici termini che contribuiscono a $\delta \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ sono quelli con $\eta = \lambda$ oppure $\mu = \lambda$, e che ogni coppia è contata una e una sola volta.

Ad esempio per 4 elettroni le coppie sono 12, 13, 14, 23, 24, 34; se scelgo $\lambda=3$ viene un contributo solo da 13, 23 e 34, che corrisponde a una $\sum_{\mu \neq \lambda}$ (l'ordine in cui appaiono gli indici della coppia non ha importanza, essendo g un operatore simmetrico).

Pertanto, il principio variazionale

$$\delta \left(\langle \Phi | H | \Phi \rangle - \sum_{\eta} E_{\eta} N_{\eta} \right) = 0$$

assume la forma

$$\int \delta u_{\lambda}^{*}(q_i) h_i u_{\lambda}(q_i) dq_i + c.c. + \sum_{\mu \neq \lambda} \int \delta u_{\lambda}^{*}(q_i) u_{\lambda}(q_i) g_{ij} u_{\mu}^{*}(q_j) u_{\mu}(q_j) dq_i dq_j + c.c. - E_{\lambda} \int \delta u_{\lambda}^{*}(q_i) u_{\lambda}(q_i) dq_i + c.c. = 0$$

$$\int \delta u_{\lambda}^{*}(q_i) \left[h_i u_{\lambda}(q_i) + \sum_{\mu \neq \lambda} \int u_{\lambda}(q_i) g_{ij} u_{\mu}^{*}(q_j) u_{\mu}(q_j) dq_j - E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) \right] dq_i + c.c. = 0$$

Affinchè il principio variazionale sia soddisfatto, δu_{λ} deve essere considerata una variazione arbitraria, e quindi il termine tra le parentesi quadrate deve essere nullo (assieme al suo complesso coniugato!). Deve quindi essere verificata

$$\left[h_i u_{\lambda}(q_i) + \sum_{\mu \neq \lambda} \int u_{\lambda}(q_i) g_{ij} u_{\mu}^{*}(q_j) u_{\mu}(q_j) dq_j - E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) \right] = 0$$

Queste (per $\lambda=1, \dots, N$) sono le *equazioni di Hartree*. È utile scriverle mettendo gli operatori in forma esplicita:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] u_{\lambda}(q_i) + \sum_{\mu \neq \lambda} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_{\mu}^{*}(q_j) u_{\mu}(q_j) dq_j u_{\lambda}(q_i) - E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) = 0$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V_H(r_i) \right] u_{\lambda}(q_i) - E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) = 0$$

Osserviamo che ciascuna di esse è simile ad una equazione di Schrödinger, in cui al potenziale coulombiano si aggiunge il "potenziale di Hartree"

$$V_H(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu \neq \lambda} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_{\mu}^{*}(\mathbf{r}_j) u_{\mu}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j = \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \rho_{\lambda}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$$

dove si è posto

$$\rho_{\lambda}(\mathbf{r}_j) = \sum_{\mu \neq \lambda} u_{\mu}^{*}(\mathbf{r}_j) u_{\mu}(\mathbf{r}_j)$$

e si è considerato il fatto che nello stesso stato μ la parte di spin è normalizzata a 1.

Tale quantità è la densità di probabilità dovuta a tutti gli elettroni diversi da quello per cui stiamo scrivendo l'equazione. Il potenziale di Hartree V_H rappresenta il potenziale elettrostatico nel punto \mathbf{r}_i generato da una distribuzione spaziale di carica $-\rho_{\lambda}(\mathbf{r}_j)$.

Assumendo che la funzione d'onda sia fattorizzabile in un prodotto, abbiamo in pratica assunto che gli elettroni siano fra loro indipendenti da un punto di vista formale. Gli elettroni naturalmente non sono affatto indipendenti e interagiscono fra loro in modo intenso.

L'approssimazione fatta non è però così cattiva se si fa "rientrare" la repulsione coulombiana fra elettroni sotto forma di un campo medio V_H fra l'elettrone e il nucleo. V_H contiene dunque l'effetto combinato di repulsione dell'elettrone che stiamo considerando da parte di tutti gli altri elettroni. Questo effetto si somma all'attrazione coulombiana esercitata dal nucleo, e la scherma parzialmente. Dunque è circa *come se* gli elettroni fossero indipendenti, ma interagissero tra loro attraverso il potenziale $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V_H(r_i)$ anziché il solo $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$.

Nel metodo di Hartree si adotta una ulteriore approssimazione, che è quella di assumere che V_H sia un campo centrale, ossia dipenda dalla sola distanza r_i dell'elettrone dal nucleo. Ciò corrispondere ad effettuare una operazione di media sferica nella definizione di V_H .

Osserviamo infine che a causa della $\sum_{\mu \neq \lambda}$ il potenziale di Hartree è differente per ciascuna equazione che dobbiamo risolvere per trovare gli orbitali u_λ . Ne segue che tali orbitali di Hartree non sono mutuamente ortogonali.

Campo autoconsistente

$V_H(r)$ non è un "vero" potenziale, in quanto la sua definizione dipende dalla distribuzione di densità degli elettroni, che a sua volta dipende dalle funzioni orbitali soluzioni della nostra equazione. Il potenziale dunque non è noto a priori, ma è funzione della soluzione; questo tipo di equazione è nota come *equazione integro-differenziale*.

L'equazione può essere risolta in modo iterativo, dopo aver assunto una condizione iniziale per le funzioni orbitali. La procedura è la seguente:

1. calcolare la densità di carica (somma dei moduli quadri delle funzioni d'onda)
2. calcolare il potenziale di Hartree generato da questa densità (con metodi di elettrostatica)
3. risolvere l'equazione di Schrödinger ottenendo le nuove funzioni d'onda.

La densità elettronica è costruita popolando le funzioni d'onda in ordine di energia crescente (soddisfando al principio di Pauli) fino a che tutti gli elettroni sono stati sistemati.

In generale le funzioni d'onda ottenute alla fine della procedura sono diverse da quelle iniziali. Fortunatamente, un'iterazione della procedura (usando come funzioni iniziali quelle finali dell'iterazione precedente) porta ad una convergenza del risultato. È dunque possibile ripetere la procedura descritta finché tutte le quantità sono sostanzialmente identiche a quelle dell'iterazione precedente. Il $V_H(r)$ risultante è allora consistente con le funzioni d'onda, e per questo motivo questo viene chiamato *metodo del campo autoconsistente*.

Poiché le funzioni d'onda sono soluzione di un problema in un campo centrale, sappiamo a priori che saranno fattorizzate in parte angolare e radiale. La parte angolare è costituita dalle armoniche sferiche, identificate dai numeri quantici ℓ e m , mentre la parte radiale è caratterizzata dai numeri quantici n e ℓ . Ovviamente non c'è più la degenerazione dell'energia per diversi ℓ .

Il metodo di Hartree-Fock

Il metodo di Hartree, utilizza una funzione d'onda totale che non ha la proprietà di essere antisimmetrica per lo scambio di una coppia di elettroni. Poiché gli elettroni sono fermioni è evidente che è più corretto lavorare con una forma antisimmetrica, ossia con un determinante di Slater:

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\nu(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix}$$

dove si può richiedere che tutti gli spin-orbitali di singolo elettrone siano tra loro ortonormali:

$$N_{\mu\lambda} = \int u_\mu^*(q_i) u_\lambda(q_i) dq_i = \delta_{\mu\lambda}$$

La variante del metodo che utilizza funzioni di questo genere è quella comunemente usata, ed è nota come *metodo di Hartree-Fock*.

Si può ripercorrere con tale funzione d'onda a molti elettroni, tutto lo schema seguito per arrivare alle equazioni di Hartree. Le complicazioni sono puramente algebriche, legate alla funzione determinatale.

Osserviamo che la funzione d'onda determinatale di HF si può esprimere in termini della funzione d'onda di Hartree $\Phi_H(q_1, q_2, \dots, q_N)$, come

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\nu(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} = \sqrt{N!} A \Phi_H(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

dove A è l'operatore di antisimmetrizzazione

$$A = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P P$$

e P sono tutte le possibili permutazioni delle coordinate degli elettroni.

L'operatore A è Hermitiano ed è un operatore di proiezione ossia:

$$A^2 = A$$

(infatti una volta che la funzione d'onda è antisimmetrica se lo riapplico non cambia nulla).

Inoltre A commuta con i due pezzi di Hamiltoniana ad 1 e a 2 elettroni

$$H_1 = \sum_{i=1}^N h_i \quad \text{e} \quad H_2 = \sum_{\langle ij \rangle} g_{ij}$$

in quanto questi sono invarianti per permutazione delle coordinate degli elettroni.

Si può quindi dimostrare che:

$$\langle \Phi | H_{1,2} | \Phi \rangle = N! \langle \Phi_H | A H_{1,2} A | \Phi_H \rangle = N! \langle \Phi_H | H_{1,2} A^2 | \Phi_H \rangle =$$

$$N! \langle \Phi_H | H_{1,2} A | \Phi_H \rangle = N! \langle \Phi_H | H_{1,2} \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P P | \Phi_H \rangle = \langle \Phi_H | H_{1,2} \sum_P (-1)^P P | \Phi_H \rangle$$

Da questa proprietà si ottengono subito i prodotti scalari che ci interessano relativi agli operatori ad uno e due elettroni:

$$\langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle = \langle \Phi_H | \sum_i h_i | \Phi_H \rangle = \langle \Phi_H | \sum_i h_i \sum_P (-1)^P P | \Phi_H \rangle =$$

$$\langle u_{\eta_1}(q_1) \dots u_{\eta_N}(q_N) | \sum_i h_i \sum_P (-1)^P P | u_{\eta_1}(q_1) \dots u_{\eta_N}(q_N) \rangle =$$

$$\sum_i \int u_{\eta_i}^*(q_i) h_i u_{\eta_i}(q_i) dq_i = \sum_{\eta} \int u_{\eta}^*(q_i) h_i u_{\eta}(q_i) dq_i$$

dove $\eta = \alpha, \beta, \dots, \nu$

(solo la permutazione che non cambia niente mi contribuisce: infatti se scambio le coordinate degli elettroni mi rimangono fattori del tipo $\int u_{\eta}^*(q_{j \neq i}) u_{\eta'}(q_{j \neq i}) dq_j = 0$ per l'ortogonalità degli spin orbitali)

Per quanto riguarda il termine dell'Hamiltoniana a due elettroni

$$\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle = \langle \Phi_H | \sum_{\langle ij \rangle} g_{ij} \sum_P (-1)^P P | \Phi_H \rangle = \langle \Phi_H | \sum_{\langle ij \rangle} g_{ij} (1 - P_{ij}) | \Phi_H \rangle$$

dove P_{ij} è l'operatore che scambia le coordinate q_i e q_j degli elettroni. Nell'equazione precedente abbiamo utilizzato il fatto che, oltre la permutazione che non cambia niente solo permutazioni che coinvolgono lo scambio delle coordinate ij di due elettroni su cui agisce l'operatore a due elettroni g_{ij} danno contributo non nullo; si ha quindi:

$$\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle = \sum_{\langle \eta \mu \rangle} \int u_{\eta}^*(q_i) u_{\mu}^*(q_j) g_{ij} [u_{\eta}(q_i) u_{\mu}(q_j) - u_{\mu}(q_i) u_{\eta}(q_j)] dq_i dq_j$$

dove $\eta, \mu = \alpha, \beta, \dots, \nu$

Si procede quindi all'applicazione del principio variazionale. A rigore è necessario imporre non solo che tutte le u_{η} restino normalizzate a 1, ma anche che tutte le coppie $u_{\eta} u_{\mu}$ restino fra loro ortogonali. Quest'ultima condizione non era necessaria per il metodo di Hartree e per questo motivo non l'abbiamo menzionata prima. Questo genera una matrice di moltiplicatori di Lagrange $E_{\eta\mu}$ nell'equazione variazionale

$$\delta \left(\langle \Phi | H | \Phi \rangle - \sum_{\eta\mu} E_{\eta\mu} \langle u_{\mu} | u_{\eta} \rangle \right) = 0$$

$$\delta \langle \Phi | H | \Phi \rangle - \sum_{\eta\mu} E_{\eta\mu} \delta \langle u_{\mu} | u_{\eta} \rangle = 0$$

Tuttavia, si può far vedere che mediante una semplice trasformazione unitaria degli spin-orbitali si può sempre considerare una soluzione per cui la matrice dei moltiplicatori di Lagrange E è diagonale.

Supponiamo di aver già diagonalizzato la matrice dei moltiplicatori di Lagrange e otteniamo:

$$\delta \langle \Phi | H | \Phi \rangle - \sum_{\eta} E_{\eta} \delta \langle u_{\eta} | u_{\eta} \rangle = 0$$

Analogamente a quanto abbiamo fatto nel metodo di Hartree supponiamo che venga fatta variare soltanto la funzione orbitale con indice λ .

Si ha allora al I ordine:

$$\delta N_{\lambda} = \int \delta u_{\lambda}^{*}(q_i) u_{\lambda}(q_i) dq_i + c.c.$$

$$\delta N_{\eta \neq \lambda} = 0.$$

ed anche, data la hermiticità di H,

$$\begin{aligned} \delta \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \int \delta u_{\lambda}^{*}(q_i) h_i u_{\lambda}(q_i) dq_i + c.c. + \sum_{\mu \neq \lambda} \int \delta u_{\lambda}^{*}(q_i) u_{\mu}^{*}(q_j) g_{ij} u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) dq_i dq_j - \\ &\sum_{\mu \neq \lambda} \int \delta u_{\lambda}^{*}(q_i) u_{\mu}^{*}(q_j) g_{ij} u_{\mu}(q_i) u_{\lambda}(q_j) dq_i dq_j + c.c. = \\ &\int \delta u_{\lambda}^{*}(q_i) \left[h_i u_{\lambda}(q_i) + \sum_{\mu \neq \lambda} \int u_{\mu}^{*}(q_j) g_{ij} u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) dq_j - \sum_{\mu \neq \lambda} \int u_{\mu}^{*}(q_j) g_{ij} u_{\mu}(q_i) u_{\lambda}(q_j) dq_j \right] dq_i + c.c. \end{aligned}$$

L'equazione variazionale diventa:

$$\int \delta u_{\lambda}^{*}(q_i) \left[h_i u_{\lambda}(q_i) + \sum_{\mu \neq \lambda} \int u_{\mu}^{*}(q_j) g_{ij} u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) dq_j - \sum_{\mu \neq \lambda} \int u_{\mu}^{*}(q_j) g_{ij} u_{\mu}(q_i) u_{\lambda}(q_j) dq_j - E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) \right] dq_i + c.c. = 0$$

Poichè δu_{λ} deve essere considerata una variazione arbitraria, il termine tra le parentesi quadrate deve essere nullo (assieme al suo complesso coniugato!). Deve quindi essere verificata l'equazione:

$$h_i u_{\lambda}(q_i) + \sum_{\mu \neq \lambda} \int u_{\mu}^{*}(q_j) g_{ij} u_{\mu}(q_j) dq_j u_{\lambda}(q_i) - \sum_{\mu \neq \lambda} \int u_{\mu}^{*}(q_j) g_{ij} u_{\lambda}(q_j) dq_j u_{\mu}(q_i) - E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) = 0$$

Queste (per $\lambda=1, \dots, N$) sono le *equazioni di Hartree Fock*. Poiché quando $\mu=\lambda$ il secondo e il terzo termine si annullano possiamo estendere la sommatoria su μ a tutti gli N spin-orbitali occupati.

$$h_i u_{\lambda}(q_i) + \sum_{\mu} \int u_{\mu}^{*}(q_j) g_{ij} u_{\mu}(q_j) dq_j u_{\lambda}(q_i) - \sum_{\mu} \int u_{\mu}^{*}(q_j) g_{ij} u_{\lambda}(q_j) dq_j u_{\mu}(q_i) - E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) = 0$$

Riscriviamo tali equazioni con gli operatori in forma esplicita:

$$\begin{aligned} &\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] u_{\lambda}(q_i) + \sum_{\mu} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_{\mu}^{*}(q_j) u_{\mu}(q_j) dq_j u_{\lambda}(q_i) - \\ &\sum_{\mu} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_{\mu}^{*}(q_j) u_{\lambda}(q_j) dq_j u_{\mu}(q_i) - E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) = 0 \end{aligned}$$

Negli integrali si intende sempre inclusa anche la somma sugli spin. Poiché l'operatore

$g_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ dipende solo dalle coordinate spaziali l'ultimo integrale è nullo nel caso in cui gli spin

degli stati η e μ sono diversi. Infatti, pensiamo di fattorizzare le funzioni d'onda in una parte dipendente dalle sole coordinate e una parte di spin e notiamo che g_{ij} non modifica quest'ultima. La parte di spin dell'integrale è allora il prodotto scalare fra stati di spin diverso, che per l'ortonormalità delle funzioni di spin sono nulli.

Se esprimiamo gli spin-orbitali come prodotto di una funzione spaziale e una di spin:

$u_\lambda(q_i) = u_\lambda(\mathbf{r}_i) \chi_{m_s^\lambda}$, si ha allora:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] u_\lambda(\mathbf{r}_i) + \sum_{\mu} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_\mu^*(\mathbf{r}_j) u_\mu(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j u_\lambda(\mathbf{r}_i) - \sum_{\mu} \delta_{m_s^\lambda m_s^\mu} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_\mu^*(\mathbf{r}_j) u_\lambda(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j u_\mu(\mathbf{r}_i) - E_\lambda u_\lambda(\mathbf{r}_i) = 0$$

In tali equazione il termine:

$\sum_{\mu} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_\mu^*(\mathbf{r}_j) u_\mu(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j u_\lambda(\mathbf{r}_i)$ viene generalmente definito termine diretto, mentre

$\sum_{\mu} \delta_{m_s^\lambda m_s^\mu} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_\mu^*(\mathbf{r}_j) u_\lambda(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j u_\mu(\mathbf{r}_i)$ viene chiamato termine di scambio

Se definiamo

$$V_\mu^d(\mathbf{r}_i) = \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_\mu^*(\mathbf{r}_j) u_\mu(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$$

il potenziale di interazione colombiana che agisce sull'elettrone i-esimo dovuta all'elettrone j nello stato μ

e $V_\mu^{ex}(q_i)$ il μ -esimo potenziale di scambio il cui operatore agisce nel seguente modo:

$$V_\mu^{ex}(q_i) f(q_i) = \left[\int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_\mu^*(q_j) f(q_j) dq_j \right] u_\mu(q_i)$$

possiamo riscrivere le equazioni di HF in forma più compatta:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{\mu} V_\mu^d(\mathbf{r}_i) - \sum_{\mu} V_\mu^{ex}(q_i) \right] u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V^d(\mathbf{r}_i) - V^{ex}(q_i) \right] u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo definito:

$$V^d(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\mathbf{r}_i)$$

$$V^{ex}(q_i) = \sum_{\mu} V_{\mu}^{ex}(q_i)$$

Osserviamo attentamente le differenze rispetto alle equazioni di Hartree:

1. la \sum_{μ} comprende anche il caso $\mu=\lambda$: Ciò significa che per un dato stato dell'atomo o dello ione (nello stato fondamentale) tutti gli elettroni si muovono nello stesso potenziale di Hartree-Fock. Inoltre per un dato potenziale due spin orbitali corrispondenti a due differenti energie individuali $E_{\lambda} \neq E_{\lambda'}$ sono tra loro ortogonali.
2. per gli elettroni μ con lo spin identico a quello di λ c'è un termine in più, detto *termine di scambio*

Oltre al termine cinetico e a quello di attrazione con il nucleo vediamo che l'Hamiltoniana individuale di HF contiene un termine di potenziale diretto e quello di potenziale di scambio. Osserviamo ancora che nella definizione di tali potenziali la sommatoria si estende a tutti i valori di μ . Tuttavia i termini diretto e di scambio si compensano quando $\mu=\lambda$. Per capire il significato fisico dei due potenziali è utile eliminare tale componente da tutti e due. Si vede allora che il potenziale diretto rappresenta il potenziale medio dovuto alla presenza degli (N-1) altri elettroni e il termine non locale di scambio tiene in conto gli effetti di scambio tra lo stato u_{λ} e gli altri (N-1) stati occupati dagli elettroni.

Significato delle equazioni di Hartree-Fock:

$$h_{HF} u_{\lambda}(q_i) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V^d(\mathbf{r}_i) - V^{ex}(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i)$$

Abbiamo tre termini nell'hamiltoniana:

$$1) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \text{ banale: energia cinetica e interazione con il nucleo}$$

$$2) \sum_{\mu} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) u_{\mu}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j = \sum_{\mu} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \rho_{\mu}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$$

$\rho_{\mu}(\mathbf{r}_j)$ è la densità di carica dell'elettrone che sta nello stato μ : tale termine rappresenta l'interazione coulombiana di tutti gli elettroni sull'elettrone che sta in \mathbf{r}_i , compreso egli stesso.

3) Esaminiamo il termine di scambio:

$$-\sum_{\mu} \delta_{m_s^{\lambda} m_s^{\mu}} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) u_{\lambda}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j u_{\mu}(\mathbf{r}_i)$$

notiamo che l'orbitale λ non contiene la variabile r_i ma r_j : a differenza del termine diretto non ha quindi la forma $V(q_i)u_{\lambda}(q_i)$, dove $V(q_i)$ contiene l'integrazione sulla variabile j .
Ha piuttosto una forma del tipo

$$\int V^{ex}(q_i, q_j) u_{\lambda}(q_j) dq_j$$

che caratterizza una *interazione non locale*.

Per cercare di comprendere questo termine, definiamo la seguente "densità di scambio":

$$\rho^{ex}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{\mu} \delta_{m_s^{\lambda} m_s^{\mu}} \frac{u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) u_{\mu}(\mathbf{r}_i) u_{\lambda}(\mathbf{r}_j)}{u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) u_{\lambda}(\mathbf{r}_i)}$$

Con questa definizione, il termine di scambio si può riscrivere

$$-\int \sum_{\mu} \delta_{m_s^{\lambda} m_s^{\mu}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) u_{\lambda}(\mathbf{r}_j) u_{\mu}(\mathbf{r}_i) \frac{u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) u_{\lambda}(\mathbf{r}_i)}{u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) u_{\lambda}(\mathbf{r}_i)} d\mathbf{r}_j = -\int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \rho^{ex}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j u_{\lambda}(\mathbf{r}_i) = V^{ex}(\mathbf{r}_i) u_{\lambda}(\mathbf{r}_i)$$

Lo scopo di questa definizione un po' artificiosa è stato quello di riuscire a scrivere formalmente il termine di scambio come il prodotto di un "potenziale efficace" per $u_{\lambda}(\mathbf{r}_i)$, risultante da interazioni elettrostatiche con una distribuzione spaziale di densità di carica, esattamente come abbiamo fatto per il termine diretto o di Hartree.

La densità di scambio ha le seguenti proprietà:

1. il termine nella sommatoria con $\mu=\lambda$ vale:

$$\delta_{m_s^{\lambda} m_s^{\lambda}} u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_j) u_{\lambda}(\mathbf{r}_j) \frac{u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) u_{\lambda}(\mathbf{r}_i)}{u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) u_{\lambda}(\mathbf{r}_i)} = u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_j) u_{\lambda}(\mathbf{r}_j) = \rho^d_{\lambda}(\mathbf{r}_j)$$

ossia la densità di carica dell'elettrone λ .

Vediamo dunque che, nell'equazione di Hartree-Fock per l'elettrone λ , il termine diretto con somma estesa a tutti i μ , include le interazioni efficaci con tutti gli elettroni, incluso λ . Il termine di scambio toglie l'interazione dell'elettrone che stiamo considerando con se stesso. Questo termine elimina il contributo in più che era presente nel termine diretto (interazione dell'elettrone λ con se stesso). Nelle equazioni di HF non c'è quindi il problema di self-energia.

2. vi contribuiscono solo gli elettroni con lo stesso spin di quello che stiamo considerando
3. rappresenta una quantità di carica totale pari a 1. Infatti

$$\int \rho^{ex}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j = \sum_{\mu} \delta_{m_s^{\lambda} m_s^{\mu}} \frac{u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) u_{\mu}(\mathbf{r}_i)}{u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) u_{\lambda}(\mathbf{r}_i)} \int u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) u_{\lambda}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j$$

da cui si vede che i termini con $\mu \neq \lambda$ danno contributo nullo, mentre quello con $\mu = \lambda$ dà un contributo pari a uno. Questa carica è dunque *quella dell'elettrone che sto considerando*, ma distribuita in qualche modo nello spazio.

4. esaminiamo cosa succede quando i punti i e j tendono a coincidere. In questo limite la carica di scambio tende a

$$\rho^{\text{ex}}_{\lambda}(\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i) = \sum_{\mu} \delta_{m_s^{\lambda} m_s^{\mu}} \frac{u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) u_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) u_{\mu}(\mathbf{r}_i) u_{\lambda}(\mathbf{r}_i)}{u_{\lambda}^*(\mathbf{r}_i) u_{\lambda}(\mathbf{r}_i)} = \sum_{\mu} \delta_{m_s^{\lambda} m_s^{\mu}} u_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) u_{\mu}(\mathbf{r}_i)$$

ossia alla densità totale nel punto \mathbf{r}_i (posizione dell'elettrone nell'orbitale λ di cui sto analizzando la eq. di HF) di tutti gli elettroni con lo stesso spin dell'elettrone λ .

Questo significa che la densità di carica totale (diretta più scambio) corrispondente a tutti gli elettroni con lo stesso spin dell'elettrone λ si annulla nel punto \mathbf{r}_i

Riassumendo:

L'energia potenziale del campo in cui si muove l'elettrone, quale data dall'equazione di HF, è quindi prodotta:

- dai nuclei,
- da tutti gli elettroni che hanno un valore dello spin opposto a quello dell'elettrone che stiamo considerando, così come si ricava dalle loro funzioni d'onda;
- da una distribuzione di carica di elettroni dello stesso spin di quello che stiamo considerando uguale alla loro carica totale meno la densità di carica di scambio. Tale densità di carica di scambio toglie il contributo dell'elettrone che stiamo considerando. In altre parole questa distribuzione di carica di elettroni dello stesso spin include tutti gli elettroni hanno questo spin ad eccezione di quello la cui funzione d'onda stiamo considerando. Osserviamo inoltre che la densità di carica totale (diretta+scambio) con lo stesso spin dell'elettrone λ è nulla nel punto in cui si trova λ , perché in quel punto il termine di scambio compensa esattamente il termine diretto come indicato dall'ultima proprietà sopra. Quindi è come se il nostro elettrone trascinasse con sé una buca, detta *buca di Fermi*, che tiene lontani gli altri elettroni con lo stesso spin. Si tratta ovviamente di un effetto dovuto al principio di esclusione.

Si ha quindi che il termine diretto rappresenta l'interazione coulombiana media degli elettroni anche presente nel metodo di Hartree mentre quello di scambio è un termine correttivo che abbassa l'energia media di interazione tra gli elettroni a causa della correlazione di spin che tende a tenere gli elettroni con lo stesso spin lontani..

Lo stesso effetto lo avevamo visto nel caso dell'atomo di Elio per gli stati di tripletto:

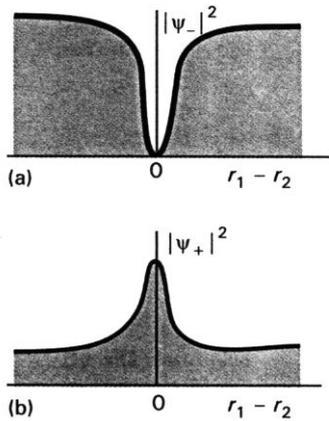


Figura 7.10 (a) La formazione di una lacuna di Fermi per effetto della correlazione degli spin; (b) la formazione di una gobba di Fermi quando gli spin sono appaiati.

Teorema di Koopmans

Le equazioni di Hartree-Fock:

$$h_{HF}u_{\lambda}(q_i) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{r_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V^d(r_i) - V^{ex}(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i)$$

assomigliano molto ad una equazione di Schroedinger ma non lo sono perché il potenziale dipende dalle autofunzioni stesse.

Esse si risolvono con il metodo autoconsistente che abbiamo presentato nel caso delle equazioni di Hartree.

Immaginiamo di aver risolto le equazioni e di aver ricavato gli autostati $u_{\lambda}(q_i)$. Ci chiediamo quale è il significato degli E_{λ} che si ottengono.

Moltiplichiamo la precedente equazione per $u_{\lambda}(q_i)$ e integriamo su dq_i

$$\langle u_{\lambda}(q_i) | h_{HF} u_{\lambda}(q_i) \rangle = \langle u_{\lambda}(q_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{r_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V^d(r_i) - V^{ex}(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) \rangle = E_{\lambda}$$

Se definiamo:

$$I_{\lambda} = \int u_{\lambda}^*(q_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{r_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] u_{\lambda}(q_i) dq_i$$

$$J_{\lambda\mu} = + \int u_{\lambda}^*(q_i) V_{\mu}^d(r_i) u_{\lambda}(q_i) dq_i = \int u_{\lambda}^*(q_i) u_{\mu}^*(q_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) dq_i dq_j$$

$$K_{\lambda\mu} = \int u_{\lambda}^*(q_i) V_{\mu}^{ex}(q_i) u_{\lambda}(q_i) dq_i = \int u_{\lambda}^*(q_i) u_{\mu}^*(q_j) \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} u_{\mu}(q_i) u_{\lambda}(q_j) dq_i dq_j$$

otteniamo che:

$$E_\lambda = I_\lambda + \sum_\mu [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]$$

Se sommiamo su tutti i λ otteniamo

$$\sum_\lambda E_\lambda = \sum_\lambda I_\lambda + \sum_\lambda \sum_\mu [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]$$

Anche se formalmente le E_λ rappresentano delle energie di singolo elettrone, la loro somma non dà l'energia totale. Infatti calcoliamo il valor medio dell'energia:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi | H_1 + H_2 | \Phi \rangle = \sum_\eta \int u_\eta^*(q_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{r_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] u_\eta(q_i) dq_i + \\ \sum_{\langle \eta\mu \rangle} \int u_\eta^*(q_i) u_\mu^*(q_j) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} [u_\eta(q_i) u_\mu(q_j) - u_\mu(q_i) u_\eta(q_j)] dq_i dq_j \end{aligned}$$

e osserviamo che la sommatoria $\langle \eta\mu \rangle$ significa su tutte le coppie ($\frac{1}{2} N(N-1)$ termini). Tale

sommatoria è equivalente a $\frac{1}{2} \sum_\eta \sum_{\mu \neq \eta}$.

Con questa sostituzione otteniamo che:

$$E(\Phi) = \sum_\eta I_\eta + \frac{1}{2} \sum_\eta \sum_{\mu \neq \eta} [J_{\eta\mu} - K_{\eta\mu}] = \sum_\eta I_\eta + \frac{1}{2} \sum_\eta \sum_\mu [J_{\eta\mu} - K_{\eta\mu}]$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo rimosso il termine $\mu=\lambda$ in quanto in tal caso, come già detto J e K si compensano.

Vediamo allora che

$$E(\Phi) = \sum_\eta I_\eta + \frac{1}{2} \sum_\eta \sum_\mu [J_{\eta\mu} - K_{\eta\mu}] = \sum_\lambda I_\lambda + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] \neq \sum_\lambda E_\lambda = \sum_\lambda \sum_\mu [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]$$

Come si vede bene dalle formule precedenti, la differenza sta nel fatto che se sommiamo le energie E_λ contiamo due volte l'interazione mutua tra gli elettroni.

È facile comprendere questa differenza: nell'energia dell'orbitale E_λ compare il contributo di interazione con qualsiasi altro orbitale, ad esempio u_μ . Questo stesso contributo compare ovviamente identico anche nell'energia E_μ . Quando sommiamo le energie degli orbitali, dunque, contiamo incorrettamente *due volte* questa energia di interazione, che invece contribuisce una volta sola all'energia totale. In altre parole, questa discrepanza riflette il fatto che nel modello HF, anche se gli elettroni sono descritti da funzioni d'onda individuali, esse non sono del tutto indipendenti, poiché l'Hamiltoniana di Hartree Fock di cui sono soluzioni le accoppia tramite i termini coulombiani e di scambio.

Ma se l'autovalore di un orbitale occupato non rappresenta esattamente il contributo di quell'elettrone all'energia totale del sistema, in che senso possiamo continuare ad interpretarlo come l'energia di quell'orbitale? Possiamo rispondere a questa domanda come segue.

Immaginiamo ora che un elettrone sia rimosso dallo stato λ di un sistema di N elettroni. Se assumiamo che i restanti N-1 elettroni non rilassino, cioè che i loro spin orbitali siano gli stessi di quelli del sistema a N elettroni con $\mu \neq \lambda$, vediamo che:

$$E^N = \sum_{\eta} I_{\eta} + \frac{1}{2} \sum_{\eta} \sum_{\mu} [J_{\eta\mu} - K_{\eta\mu}]$$

$$E^{N-1} = \sum_{\eta \neq \lambda} I_{\eta} + \frac{1}{2} \sum_{\eta \neq \lambda} \sum_{\mu \neq \lambda} [J_{\eta\mu} - K_{\eta\mu}]$$

$$E^N = E^{N-1} + I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\eta} [J_{\eta\lambda} - K_{\eta\lambda}] + \frac{1}{2} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] = E^{N-1} + I_{\lambda} + \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]$$

$$E^N - E^{N-1} = I_{\lambda} + \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] = E_{\lambda}$$

Proprietà del potenziale di H.F e degli spin orbitali

Se consideriamo le equazioni di HF, possiamo osservare che per un dato stato dell'atomo o dello ione (nello stato fondamentale) tutti gli elettroni si muovono nello stesso potenziale di Hartree-Fock. Ciò comporta che per un dato potenziale due spin orbitali corrispondenti a due differenti energie individuali $E_{\lambda} \neq E_{\lambda'}$ sono tra loro ortogonali.

Si può inoltre dimostrare che per atomi o ioni con tutte subshell chiuse il potenziale di Hartree Fock

$$V_{\text{HF}} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V^d + V^{\text{ex}} \text{ è sfericamente simmetrico. Per tali atomi l'approssimazione a campo}$$

centrale è quindi esatta nei limiti del metodo di Hartree-Fock.

Per atomi o ioni aventi subshell incomplete il potenziale V_{HF} non è a simmetria sferica. Tuttavia in molti casi la deviazione dalla simmetria sferica è piccola soprattutto per lo stato fondamentale perché deriva solo dal contributo di una singola subshell non completamente piena. Un potenziale di HF approssimato a simmetria centrale si può ottenere mediando sugli spin e sugli angoli.

1.3 Correzioni al campo centrale

L'Hamiltoniana centrale

$$H_c = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_i)$$

rappresenta una buona approssimazione di partenza. Possiamo però migliorarla considerando perturbativamente i termini che abbiamo trascurato.

Tale procedura è valida se la separazione in energia tra diverse configurazioni elettroniche è molto maggiore dei contributi energetici che derivano da tali termini.

Le correzioni che dobbiamo considerare sono principalmente di due tipi:

- H_1 : la parte non centrale dell'interazione coulombiana e-e $\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$
- H_2 : i termini spin-orbita $\sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$

$$\text{Con } \xi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{\mathbf{r}_i} \frac{dV}{dr_i}$$

L'Hamiltoniana totale sarà quindi:

$$H = H_c + H_1 + H_2$$

All'ordine 0 le autofunzioni sono le ψ_c soluzioni del problema centrale. In tale base la H_c è diagonale. Per calcolare le correzioni al primo ordine dobbiamo diagonalizzare le perturbazioni nei sottospazi degeneri di H_c . Osserviamo infatti che i livelli energetici di H_c sono degeneri in quanto alla stessa configurazione corrisponde la stessa energia indipendentemente dai valori di m e m_s dei singoli spin-orbitali coinvolti.

A seconda di quale delle due Hamiltoniane di perturbazione prevale si hanno differenti accoppiamenti: accoppiamento L-S o j-j.

1.3.1 Accoppiamento L-S

Il caso più frequente, valido per tutti gli atomi tranne i più pesanti (ricordiamo che il coefficiente dei termini spin-orbita va come Z^4 mentre il termine elettrostatico non centrale va come Z) è:

$$H_1 \gg H_2$$

In tal caso si parla di accoppiamento L-S.

Il primo step è quindi quello di diagonalizzare nel sottospazio degenere l'Hamiltoniana H_1 .

Osserviamo che H_1 commuta con gli operatori $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i$ e $\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i$ totali in quanto tale

Hamiltoniana non dipende dallo spin.

Pertanto, nel sottospazio degenere di H_c (definito dalla configurazione elettronica),

$H_c + H_1$ è diagonale nella base di autofunzioni ψ_{L,S,M_L,M_S} .

Per effetto di H_1 la degenerazione si rimuove parzialmente. I livelli di energia saranno caratterizzati dal valore di L e di S e saranno degeneri in M_L e M_S . Pertanto ciascun livello energetico avrà ancora una degenerazione $(2L+1)(2S+1)$. I livelli energetici corrispondenti a definiti valori di L e S sono chiamati termini e vengono indicati come $^{(2S+1)}L$, con le lettere maiuscole S, P, D, F... a indicare i valori di $L=0, 1, 2, 3..$

Possibili valori di L e S

Osserviamo che, data una configurazione elettronica, non tutti i valori di L e S che deriverebbero in base alle regole di addizione dei momenti angolari applicate separatamente a L e S , sono possibili. Infatti deve essere soddisfatto il principio di Pauli secondo cui gli elettroni non possono stare in stati di singolo elettrone con gli stessi numeri quantici.

Questa proprietà l'abbiamo incontrata già in passato. Nel caso dell'elio se i due elettroni sono nell'orbitale spaziale $1s$ abbiamo visto che devono stare in uno stato di singoletto $S=0$.

Più in generale si ha che quando una subshell è completa necessariamente $L=0$ e $S=0$. Infatti in tal caso tutti gli stati con differente valore di m e m_s sono occupati.

Questa proprietà delle subshell complete fa sì che il valore di L e di S si determina addizionando i momenti angolari orbitali ℓ_i e di spin solo degli elettroni nelle subshell incomplete.

Per determinare i possibili valori di L e S dobbiamo distinguere due casi:

- elettroni non equivalenti : elettroni che non appartengono alla stessa subshell
- elettroni equivalenti: elettroni che appartengono alla stessa subshell

Nel primo caso poiché è già differente il numero quantico relativo a n_i o ℓ_i i momenti angolari si sommano con le normali regole di addizione applicate separatamente a L e S .

Nel secondo, non tutti i possibili valori di L e S che si ottengono addizionando i singoli valori dei momenti angolari e di spin sono possibili. I possibili valori si ottengono stando attenti che nella combinazione dei momenti non si considerino elettroni che stanno nello stesso spin-orbitale.

(Ad esempio, come già detto, nel caso di subshell piene si può avere solo $L=0$ e $S=0$. Nella discussione sull'atomo di elio abbiamo visto che, quando i 2 elettroni sono nello stato 1s lo stato di tripletto $S=1$ non c'è.)

I possibili valori di L e S corrispondenti a k elettroni equivalenti nelle varie subshell $n\ell$ ($\ell=0,1,2$) sono riportati nella tabella seguente.

Table 7.7 The possible terms for electron configurations $(nl)^k$, with $l = 0, 1, 2$

Configuration				
ns		2S		
ns^2	1S			
np	np^5	2P		
np^2	np^4	$^1S, ^1D$	3P	4S
np^3	np^6	1S	$^2P, ^2D$	
nd	nd^9	2D		
nd^2	nd^8	$^1S, ^1D, ^1G$	$^3P, ^3F$	
nd^3	nd^7	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$		$^4P, ^4F$
nd^4	nd^6	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I$	$^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H$	5D
		$2 \quad 2 \quad 2$	$4 \quad 2$	
nd^5		$^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I$		$^4P, ^4D, ^4F, ^4G$
		$3 \quad 2 \quad 2$		6S
nd^{10}	1S			

In presenza di elettroni equivalenti e non, si determinano i valori di L e S degli elettroni equivalenti e poi si sommano in base alle regole di addizione dei momenti angolari con quelle degli elettroni non equivalenti.

Regola di Hund e ordine in energia dei diversi stati

A partire da una certa configurazione, una volta determinati i possibili termini ^{2S+1}L , lo stato fondamentale è quello cui corrisponde il maggiore valore di S . Se esistono più stati con tale S quello a energia più bassa sarà quello con il maggiore valore di L (regole di Hund). Tale regola vale anche per configurazioni che contengono elettroni equivalenti.

Ad esempio consideriamo due elettroni equivalenti d , cioè una configurazione di shell incompleta: nd^2 ,

i possibili termini spettroscopici sono:

$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$

quello a energia più bassa sarà lo stato 3F

Correzione dovuta a H_2

Una volta determinati L e S i valori di energia dei differenti stati con diversi valori di M_L e M_S saranno degeneri nell'ambito dell'Hamiltoniana $H_c + H_1$.

Per calcolare l'ulteriore correzione dovuta a H_2 partiamo dall'espressione

$$H_2 = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$$

Per ottenere la struttura fine dei livelli energetici dovuta all'interazione spin orbita dobbiamo diagonalizzare H_2 nel sottospazio degenero di $H_c + H_1$ ossia delle autofunzioni $|\gamma L S M_L M_S\rangle$ con L e S fisso e M_L e M_S variabili.

Si può far vedere che per fissati valori di L e S (momento angolare e di spin totali), per il teorema di Wigner Eckart

$$\left\langle \gamma L S M_L M_S \left| \sum_i \xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \right| \gamma L S M_L' M_S' \right\rangle = A(\gamma L S) \langle \gamma L S M_L M_S | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \gamma L S M_L' M_S' \rangle$$

Di conseguenza diagonalizzare H_2 nel suddetto sottospazio equivale a diagonalizzare l'operatore

$$H_{SO} = A(\gamma L S) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

Osserviamo che tale operatore commuta con L^2 ma non commuta con L_z e S_z .

Introduciamo l'operatore momento angolare totale $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ da cui ricaviamo

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2]$$

Si vede allora che $H_{SO} = \frac{1}{2} A(\gamma L S) [\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2]$ è diagonale nel sottospazio degenero se utilizzo come autofunzioni le autofunzioni di

$$L^2, S^2, J^2, J_z$$

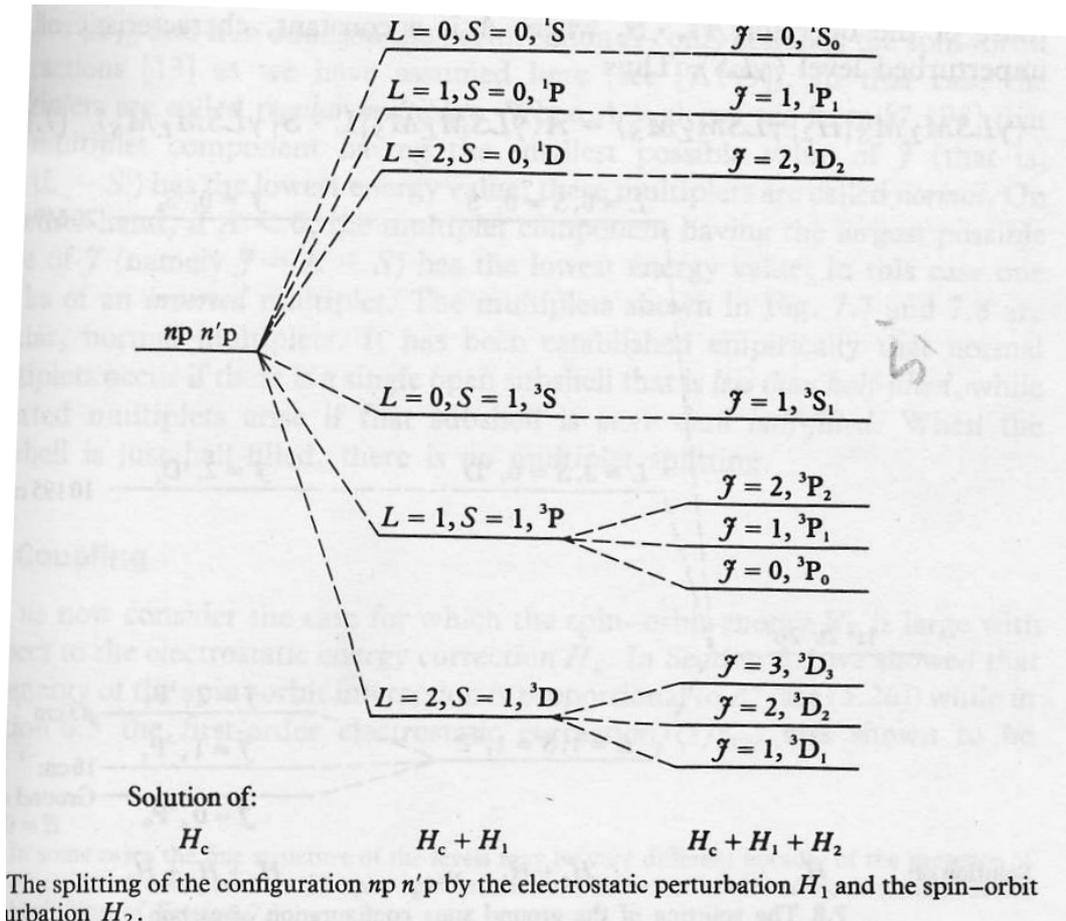
dove, fissati L e S , J assumerà i valori $|L-S| \leq J \leq L+S$.

Le energie di tali stati al variare di J sono degeneri per effetto di $H_c + H_1$ ma si separano per effetto della correzione spin-orbita H_2 .

La correzione all'ordine più basso dovuta a H_2 è:

$$\langle \gamma L S J M_J | H_2 | \gamma L S J M_J \rangle = \frac{1}{2} A(\gamma L S) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

di modo tale che il livello imperturbato $(\gamma L S)$ si separa in un multipletto di $2S+1$ livelli (se $L \geq S$) o $2L+1$ livelli (se $S \geq L$) a seconda del valore di J .



Multipletti regolari

Si può inoltre osservare che poichè la costante A non dipende da J, la separazione tra i livelli del multipletto è regolare. Si ha infatti che:

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

Cioè la separazione tra ciascuna coppia di livelli del multipletto è proporzionale al valore più grande, nella coppia, di J.

Questo risultato è noto come regola dell'intervallo di Landè. E' ben soddisfatta se l'atomo è ben descritto dall'accoppiamento L-S ($H_2 \ll H_1$) e se H_2 contiene effettivamente solo termini spin-orbita (sono trascurabili interazioni di altro tipo spin-spin etc.). In tal caso i multipletti sono detti **regolari**.

Osserviamo che l'ordine energetico dei livelli nel multipletto al variare di J dipende dal segno di A:

- **A > 0: multipletti regolari normali**

il livello con il più piccolo valore di J ($|L-S|$) è quello con energia più bassa, gli altri seguono in ordine crescente di energia e di J

$$\text{--- } J_{\max}$$

$$\text{--- } J_{\min}$$

- **A < 0: multipletti regolari invertiti**

il livello con il più grande valore di J ($L+S$) è quello con energia più bassa, gli altri seguono in

ordine crescente di energia e decrescente di J

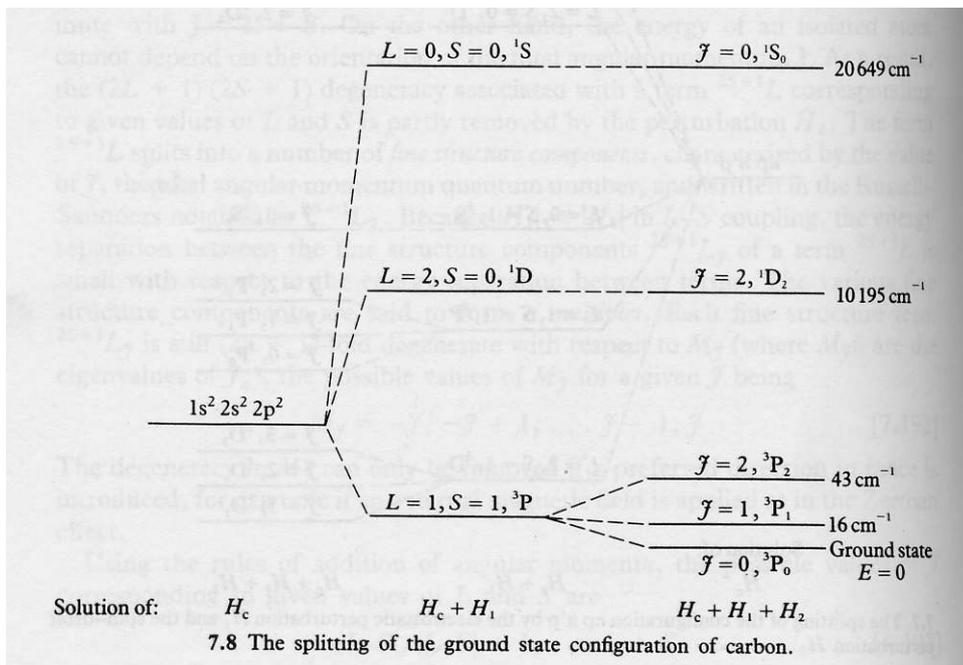
— J_{min}

—

— J_{max}

Si è stabilito empiricamente che, nel caso ci sia una singola subshell parzialmente piena:

- i multipletti normali sono presenti se la subshell è meno che mezza piena,
- i multipletti invertiti si hanno se la subshell è più che mezza piena.
- Quando la subshell è esattamente mezza piena non si ha splitting in J.



1.3.2 Accoppiamento j-j

L'interazione spin-orbita cresce come Z^4 mentre H_1 come Z (vedi il caso dell'Elio).
Ci aspettiamo che per atomi molto pesanti si possa verificare che:

$$H_2 \gg H_1$$

Vediamo quindi come trattare questo caso.

Consideriamo prima l'effetto sui livelli energetici dell'Hamiltoniana centrale dell'interazione spin-orbita

$$H_2 = \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$$

Come abbiamo detto i livelli energetici dell'Hamiltoniana centrale sono

sono degeneri a parità di configurazione elettronica. Infatti $E = \sum_{i=1}^n E_{n_i \ell_i}$ e le energie di singolo elettrone sono degeneri rispetto ai valori di m_ℓ e m_s

Il termine spin orbita, separabile, ha l'effetto di rimuovere parzialmente la degenerazione di livelli energetici di singolo elettrone, separando ciascun livello con $\ell \neq 0$ in due componenti $E_{n\ell j}$ diverse a seconda del valore di $j = \ell + 1/2$ o $j = \ell - 1/2$. Le corrispondenti autofunzioni individuali sono spin-orbitali $u_{n\ell j m_j}$ dove $m_j = -j, \dots, j$. Ciascun livello di energia individuale ha pertanto una degenerazione pari a $(2j+1)$.

Le energie totali del sistema a N elettroni saranno, in questa approssimazione date da

$$E = \sum_{i=1}^n E_{n_i \ell_i j_i}$$

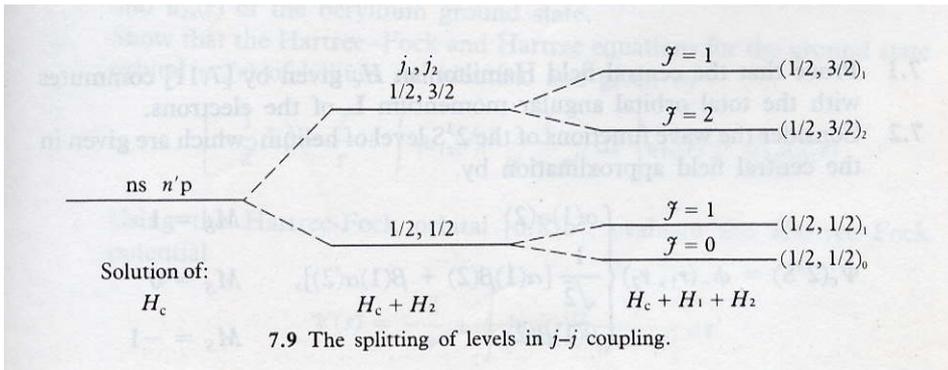
E i corrispondenti autostati saranno determinante di Slater degli spin orbitali di singolo elettrone $u_{n\ell j m_j}$

- Per effetto di H_2 ciascuna configurazione di H_c si separa in diverse configurazioni di $H_c + H_2$ caratterizzate di numeri quantici $n_i \ell_i j_i$ degli elettroni.

Il secondo step del calcolo perturbativo consiste nel considerare l'effetto della correzione elettrostatica H_1

- Ciascuna livello degenera corrispondente a una data configurazione di $H_c + H_2$ si separerà, per effetto di H_1 , in un multipletto i cui livelli saranno caratterizzati dal valore del momento angolare totale J .

Naturalmente ciascuno di questi livelli sarà ancora degenero per i diversi valori di M_J (deg. $2J+1$). Un esempio è mostrato nella figura seguente:



Osserviamo infine che per il principio di Pauli non tutti i valori di J saranno possibili. Il procedimento che si usa è simile a quello che abbiamo utilizzato per determinare i valori di L nell'accoppiamento L-S.

- Nel caso di elettroni non equivalenti, i valori di J si ottengono in base alle regole di addizione dei momenti angolari.
- Nel caso di elettroni equivalenti bisogna invece eliminare quei valori che derivano da prodotti di spin-orbitali di singolo elettrone in cui due o più elettroni sono nello stesso stato.

Un esempio di possibili valori di J per alcune configurazioni con elettroni equivalenti è riportato nella seguente tabella.

Table 7.8 The possible terms for configurations $(j)^k$, with $j = 1/2, 3/2, 5/2$

Configuration	J
$(1/2)^1$	1/2
$(1/2)^2$	0
$(3/2)^1$	3/2
$(3/2)^2$	0, 2
$(5/2)^1$	5/2
$(5/2)^2$	0, 2, 4
$(5/2)^3$	3/2, 5/2, 9/2

Nell'accoppiamento j-j i termini spettrali devono quindi specificare i valori $n_i l_i j_i$ dei vari elettroni e il valore di J.

Ad esempio lo stato fondamentale del Pb che ha due elettroni nella shell $n=6 \ell=1$ con $j_1=1/2$ e $j_2=3/2$ $J=2$ si indica con:

$$6p^2(1/2,3/2)^2$$

1.4 Interazione degli atomi con campi elettromagnetici

1.4.1 Atomi in campo magnetico statico

Vediamo come si modificano i livelli energetici in presenza di un campo magnetico uniforme. Consideriamo un atomo in accoppiamento L-S, situazione che, come abbiamo detto, si ha più frequentemente.

L'Hamiltoniana di interazione con il campo magnetico esterno è

$$H_B = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

$$\text{Poiché } \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}),$$

$$H_B = \frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}$$

Il campo magnetico individua una direzione privilegiata nello spazio che conviene prendere come asse z. Risulta quindi:

$$H_B = \frac{\mu_B}{\hbar}(L_z + 2S_z)B_z$$

$$\text{dove } L_z = \sum_{i=1}^N L_{z_i} \text{ e } S_z = \sum_{i=1}^N S_{z_i}$$

In presenza di campo magnetico tale termine deve essere aggiunto all'Hamiltoniana dell'atomo a molti elettroni.

Per determinare l'effetto del campo magnetico sui livelli energetici, poiché H_B non commuta con il termine di Hamiltoniana di interazione spin-orbita dobbiamo innanzitutto confrontare tali termini.

Abbiamo due casi:

- Campo forte: $H_B \gg H_{SO}$
- Campo debole: $H_B \ll H_{SO}$

Campo forte:

Se il campo magnetico è forte dobbiamo considerare il suo effetto prima dello spin orbita.

Poiché $[H_B, L^2] = 0$; $[H_B, L_z] = 0$; $[H_B, S_z] = 0$, le autofunzioni da utilizzare saranno quelle caratterizzate dai numeri quantici $n_i \ell_i s_i L S M_L M_S$.

L'effetto del campo magnetico sarà di separare l'energie dei livelli degeneri in base al valore di M_L e M_S

$$E_B = \mu_B B (M_L + 2M_S).$$

Se ora vogliamo tenere conto dell'interazione spin-orbita, all'ordine più basso otteniamo:

$$\Delta E_{SO} = \langle n_i \ell_i s_i L S M_L M_S | H_{SO} | n_i \ell_i s_i L S M_L M_S \rangle = \\ \langle n_i \ell_i s_i L S M_L M_S | \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} | n_i \ell_i s_i L S M_L M_S \rangle = \lambda M_L M_S$$

dove $\lambda = \hbar^2 A$

Campo debole:

In tal caso dobbiamo prima tenere conto dell'Hamiltoniana spin orbita H_2 e poi di quella dovuta al campo magnetico.

Per effetto di H_2 dobbiamo considerare gli autostati $(2S+1)L_{J, M_J}$ e i livelli energetici caratterizzati dai valori dei numeri quantici LSJ

L'effetto del campo magnetico all'ordine più basso consiste nel calcolare l'elemento di matrice

$$\Delta E_B = \langle LSJM_J | H_B | LSJM_J \rangle = \langle LSJM_J | \frac{\mu_B B}{\hbar} (L_z + 2S_z) | LSJM_J \rangle$$

Tale quantità può essere anche espressa come:

$$\frac{\mu_B B}{\hbar} (L_z + 2S_z) = \frac{\mu_B B}{\hbar} (J_z + S_z)$$

e quindi:

$$\Delta E_B = \langle LSJM_J | H_B | LSJM_J \rangle = \mu_B B M_J + \langle LSJM_J | \frac{\mu_B B}{\hbar} S_z | LSJM_J \rangle$$

Per calcolare $\langle LSJM_J | \frac{\mu_B B}{\hbar} S_z | LSJM_J \rangle$ osserviamo poi che S_z è la componente z dell'operatore vettoriale \mathbf{S} .

(Un operatore vettoriale \mathbf{V} è un operatore le cui componenti si trasformano per rotazioni degli assi \mathbf{R} come le coordinate di un vettore).

Si può dimostrare che

- Le componenti V_x , V_y e V_z di un operatore vettoriale soddisfano le relazioni di commutazione:

$$[J_x, V_x] = 0; [J_x, V_y] = i\hbar V_z; [J_x, V_z] = -i\hbar V_y \\ [J_y, V_y] = 0; [J_y, V_x] = -i\hbar V_z; [J_y, V_z] = i\hbar V_x \\ [J_z, V_z] = 0; [J_z, V_x] = i\hbar V_y; [J_z, V_y] = -i\hbar V_x$$

- un operatore vettoriale \mathbf{V} soddisfa le equazioni:

$$\mathbf{J} \times \mathbf{V} + \mathbf{V} \times \mathbf{J} = 2i\hbar \mathbf{V}$$

$$[\mathbf{J}^2, [\mathbf{J}^2, \mathbf{V}]] = 2\hbar^2(\mathbf{J}^2\mathbf{V} + \mathbf{V}\mathbf{J}^2) - 4\hbar^2(\mathbf{V} \cdot \mathbf{J})\mathbf{J}$$

Poiché per elementi di matrice tra stati con lo stesso valore di J il termine a sinistra nell'identità si annulla, vale l'equazione:

$$\langle \text{LSJM}_J | (\mathbf{J}^2\mathbf{V} + \mathbf{V}\mathbf{J}^2) | \text{LSJM}_J \rangle = 2 \langle \text{LSJM}_J | (\mathbf{V} \cdot \mathbf{J})\mathbf{J} | \text{LSJM}_J \rangle$$

da cui ricaviamo:

$$J(J+1)\hbar^2 \langle \text{LSJM}_J | \mathbf{V} | \text{LSJM}_J \rangle = \langle \text{LSJM}_J | (\mathbf{V} \cdot \mathbf{J})\mathbf{J} | \text{LSJM}_J \rangle$$

Ponendo $\mathbf{V}=\mathbf{S}$ e prendendo la componente z si ottiene:

$$J(J+1)\hbar^2 \langle \text{LSJM}_J | S_z | \text{LSJM}_J \rangle = \langle \text{LSJM}_J | (\mathbf{S} \cdot \mathbf{J})J_z | \text{LSJM}_J \rangle = M_J \hbar \langle \text{LSJM}_J | (\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}) | \text{LSJM}_J \rangle$$

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

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

e quindi

$$\langle \text{LSJM}_J | \frac{\mu_B B}{\hbar} S_z | \text{LSJM}_J \rangle = \mu_B B M_J \left[\frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right]$$

La correzione dovuta al campo magnetico debole vale quindi:

$$\Delta E_B = \mu_B B M_J + \mu_B B M_J \left[\frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] = \mu_B B M_J \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right]$$

In forma più compatta possiamo scrivere

$$\Delta E_B = \mu_B B g_J M_J$$

dove:

$$g_J = \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \text{ è detto fattore } g \text{ di Landè.}$$

1.4.2 Interazione degli atomi con la radiazione elettromagnetica

In un approccio semiclassico, l'Hamiltoniana di interazione tra il campo elettromagnetico, descritto dal potenziale vettore $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ ($\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ soddisfa l'equazione d'onda e, nella gauge di Coulomb, la relazione $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) e N elettroni atomici caratterizzati dalle posizioni \mathbf{r}_j si può ricavare sostituendo nell'Hamiltoniana atomica l'impulso di ciascun elettrone con l'impulso generalizzato $\mathbf{p}_j \rightarrow \mathbf{p}_j + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t)$

In una teoria non relativistica dobbiamo quindi modificare il termine cinetico dell'Hamiltoniana dato da:

$$\sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} \rightarrow \sum_{j=1}^N \frac{[\mathbf{p}_j + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t)]^2}{2m}$$

Per ogni termine j si ha:

$$\mathbf{p}^2 \rightarrow \mathbf{p}^2 + e\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + e^2 \mathbf{A}^2 = \mathbf{p}^2 + 2e \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + e^2 \mathbf{A}^2$$

dove abbiamo usato la proprietà $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ valida nella gauge di Coulomb

(infatti: $\nabla \cdot \mathbf{A} \psi = (\nabla \cdot \mathbf{A}) \psi + \mathbf{A} \cdot \nabla \psi = \mathbf{A} \cdot \nabla \psi$ e quindi $e\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$).

Sommando su tutti i valori di j e considerando solo i termini lineari in \mathbf{A} , si ottiene l'Hamiltoniana di interazione al primo ordine:

$$H_{em} = \sum_{j=1}^N \frac{e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \cdot \mathbf{p}_j$$

Nel caso di un'onda monocromatica di frequenza ω il potenziale vettore ha la forma:

$$\mathbf{A}(\omega, \mathbf{r}, t) = A(\omega) \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + c.c. \text{ con } \boldsymbol{\epsilon} \perp \mathbf{k}, \omega = kc$$

e l'Hamiltoniana di interazione si può scrivere come:

$$H_{em} = \sum_{j=1}^N \frac{e}{m} (A(\omega) \boldsymbol{\epsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j - \omega t)} + c.c.) \cdot \mathbf{p}_j$$

In base alla teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo si ottiene che:

- la probabilità di transizione per unità di tempo con assorbimento di un fotone da uno stato a a uno b ($E_a < E_b$) è esprimibile come:

$$W_{ba}^{ass} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ba}|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m} A(\omega) \right)^2 |\langle \psi_b | \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega)$$

- La probabilità di transizione per unità di tempo con emissione di un fotone da uno stato a a uno stato b ($E_a > E_b$) è invece esprimibile come:

$$W_{ba}^{em} = \frac{2\pi}{\hbar} |H^{*}_{ba}|^2 \delta(\hbar\omega - (E_a - E_b)) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m} A(\omega) \right)^2 |\langle \psi_b | \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_a \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E_a - E_b))$$

Tale approccio semiclassico non giustifica l'osservazione sperimentale che gli atomi decadono spontaneamente da uno stato eccitato a uno stato a energia più bassa con emissione di radiazione elettromagnetica. Per spiegare tale fenomeno è necessaria una teoria più accurata che tiene conto della quantizzazione del campo elettromagnetico. Si ricava infatti che:

- il potenziale vettore che descrive l'assorbimento di un singolo fotone da uno stato iniziale a N fotoni ha la forma: $A_1 = \epsilon \left[\frac{N(\omega)\hbar}{2V\epsilon_0\omega} \right]^{1/2} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$
- il potenziale vettore che descrive la creazione (l'emissione) di un singolo fotone che va aggiunto a uno stato iniziale a N fotoni ha la forma: $A_2 = \epsilon \left[\frac{(N(\omega) + 1)\hbar}{2V\epsilon_0\omega} \right]^{1/2} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$

Si ha allora

$$W_{ba}^{ass} = 2\pi \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{N(\omega)}{2V\epsilon_0\omega} |\langle \psi_b | \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \text{ se } E_b > E_a$$

$$W_{ba}^{em} = 2\pi \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{(N(\omega) + 1)}{2V\epsilon_0\omega} |\langle \psi_b | \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_a \rangle|^2 = W_{ba}^{em_{stim}} + W_{ba}^{em_{spont}} ; E_b < E_a$$

Dove:

$$W_{ba}^{em_{stim}} = 2\pi \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{N(\omega)}{2V\epsilon_0\omega} |\langle \psi_b | \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_a \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E_a - E_b))$$

$$W_{ba}^{em_{spont}} = 2\pi \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{1}{2V\epsilon_0\omega} |\langle \psi_b | \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_a \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E_a - E_b))$$

Regole di selezione in approssimazione di dipolo

Abbiamo visto che la probabilità di transizione è proporzionale al modulo quadro dell'elemento di matrice $M_{ba} = \langle \psi_b | \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_a \rangle$. Quando tale elemento di matrice è nullo la transizione non è permessa.

Poiché nell'atomo $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j \ll 1$ in quanto le funzioni d'onda saranno diverse da zero per distanze dell'ordine di $\sim \text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ e $k = \omega/c = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ per energie dell'ordine di quelle dei livelli energetici dell'atomo. È quindi una buona approssimazione porre

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} = 1$$

In tale approssimazione l'elemento di matrice si riduce a $M_{ba} = \langle \psi_b | \sum_{j=1}^N \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}_j | \psi_a \rangle$

Essa è detta approssimazione di dipolo in quanto M_{ba} risulta proporzionale all'elemento di matrice di dipolo elettrico $\mathbf{D} = -e \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j$.

Infatti per ciascun j si ha:

$$\mathbf{p} = m \dot{\mathbf{r}}$$

$$\dot{\mathbf{r}} = (i\hbar)^{-1} [\mathbf{r}, H_0]$$

$$\langle \psi_b | \dot{\mathbf{r}} | \psi_a \rangle = (i\hbar)^{-1} \langle \psi_b | [\mathbf{r}, H_0] | \psi_a \rangle = (i\hbar)^{-1} \langle \psi_b | \mathbf{r} H_0 - H_0 \mathbf{r} | \psi_a \rangle = (i\hbar)^{-1} (E_a - E_b) \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle$$

Risulta pertanto:

$$M_{ba} = -\frac{m\omega_{ba}}{i} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b | \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j | \psi_a \rangle = \frac{m\omega_{ba}}{ie} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \langle \psi_b | \mathbf{D} | \psi_a \rangle$$

Ciascuno stato atomico è autostato degli operatori di momento angolare totale \mathbf{J}^2 e J_z con numeri quantici J e M_J . E' anche autostato dell'operatore di parità P che commuta con l'Hamiltoniana atomica a molti elettroni.

Gli stati a e b saranno quindi descrivibili in termini dei numeri quantici

$$a \rightarrow (\gamma, J, M_J)$$

$$b \rightarrow (\gamma', J', M_J')$$

$$M_{ba} \propto \langle \gamma', J', M_J' | \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{D} | \gamma, J, M_J \rangle$$

Per ricavare le regole di selezione e' utile definire le componenti sferiche di \mathbf{D} :

Gli operatori V_q soddisfano alle regole di commutazione:

$$D_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (D_x + iD_y) = |D| \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,1}(\alpha, \beta)$$

$$D_0 = D_z = |D| \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,0}(\alpha, \beta)$$

$$D_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_x - iD_y) = |D| \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1,-1}(\alpha, \beta)$$

dove (α, β) sono gli angoli polari di \mathbf{D} .

Analogamente possiamo scrivere le componenti sferiche del vettore di polarizzazione della radiazione e.m.

$$\boldsymbol{\varepsilon}_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_x + i\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_y)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_0 = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_z$$

$$\varepsilon_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\varepsilon}_x - i\hat{\varepsilon}_y)$$

Il prodotto scalare che compare nell'elemento di matrice di dipolo si può scrivere come:

$$\hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{D} = \sum_{q=0,\pm 1} \varepsilon_q^* D_q$$

e quindi l'elemento di matrice

$$M_{ba} \propto \sum_{q=0,\pm 1} \varepsilon_q^* \langle \gamma', J', M_J' | D_q | \gamma, J, M_J \rangle$$

Si può dimostrare (teorema di Vigner Eckart) che per qualunque operatore vettoriale \mathbf{V} vale la relazione:

$$\langle \alpha' j' m' | V_q | \alpha j m \rangle = \frac{1}{\sqrt{2j'+1}} \langle j l m q | j' m' \rangle \langle \alpha' j' || V_q || \alpha j \rangle$$

dove $\langle j l m q | j' m' \rangle$ è il coefficiente di Clebsch-Gordan e α e α' indicano gli altri numeri quantici dello stato iniziale e finale

Nel caso del vettore \mathbf{D} le componenti sferiche saranno:

$$-m\omega_{ba} \sum_{q=0,\pm 1} \varepsilon_q^* \frac{1}{\sqrt{2j'+1}} \langle J l M_J q | J' l M_J' \rangle \langle \gamma' J' || D_q || \gamma J \rangle$$

Poiché i coefficienti di Clebsch Gordan $\langle J l M_J q | J' l M_J' \rangle$ hanno la proprietà di essere non nulli solo se:

- $M_J + q = M_J'$
- $|J-1| \leq J' \leq J+1$
- $J+J' \geq 1$

Otteniamo le regole di selezione

- $\Delta M_J = q$ ($=0, \pm 1$ se la radiazione non ha una polarizzazione definita)
- $\Delta J = 0, \pm 1$ ma $J=0 \leftrightarrow J'=0$ vietata
- Inoltre poiché l'operatore \mathbf{D} è dispari per la trasformazione $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$, l'elemento di matrice sarà diverso da zero solo se calcolato tra funzioni d'onda di opposta parità.

Regole di selezione in accoppiamento L-S

Quando l'interazione spin orbita è debole, abbiamo visto che vale l'accoppiamento L-S.
Pertanto i numeri quantici appropriati degli stati elettronici saranno: L, S, J, M_J
E l'elemento di matrice di dipolo sarà quindi proporzionale a:

$$\langle L', S', J', M_{J'} | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{D} | L, S, J, M_J \rangle$$

Osserviamo innanzitutto che poiché l'operatore di dipolo \mathbf{D} è indipendente dallo spin tali elementi di matrice saranno diversi da zero solo se $S'=S$:

$$\langle L', S', J', M_{J'} | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{D} | L, S, J, M_J \rangle = \delta_{SS'} \langle L', S', J', M_{J'} | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{D} | L, S, J, M_J \rangle$$

si ottiene inoltre la regola di selezione in L

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (L=0 \leftrightarrow L'=0 \text{ vietata})$$

Il caso più usuale è quello in cui solo l'orbitale di un elettrone dell'atomo cambia. Se l'orbitale in questione ha un numero quantico l_j , l'elemento di matrice conterrà termini abbiamo l'ulteriore regola di selezione, analoga al caso one-electron:

$$\Delta l_j = \pm 1$$

Riassumendo:

In accoppiamento L-S l'elemento di matrice di dipolo è:

$$M_{ba} \propto \langle L', S', J', M_{J'} | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{D} | L, S, J, M_J \rangle$$

Tale elemento di matrice sarà diverso da 0 se:

- $\Delta J = 0, \pm 1$ ma $J=0 \leftrightarrow J'=0$ vietata
- $\Delta M_J = q$ ($=0, \pm 1$ se la radiazione non ha una polarizzazione definita)
- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$ ($L=0 \leftrightarrow L'=0$ vietata)
- lo stato iniziale e finale hanno opposta parità

Inoltre se un solo elettrone transisce si ha l'ulteriore regola di selezione:

- $\Delta l_j = \pm 1$

