

6 - Atomi a molti elettroni,

Atomo con nucleo di carica Ze ed N elettroni,

trascuriamo per ora effetti di tipo spin-orbita e

scriviamo l'hamiltoniano in a. u.

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6.1)$$

La funzione d'onda sarà una funzione a molti elettroni; con $q_i = (\vec{r}_i, s_i)$

$$\Psi = \Psi(q_1, \dots, q_N)$$

che deve essere antisimmetrica.

Approssimazione di campo centrale.

È stato proposto da vari autori, Hartree, Fock, Slater,

esso consiste in un modello di particelle

indipendenti, nel quale ogni elettrone risente

di un potenziale efficace che comprende

l'attrazione del nucleo e l'effetto medio degli altri $N-1$ elettroni.

L'effetto degli altri $N-1$ elettroni è di schermare il campo centrale coulombiano del nucleo.

Il campo repulsivo non sarà centrale, ma possiamo assumere che la parte principale sia sferica, la indichiamo con $S(r)$. Il potenziale efficace che agisce sull'elettrone avrà la forma sferica

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + S(r) \quad (6.2)$$

Ci saranno due limiti:

a grande distanza, $r \rightarrow \infty$

$$V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r} + \frac{N-1}{r}$$

per atomi neutri $Z=N$: $V(r) \rightarrow -\frac{1}{r}$

invece per $r \rightarrow 0$

$$V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r}$$

Riprendiamo le (6.1)

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i V(r_i) - \sum_i V(r_i)$$

dove abbiamo aggiunto e sottratto il potenziale

centrale (6.2).

Possiamo riscrivere l'hamiltoniana come

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i \left(V(r_i) + \frac{Z}{r_i} \right) \quad (6.3)$$

Essa si può riscrivere come

$$H = H_c + H_A \quad (6.4)$$

con l'hamiltoniana col campo centrale

$$H_c = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right) \quad (6.5)$$

essa è la somma di hamiltoniane a singolo

elettrone

$$H_c = \sum_{i=1}^N h_i$$

$$\text{con } h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \quad (6.6)$$

Abbiamo poi

$$\begin{aligned} H_1 &= \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{R_{ij}} - \sum_i \left(V(r_i) + \frac{Z}{r_i} \right) = \\ &= \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{R_{ij}} - \sum_i S(r_i) \end{aligned} \quad (6.7)$$

quindi H_1 è la differenza fra il campo repulsivo e quello repulsivo centrale. Stiamo assumendo

che H_1 sia una perturbazione ad H_2 .

L'hamiltoniana H_2 (6.5) ammette una autofunzione

separabile in N autofunzioni di (6.6)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] u_\alpha(r_i) = E_\alpha u_\alpha(r_i) \quad (6.8)$$

Dato che $V(r)$ è centrale, la (6.8) è del tipo di

quella per un atomo idrogenoide, quindi

ci aspettiamo soluzioni del tipo

$$u_\alpha(r_i) = u_{nlm}(r_i)$$

e avremo

$$u_{mlm}(\vec{r}) = R_{ml}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (6.9)$$

Le funzioni $R_{ml}(r)$ possono essere diverse da quelle

idrogenoidi per la presenza del potenziale $V(r)$,

invece di $-Z/r$

$$-\frac{1}{2} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{ml}(r) + V(r) R_{ml}(r) = E_{ml} R_{ml}(r) \quad (6.10)$$

Avremo anche in questo caso

$$m = 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, m-1$$

$$m = -l, -(l+1), \dots, +l$$

e ogni funzione d'onda comporta un'energia $E_{m,l}$,

quindi l'autovalue di (6.5)

$$E_c = \sum_{i=1}^N E_{m_i l_i}$$

Ora però bisogna tener conto del principio di esclusione di Pauli. Ogni singolo orbitale

Si può scrivere come

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

e i livelli E_{m_l} sono degeneri $2 \cdot (2l+1)$ volte.

Le funzioni d'onda totale si possono costruire

~~con~~ col determinante di Slater

$$\Phi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{2,1}(q_1) & \dots & u_{2,N}(q_1) \\ u_{2,1}(q_2) & \dots & u_{2,N}(q_2) \\ \vdots & & \\ u_{2,1}(q_N) & \dots & u_{2,N}(q_N) \end{vmatrix} \quad (6.11)$$

Il determinante è nullo se due righe o due colonne sono uguali.

Esempio: stati fondamentali He: $1s 1s$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \mu_{10}(r_1) \alpha(1) & \mu_{10}(r_1) \beta(1) \\ \mu_{10}(r_2) \alpha(2) & \mu_{10}(r_2) \beta(2) \end{vmatrix}$$

$$= \mu_{10}(r_1) \mu_{10}(r_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)]$$

Con l'hamiltoniana H_c si verifica che

$$[H_c, \vec{L}] = 0$$

(6.12)

$$[H_c, \vec{S}] = 0$$

dove $\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i$ e $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{S}_i$

quindi le autofunzioni di H_c lo sono anche di

$$L^2, S^2, L_z \text{ e } S_z.$$

Gli stati si possono classificare con i numeri quantici

$$L, S, M, M_s.$$

Il determinante di Slater è un'autofunzione

di L_z e S_z , ma non di L^2 e S^2 , a parte

il caso $L=0, S=0$.

Gli autostati di H_2 saranno una combinazione
lineare di determinanti di Slater.

Gli stati elettronici si possono classificare con

$$|\gamma L S M M_s\rangle$$

dove γ rappresenta numeri quantici che
riguardano la parte radiale della funzione d'onda.

L'energia associata allo stato fondamentale

sarà la somma delle energie E_{ml} di ciascun livello

occupato dagli elettroni. Rispetto ai livelli E_n degli

atomi idrogeno: ora il valore di E_{ml} dipende dall'effetto

di schermo degli elettroni fra loro.

I livelli E_{ml} sono ordinati ma ricorda lo

schema $E_{n+1} > E_n$, ma dato che dipende da l

ci può essere qualche inversione. Per grandi n e l

l'effetto di schermo può diventare più rilevante.

In uno schema di particelle singole
una volta classificati i livelli con n o $l = 0, 1, \dots, n-1$,
essi vengono riempiti a partire dal più basso.

Lo schema è il seguente per le prime posizioni, a
partire dallo stato più basso

n	l		$n, el.$
1	0	1s	2
2	0	2s	2
2	1	2p	6
3	0	3s	2
3	1	3p	6
4	0	4s	2
3	2	3d	10
4	1	4p	6
5	0	5s	2
4	2	5d	10
5	1	5p	6
6	0	6s	2

Atomi con Z bassi

Z							state fundam.
1	H	$1s$	$L=0$	$S=1/2$	$J=1/2$	$2S_{1/2}$	
2	He	$1s^2$	$L=0$	$S=0$	$J=0$	$1S_0$	
3	Li	$1s^2 2s$	$L=0$	$S=1/2$	$J=1/2$	$2S_{1/2}$	
4	Be	$1s^2 2s^2$	$L=0$	$S=0$	$J=0$	$1S_0$	
5	B	$1s^2 2s^2 2p$	$L=1$	$S=1/2$	$J=1/2$	$2P_{1/2}$	

Notazione $2S+1 L_J$

con $S, P, D \dots$ corrispondenti a $L=0, 1, 2, \dots$

(B: $J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$)

Elementi con shell piene: esempi

10 Ne $(1s^2)(2s^2) 2p^6$ $1S_0$

18 Ar $(Ne) 3s^2 3p^6$ $1S_0$

Tavola periodica

Mendeleev realizzò una tavola che classifica gli elementi in modo ricorsivo. Le colonne contengono elementi con le stesse proprietà chimiche. Lungo le colonne gli elementi hanno una struttura simile della orbita esterna degli elettroni. Per esempio nella colonna I ci sono H, Li, Na, K, Rb che hanno un elettrone esterno in un'orbita s.

Li, Na, K, Rb, Cs sono detti metalli alcalini.

Lungo ciascuna riga aumenta Z . Si hanno sotto colonne o periodi e un'ottava dove stanno i gas rari, gli elementi con le shell ~~piene esterne~~ piene: He, Ne, Ar, Kr, Xe.

È interessante vedere le energie o potenziali di ionizzazione.

I potenziali di ionizzazione hanno dei massimi
in corrispondenza degli atomi con shell complete,
la sequenza decresce in valore con al crescere di Z

$$I(\text{He}) > I(\text{Ne}) > I(\text{Ar}) > I(\text{Kr}) > I(\text{Xe})$$

Al crescere di Z aumenta l'attrazione del nucleo
ma la shell "esterna" è più lontana e quindi
più schermata. Gli elementi con un solo elettrone nella
shell esterna hanno potenziali di ionizzazione minimi

$$\text{con } I(\text{Li}) > I(\text{Na}) > I(\text{K}) > I(\text{Rb}) > I(\text{Cs})$$

Alcuni valori

$$I(\text{He}) = 24,59 \text{ eV}$$

$$I(\text{Li}) = 5,39 \text{ eV}$$

$$I(\text{Ne}) = 21,56 \text{ eV}$$

$$I(\text{Na}) = 5,14 \text{ eV}$$

$$I(\text{Xe}) = 12,13 \text{ eV}$$

$$I(\text{Cs}) = 3,89 \text{ eV}$$

Metodo Hartree-Fock

Metodo variazionale dove si introduce una funzione

di prova che è scritta come un determinante di Slater (6.11).

$$H = H_1 + H_2$$

H_1 è somma di hamiltoniane di particelle singole

$$H_1 = \sum_{i=1}^N h_i \quad h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (6.13)$$

H_2 contiene i termini a due particelle

$$H_2 = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (6.14)$$

Riprendiamo il determinante di Slater (6.11).

Dovremo assicurare che gli orbitali siano

normalizzati, con $\int dq = \int d\vec{r} \sum_s$

$$\int dq \psi_i(q) \psi_j(q) = \delta_{ij} \quad (6.15)$$

in modo che $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

Introduciamo l'operatore

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \quad (6.16)$$

dove P effettua le permutazioni delle coordinate

elettroniche. Le permutazioni possibili sono $N!$,

$(-1)^P$ assicura il giusto segno dopo le permutazioni,

Si dimostra che A è hermitiano e inoltre

$A^2 = A$, quindi è un operatore di proiezione

Per definire il determinante (6.11) si

può anche scrivere come

$$\Phi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P [\mu_{\alpha_1}(q_1) \dots \mu_{\alpha_N}(q_N)] \quad (6.17)$$

Definendo la funzione d'onda di Hartree come

$$\Phi_H(q_1, \dots, q_N) = \mu_{\alpha_1}(q_1) \dots \mu_{\alpha_N}(q_N) \quad (6.18)$$

abbiamo

$$\phi(q_1, \dots, q_N) = \sqrt{N!} \mathcal{A} \phi_H(q_1, \dots, q_N)$$

È vede che

$$[H_1, \mathcal{A}] = 0 \quad [H_2, \mathcal{A}] = 0$$

L'energia media sarà

$$E[\phi] = \langle \phi | H_1 | \phi \rangle + \langle \phi | H_2 | \phi \rangle$$

imponendo le condizioni (6.15).

Vediamo il termine con H_1

$$\langle \phi | H_1 | \phi \rangle = \langle \phi_H | \sqrt{N!} \mathcal{A} H_1 \sqrt{N!} \mathcal{A} | \phi_H \rangle$$

$$= N! \langle \phi_H | \mathcal{A} H_1 \mathcal{A} | \phi_H \rangle =$$

$$= N! \langle \phi_H | H_1 \mathcal{A}^2 | \phi_H \rangle = N! \langle \phi_H | H_1 \mathcal{A} | \phi_H \rangle$$

quindi

$$\langle \phi | H_1 | \phi \rangle = N! \sum_{i=1}^N \langle \phi_H | h_i \mathcal{A} | \phi_H \rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \langle \phi_H | h_i \mathcal{P} | \phi_H \rangle$$

Per il singolo h_i abbiamo

$$\langle u_{\lambda_1}(q_1) \dots u_{\lambda_i}(q_i) \dots u_{\lambda_N}(q_N) |$$

$$h(q_i) | u_{\lambda_1}(q_1) \dots u_{\lambda_i}(q_i) \dots u_{\lambda_N}(q_N) \rangle$$

solo il termine senza permutazioni, $\mathcal{P} = \mathcal{O}$, non

si annulla, quindi

$$\langle \phi | H_1 | \phi \rangle = \sum_{\lambda} \langle u_{\lambda} | h_1 | u_{\lambda} \rangle$$

è diagonale con

$$\langle \phi | H_1 | \phi \rangle = \sum_{\lambda} I_{\lambda}$$

dove

$$I_{\lambda} = \int dq_{\lambda} u_{\lambda}^*(q_{\lambda}) \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\lambda}^2 - \frac{Z}{r_{\lambda}} \right] u_{\lambda}(q_{\lambda})$$

$$= \int d\vec{r} u_{\lambda}^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] u_{\lambda}(\vec{r})$$

Vediamo il termine H_2

$$\langle \phi | H_2 | \phi \rangle = N! \langle \phi_H | H_2 \mathcal{P} | \phi_H \rangle$$

$$H_2 = \sum_i \sum_{j>i} v_{ij} \quad v_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$$

abbiamo termini del tipo

$$\langle \mu_{2_1}(q_1) \dots \mu_{2_i}(q_i) \dots \mu_{2_j}(q_j) \dots \mu_{2_n}(q_n) | \cdot$$

$$\cdot v_{ij} | \mu_{2_1}(q_1) \dots \mu_{2_i}(q_i) \dots \mu_{2_j}(q_j) \dots \mu_{2_n}(q_n) \rangle$$

Si possono permutare coppie i, j , quindi

avremo solo termini $P=0$ e $P=1$

$$\langle \phi_H | v_{ij} (1 + (-1)^P P_{ij}) | \phi_H \rangle$$

quindi

$$\langle \phi | H_2 | \phi \rangle = \sum_i \sum_{j>i} \langle \phi_H | \frac{1}{r_{ij}} (1 - P_{ij}) | \phi_H \rangle$$

$$\langle \phi | H_2 | \phi \rangle =$$

$$= \sum_{\{\lambda, \mu\}} \left[\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \rangle \right. \\ \left. - \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_\mu(q_i) u_\lambda(q_j) \rangle \right]$$

Definiamo il termine diretto

$$J_{\lambda\mu} = \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \rangle$$

e il termine di scambio

$$K_{\lambda\mu} = \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_\mu(q_i) u_\lambda(q_j) \rangle$$

$K_{\lambda\mu}$ e $J_{\lambda\mu}$ sono reali e simmetrici.

Quindi

$$\langle \phi | H_2 | \phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]$$

e

$$E[\phi] = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]$$

Ora possiamo minimizzare $E[\Phi]$ rispetto alle variazioni degli orbitali. Per esser dobbiamo richiedere che sia verificato $\langle u_\lambda | u_\mu \rangle = \delta_{\lambda\mu}$.

La condizione di minimo per il funzionale al variare degli $\{u_\lambda\}$ si può scrivere come

$$\delta E - \sum_\lambda \sum_\mu \varepsilon_{\lambda\mu} \delta \langle u_\lambda | u_\mu \rangle = 0$$

dove $\varepsilon_{\lambda\mu}$ sono moltiplicatori di Lagrange che

servono a imporre il vincolo di ortogonalità

degli orbitali. Dato che H è hermitiana possiamo

preferire di compiere una trasformazione unitaria tale

che $\varepsilon_{\lambda\mu} = \varepsilon_\lambda \delta_{\lambda\mu}$ e l'equazione diventa

$$\delta E - \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \delta \langle u_\lambda | u_\lambda \rangle = 0$$

$$\delta \left\{ \sum_\lambda I_\lambda + \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] \right\} - \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \delta \langle u_\lambda | u_\lambda \rangle = 0$$

Per ottenere delle equazioni per una funzione μ_λ possiamo effettuare la variazione, vale a dire la derivata

funzionale rispetto a μ_λ^*

$$0 = \frac{\delta}{\delta \mu_\lambda^*(q_3)} \left\{ \sum_\lambda \int dq_1 \mu_\lambda^*(q_1) h \mu_\lambda(q_1) + \right.$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu \int dq_1 \int dq_2 \mu_\lambda^*(q_1) \mu_\mu^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \mu_\lambda(q_1) \mu_\mu(q_2)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu \int dq_1 \int dq_2 \mu_\lambda^*(q_1) \mu_\mu^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} \mu_\mu(q_1) \mu_\lambda(q_2)$$

$$\left. - \sum_\lambda E_\lambda \int dq_1 \mu_\lambda^*(q_1) \mu_\lambda(q_1) \right\}$$

Si tiene conto che

$$\frac{\delta \mu_\lambda^*(q_1)}{\delta \mu_{\lambda'}^*(q_3)} = \delta(q_1 - q_3) \delta_{\lambda\lambda'} \quad \text{etc}$$

$$\sum_{\lambda} \int dq_1 \delta(q_1 - q_3) \delta_{\lambda\lambda'} h_{\lambda} u_{\lambda}(q_1)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \int dq_1 \int dq_2 \delta(q_1 - q_3) \delta_{\lambda\lambda'} u_{\mu}^*(q_2) \frac{1}{R_{12}}$$

$$\cdot u_{\lambda}(q_1) u_{\mu}(q_2) +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \int dq_1 \int dq_2 \delta(q_2 - q_3) \delta_{\mu\lambda'} u_{\lambda}^*(q_1) \frac{1}{R_{12}}$$

$$u_{\lambda}(q_1) u_{\mu}(q_2)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \int dq_1 \int dq_2 \delta(q_1 - q_3) \delta_{\lambda\lambda'} u_{\mu}^*(q_2) \frac{1}{R_{12}}$$

$$u_{\mu}(q_1) u_{\lambda}(q_2)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \int dq_1 \int dq_2 \delta(q_2 - q_3) \delta_{\mu\lambda'} u_{\lambda}^*(q_1) \frac{1}{R_{12}}$$

$$u_{\mu}(q_1) u_{\lambda}(q_2)$$

$$- \sum_{\lambda} F_{\lambda} \int dq_1 \delta(q_1 - q_3) \delta_{\lambda\lambda'} u_{\lambda}(q_1) = 0$$

$$\begin{aligned}
& h u_{\lambda'}(q_3) + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \int dq_2 u_{\mu}^*(q_2) \frac{1}{R_{32}} u_{\mu}(q_2) u_{\lambda'}(q_3) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int dq_1 u_{\lambda}^*(q_1) \frac{1}{R_{12}} u_{\lambda}(q_1) u_{\lambda'}(q_3) \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\mu} \int dq_2 u_{\mu}^*(q_2) \frac{1}{R_{32}} u_{\mu}(q_3) u_{\lambda'}(q_2) \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int dq_1 u_{\lambda}^*(q_1) \frac{1}{R_{12}} u_{\lambda'}(q_1) u_{\lambda}(q_2) \\
& - E_{\lambda'} u_{\lambda'}(q_3) = 0
\end{aligned}$$

Il secondo e il terzo termine sono equivalenti fra loro, così come il quarto e il quinto. Teniamo conto poi che possiamo ridefinire gli indici e le coordinate.

Abbiamo quindi le equazioni

$$\begin{aligned}
& h u_{\lambda}(q_1) + \sum_{\mu=1}^N \int dq_2 u_{\mu}^*(q_2) \frac{1}{R_{12}} u_{\mu}(q_2) u_{\lambda}(q_1) \\
& - \sum_{\mu=1}^N \int dq_2 u_{\mu}^*(q_2) \frac{1}{R_{12}} u_{\lambda}(q_2) u_{\mu}(q_1) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_1)
\end{aligned}$$

Ora

$$u_x(q) = u_x(\vec{n}) \chi_{m_x}(s)$$

con $\chi_m(s)$ autofunzione di S^2 e di S_z , con

$$S_z \chi_m(s) = m \chi_m(s) \quad m = \pm 1/2$$

Nel primo integrale abbiamo

$$\int ds_2 \chi_{m_\mu}^*(s_2) \chi_{m_\mu}(s_2) = 1$$

Nel secondo termine, quello di scambio

$$\int ds_2 \chi_{m_\mu}^*(s_2) \chi_{m_\lambda}(s_2) = \int_{m_\mu m_\lambda}$$

quindi questo termine è presente solo per

spin paralleli, la stessa proiezione lungo l'asse z.

Possiamo definire il potenziale di Hartree come

$$V_H(\vec{r}_i) = \sum_{\mu} \int d\vec{r}_j |u_{\mu}(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}}$$

mentre quello di scambio si può scrivere in

modo formale come

$$V^{exc}(\vec{r}_i) u_{\lambda}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu} \int d\vec{r}_j u_{\mu}^{\dagger}(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\lambda}(\vec{r}_j) u_{\mu}(\vec{r}_i)$$

che è un potenziale non locale ed è presente

solo per spin paralleli.

Definendo il potenziale totale come

$$V_{HF}(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + V_H(\vec{r}) - V^{exc}(\vec{r})$$

Le equazioni di Hartree-Fock si possono scrivere

come

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{HF}(\vec{r}_i) \right] u_{\lambda}(\vec{r}_i) = \epsilon_{\lambda} u_{\lambda}(\vec{r}_i)$$

Le equazioni HF si possono risolvere con un metodo auto consistente:

→ Si parte con un set di orbitali $\{ \mu_x^{(0)}(r) \}$

→ Si calcolano i potenziali $V_H^{(0)}$ e $V_{ex}^{(0)}$

→ Si risolvono le equazioni HF e si

ottiene un nuovo set $\{ \mu_x^{(1)}(r) \}$

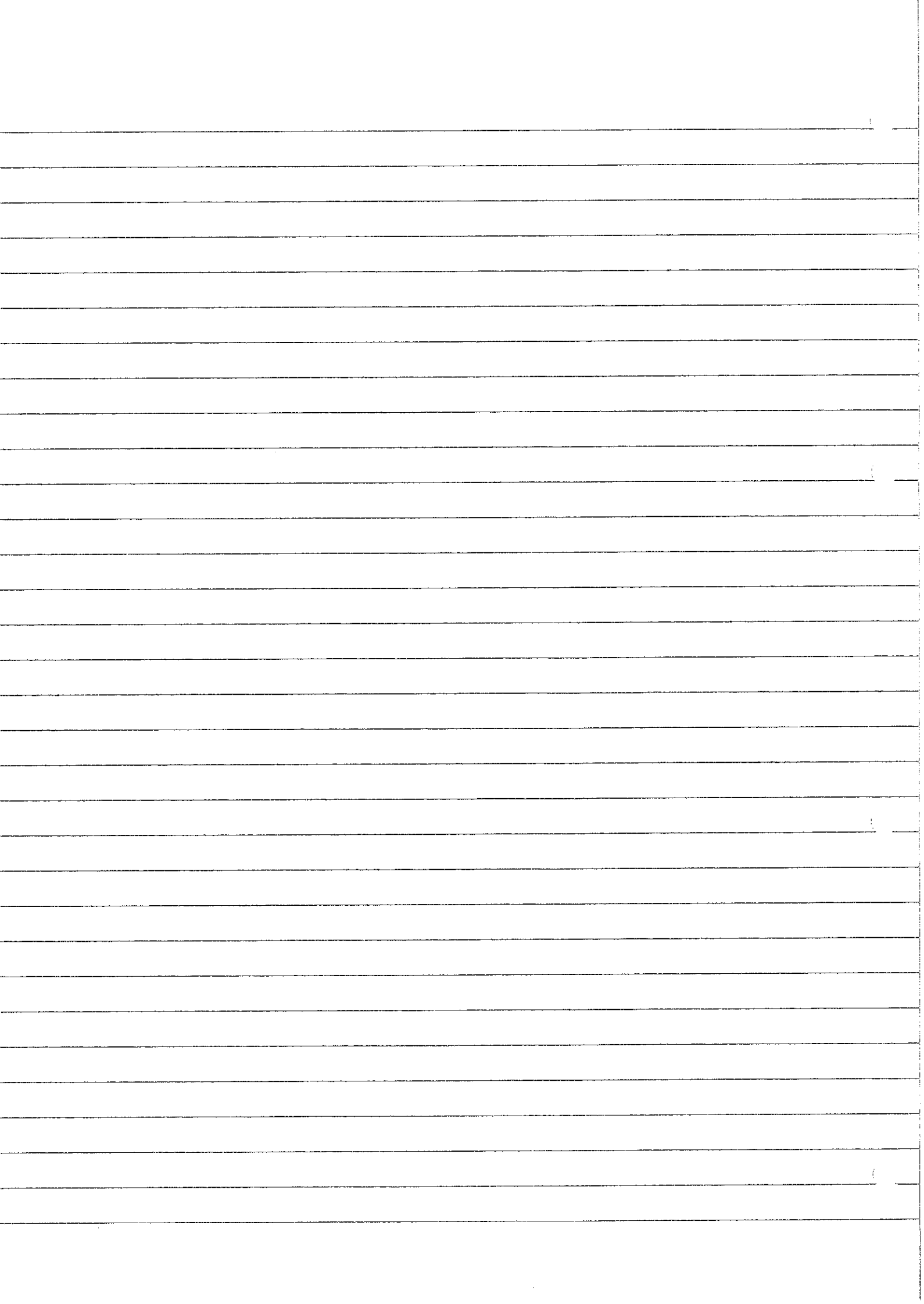
→ Si calcolano i nuovi potenziali $V_H^{(1)}$ e $V_{ex}^{(1)}$

e si torna a risolvere l'equazione di tipo

Schrodinger e si ottiene $\{ \mu_x^{(2)}(r) \}$ etc.

→ fino a quando si trova che

$$\{ \mu_x^{(n+1)}(r) \} \approx \{ \mu_x^{(n)}(r) \}$$



Riprendiamo l'hamiltoniana

$$H_0 = H_c + H_1$$

dove H_c è l'hamiltoniana col campo central

$$H_c = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + S(r_i) \right]$$

$$H_1 = \sum_i \left[\sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} - S(r_i) \right]$$

in più ci serve il termine spin orbita

$$H_{SO} = \sum_i \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$$

Trattiamo ora il caso in cui

$$H_1 \gg H_{SO}$$

H_{SO} può essere trattata come una perturbazione

alla H_0 , viene chiamato accoppiamento LS

o Russell-Saunders.

H_0 commuta con \vec{J} e anche con

\vec{L} e \vec{S} .

Gli autovalori di H_0 sono caratterizzati

quindi da valori di L e S , ogni livello

di energia $E(LS)$ avrà una degenerazione

$(2L+1)(2S+1)$ rispetto ai valori di

$M = -L, -L+1, \dots, +L$ e $M_S = -S, -S+1, \dots, +S$

Gli stati saranno indicati da

^{2S+1}L

con $L = S, P, D, F, \dots$

$2S+1 = 1, 2, 3, \dots$

Nella costruzione degli stati occorre tener presente

il principio di esclusione di Pauli.

Negli atomi ci saranno delle shell piene.

Le shell piene hanno $L=0, S=0$

e hanno $2(2l+1)$ elettroni,

Ci sarà in genere una shell esterna incompleta che caratterizza lo stato dell'atomo.

Gli elettroni nella shell incompleta vengono chiamati "otticamente" attivi.

Vediamo qualche esempio di stati con elettroni in sotto-shell diverse, detti elettroni non equivalenti.

Stato eccitato di He

$$(1s)^1 (2p)^1$$

$$l_1 = 0 \quad l_2 = 1 \quad s_1 = \frac{1}{2} \quad s_2 = \frac{1}{2}$$

$$L = 1 \quad S = 0, 1$$

stati possibili

$$L = 1 \quad S = 0 \quad {}^1P$$

se consideriamo anche $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$$L=1 \quad S=0 \rightarrow J=1 \quad {}^1P_1$$

$$\text{Case } L=1 \quad S=1 \rightarrow {}^3P$$

$$J=0, 1, 2 \rightarrow {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$$

Vedhānu nu case $m_p \ m'_p$

$$l_1=1 \quad l_2=1 \quad L=0, 1, 2$$

$$S=0, 1$$

Abhānu

$$L=0 \quad S=0 \quad J=0 \quad {}^1S_0$$

$$L=0 \quad S=1 \quad J=1 \quad {}^3S_1$$

$$L=1 \quad S=0 \quad J=1 \quad {}^1P_1$$

$$L=1 \quad S=1 \quad J=0, 1, 2 \quad {}^3P_0 \quad {}^3P_1 \quad {}^3P_2$$

$$L=2 \quad S=0 \quad J=2 \quad {}^1D_2$$

$$L=2 \quad S=1 \quad J=1, 2, 3 \quad {}^3D_1 \quad {}^3D_2 \quad {}^3D_3$$

Nel caso invece di elettroni nelle stesse subshell
non tutti gli stati sono accettabili per via del principio
di Pauli.

Il caso più semplice è quello per esempio di He

$(1s)^2$

$$l_1 = 0 \quad l_2 = 0 \quad L = 0 \quad J = 0$$

deve essere $S = 0$, stato 1S_0 .

Carbonio

$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^2$

ora gli elettroni esterni sono equivalenti $m_p \ m_p$
degli stati precedenti alcuni vanno esclusi.

Per vedere quali occorre guardare i valori di

m_1, m_2, m_{s1}, m_{s2} che non possono essere

qual sia il valore, se hanno uguale m per esempio

devono avere m_s di verso

Se $J_1 = 2(2l+1)$ e abbiamo v_i elettroni

da disporre abbiamo J_1 scelte possibili,

passato un elettrone di veniamo $J_1 - 1$ ecc.

La molteplicità degli stati possibili sarà

$$d_1 = \frac{J_1(J_1 - 1) \dots (J_1 - v_i + 1)}{v_i!} = \frac{J_1(J_1 - 1) \dots (J_1 - v_i + 1)}{v_i!} \frac{(J_1 - v_i)!}{(J_1 - v_i)!}$$

$$d_1 = \frac{J_1!}{v_i! (J_1 - v_i)!}$$

per $l=1$ $J=6$

$$d = \frac{6!}{2! (6-2)!} = 15$$

Non abbiamo detto come vanno ordinati questi

stati. Si possono usare le regole di Hund.

Le prime due riguardano le parti H_0
dell'hamiltoniana.

- I valori di S permessi più grandi hanno l'energia più bassa, quindi gli spⁱ vanno ordinati il più possibile in parallelo

- Per S stabilito il valore di L più grande possibile ha l'energia più bassa.

Per esempio gli stati n, l, m, l, p di prima sono

più in basso gli stati con $S=1$

$$\underline{L=0 \quad S=1} \quad 3S$$

$$\underline{L=1 \quad S=1} \quad 3P$$

$$\underline{L=2 \quad S=1} \quad 3D$$

Consideriamo ora il termine S_0

$$H_{S_0} = \sum_i \xi(n_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$$

dobbiamo diagonalizzare la perturbazione fra gli stati $|\gamma, LSMM_S\rangle$

Usiamo il teorema di Wigner - Eckhard per gli elementi di matrice di H_{S_0}

$$\begin{aligned} \langle \gamma, LSMM_S | H_{S_0} | \gamma, LSM'M'_S \rangle &= \\ &= A_{LS} \langle \gamma, LSMM_S | \vec{L} \cdot \vec{S} | \gamma, LSM'M'_S \rangle \end{aligned}$$

Posiamo formare combinazioni lineari degli stati

$|\gamma, LSMM_S\rangle$ per ottenere stati imperturbati $|\gamma, LSJM_J\rangle$

Consideriamo

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

Avremo

$$\begin{aligned} \langle \gamma, L S J M_J | H_{so} | \gamma, L S J M_J \rangle &= \\ \frac{1}{2} A_{LS} \langle \gamma, L S J M_J | (J^2 - L^2 - S^2) | \gamma, L S J M_J \rangle & \\ = \frac{1}{2} A_{LS} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] & \end{aligned}$$

con $|L-S| < J < L+S$

Si ha una separazione dei livelli con J , la

distanza sarà

$$E(J) - E(J-1) = \frac{1}{2} A_{LS} [J(J+1) - (J-1)J] = A_{LS} J$$

dalla regola di Landé.

Si hanno due casi che dipendono dal segno di A_{LS} .

Con $A_{LS} > 0 \rightarrow$ multipletti normali.

$J = |L-S|$ ha il valore più basso

questo avviene quando la subshell è 2 meno

che mezzo pieno.

Con $A_{LS} < 0 \rightarrow$ multipletti invertiti

$J = L + S$ ha il valore più basso.

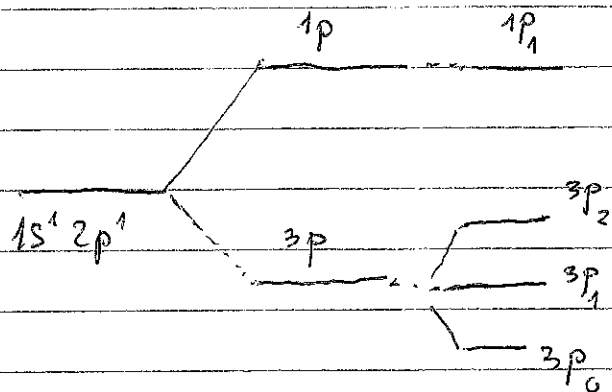
questo avviene se la subshell è più
che mezza piena.

L'effetto è nullo per subshell mezza piena.

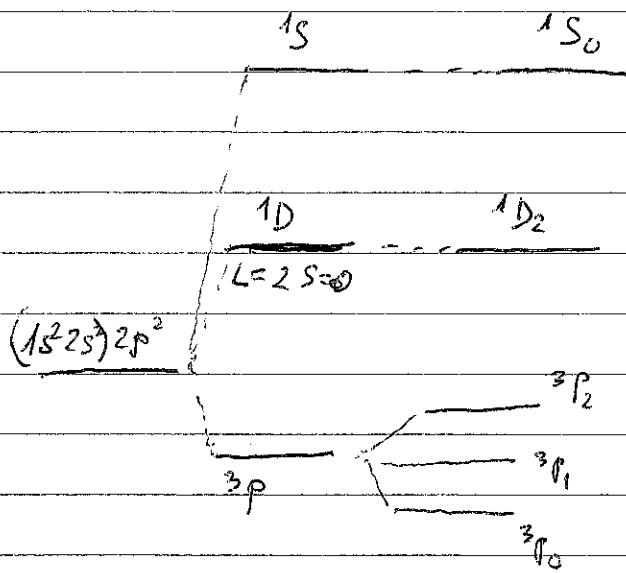
Queste regole si aggiungono a quelle precedenti:

Come ulteriori regole empiriche di Hund.

Esempi:



Carbonium



Riassunto.

$$H = H_C + H_1 + H_{SO}$$

$H_1 \gg H_{SO}$ accoppiamento LS

stati imperturbati

$$L = S, P, D, F, \dots$$

^{SSH} $L \ S$ anche $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ $J = |L - S|, \dots, L + S$

~~stati~~ shell più ridotte sono per $L=0, S=0$

quindi numero 1S

Elettroni esterni o in stati eccitati?

elettroni equivalenti $(ns)^2$ o $(np)^2$ ecc.

occorre fare attenzione al principio di esclusione di Pauli.

Esempio Carbonio

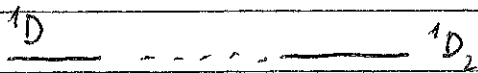
$$1s^2 2s^2 2p^2$$

$$^1S_0 \quad ^3P_2 \quad ^3P_1 \quad ^3P_0 \quad ^1D_2$$

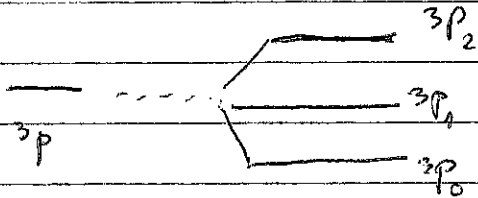
Vuoi ordinare secondo le regole di Hund

- Valori più grandi di $S \rightarrow$ energia più bassa

- per dato S L più grande \rightarrow energia più bassa



$2p^2$



- con spin orbita

$J = |L - S|$ energia più bassa per occupazione meno della metà

$J = L + S$ energia più bassa per occupazione più della metà

qui $2p^2$

Accoppiamento j-j

È l'approssimazione che si assume quando

il termine H_{SO} prevale su H_l .

$H_{SO} \sim Z^4$ mentre $H_l \sim Z$, quindi per Z

grandi possiamo aspettarci che H_{SO} possa prevalere su H_l

Succede in atomi con Z molto grande, anche ioni

con pochi elettroni.

Ora

$$H_0 = H_c + H_{SO}$$

quindi

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \tilde{h}_i$$

$$\text{con } \tilde{h}_i = h_i + \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$$

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i)$$

h_i ha autovalori E_{nl} , lo spin orbita

per $l > 0$ induce uno split dei valori con

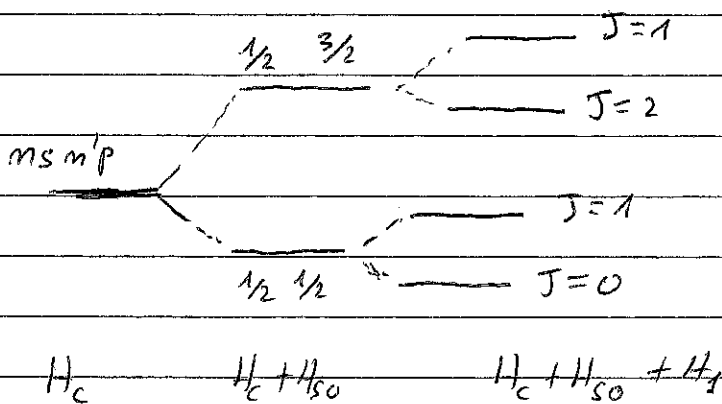
diverso $j = l \pm 1/2$ per ogni elettrone.

Le autofunzioni sono determinate dai numeri
 quantici n, l, j, m_j .

In questo modo ogni livello determinato
 da n, l, j è $(2j+1)$ degenero.

Esempio: elettroni $n s, n' p$

$$l_1 = 0 \rightarrow j_1 = \frac{1}{2} \quad l_2 = 1 \rightarrow j_2 = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$



Regole di selezione.

Per un sistema a molti elettroni l'interazione radiazione - materia ha un termine

$$H'(t) = \frac{e}{m} \sum_{i=1}^N \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{p}_i$$

in approssimazione di dipolo

$$\vec{D} = \sum_{i=1}^N (-e) \vec{r}_i = -e \vec{R}$$

quindi gli elementi di matrice delle transizioni

risultano

$$D_{ba} = \langle \psi_b | \vec{D} | \psi_a \rangle = -e \langle \psi_b | \vec{R} | \psi_a \rangle$$

Le probabilità di transizione, di assorbimento o

di emissione stimolata, ma anche spontanea,

dependono da $\vec{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ba}$

ora poniamo $a \rightarrow |j J M_j\rangle$, $b \rightarrow |j' J' M_j'\rangle$

$$\vec{D}_{ba} = \langle j' J' M_j' | \vec{D} | j J M_j \rangle$$

Come per il caso degli atomi idrogeno si

possiamo considerare le componenti sferiche D_q

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_x + i D_y) = D \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{11}(\theta, \varphi)$$

$$D_0 = D_2 = D \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{10}(\theta, \varphi)$$

$$D_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_x - i D_y) = D \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{1-1}(\theta, \varphi)$$

Naturalmente

$$\vec{\varepsilon} \cdot \vec{D} = \sum_{q=0, \pm 1} \varepsilon_q^x D_q$$

Le regole di selezione si ottengono considerando

gli elementi di matrice

$$\langle j' J' M_j' | D_q | j J M_j \rangle$$

e applicando il teorema di Wigner-Eckhart,

Come per gli atomi idrogenoidi in approssimazione di dipolo

lo stato iniziale e finale devono avere parità opposta.

Le regole da cui otteniamo sono

$$\Delta M_J = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ ma è vietata } J=0 \leftrightarrow J'=0$$

$$\text{Nel caso } \Delta J=0 \text{ è vietata } M_J=0 \leftrightarrow M_{J'}=0$$

In accoppiamento LS gli elementi di matrice sono

$$\langle \eta', L' S' J' M_{J'} | \vec{D} | \eta, L S J M_J \rangle =$$

$$= \int_{SS'} \langle \eta', L' S' J' M_{J'} | \vec{D} | \eta, L S J M_J \rangle$$

in quanto \vec{D} non dipende dallo spin.

In aggiunta alle precedenti abbiamo anche

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \text{ ma è vietata } L=0 \leftrightarrow L'=0$$

$$\Delta S = 0$$

Se nella transizione è coinvolto un solo elettrone

si deve verificare

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

$$\Delta l_i = \pm 1$$

mentre $\Delta l_i = 0$ è proibito perché gli stati

non cambiano parità.

Effetto Zeeman per atomi a molti elettroni.

In presenza di un campo magnetico esterno
con \vec{B} diretto lungo z , il termine da aggiungere
all'hamiltoniana è:

$$H' = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}$$

con

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad \text{e} \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

quindi con $\vec{B} = (0, 0, B)$

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

Il problema si tratta in modo del tutto simile

al caso di atomi idrogenoidi e atteri.

quindi a tre casi:

- Campi intensi, Zeeman normale
- Campi deboli, Zeeman anomalo
- Campi intermedi con SO come perturbazione, Paschen-Back

La correzione all'energia sarà quindi:

- Campi intensi (si trascura lo SO)

$$\Delta E = \mu_B B (M + 2M_s)$$

- Zeeman anormale

$$\Delta E = g \mu_B B M_j$$

dove il fattore di Landé è dato da

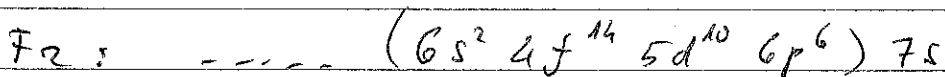
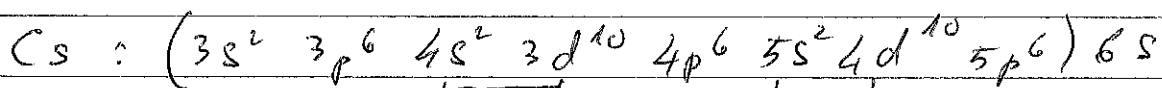
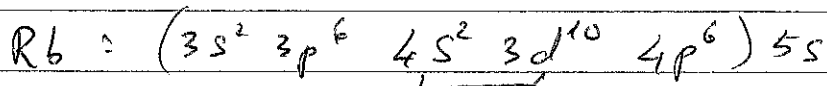
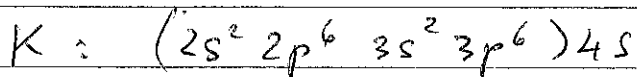
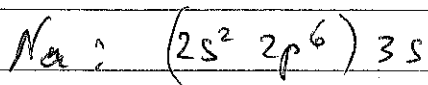
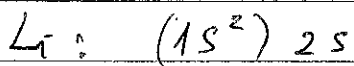
$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Atomi alcalini.

Gli atomi che stanno nel primo periodo della tabella di Mendeleiev sono chiamati alcalini, a parte l'atomo di idrogeno. Essi sono

Li, Na, K, Rb, Cs e il francio Fr, un elemento piuttosto raro.

Gli alcalini sono caratterizzati dall'aver in solo elettrone di valenza in uno stato n_0s al di fuori delle shell interne salite.



Sotto il livello esterno lo stato ha $L=0$, $s=0$

ed è quindi 1S_0 , mentre lo shell esterno

è uno stato con $l=0$, $s=1/2$, $^2S_{1/2}$.

Gli atomi alcalini per certi aspetti sono

simili agli atomi idrogenoidi, ma l'elettrone nello

shell esterno ha la possibilità di penetrare nello

shell interne e quindi risente di una maggiore

attrazione da parte del nucleo. Per questo motivo

l'energia di legame è più grande di quella di

un elettrone in un atomo idrogenoide.

L'elettrone risente di un potenziale efficace $V_{eff}(r)$

che a grandi distanze vale

$$V_{eff}(r \rightarrow \infty) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

perché il nucleo è schermato dagli $Z-1$ elettroni

dello shell interne.

Invece il potenziale efficace si ha una carica

Z_{eff} tale che $Z_{\text{eff}} \rightarrow Z$ per $r \rightarrow 0$ e $Z_{\text{eff}} \rightarrow 1$ per $r \rightarrow \infty$

L'equazione radiale per la funzione $u(r) = r R(r)$

si può scrivere come

$$\frac{d^2}{dr^2} u(r) + 2 [E - V_{\text{eff}}(r)] u(r) = 0$$

con

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Z_{\text{eff}}}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2}$$

La correzione al campo coulombiano rimuove la

degenerazione in l per cui i livelli di energia

si possono scrivere come

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \frac{1}{(n - \mu_{nl})^2} \quad \text{a. u.}$$

dove μ_{nl} è chiamato difetto quantico.

Esso dipende poco da n .

Per questo l'energia si scrive a volte anche come

$$E_{ml} = -\frac{1}{2} \frac{1}{(n^*)^2}$$

$$\text{con } n^* = n - \alpha(l)$$

A temperature non troppo alte investendo con radiazione

un vapore di alcuni alcalini si possono osservare

spetri di assorbimento dovuti all'eccitazione

dell'elettrone m_{0s} . Le shell interne sono mentre

perché richiedono circa 20 eV per l'eccitazione,

mentre ne bastano 5 eV per l'elettrone esterno.

Le linee di assorbimento saranno date da

$$\nu = R \left[\left(\frac{1}{m_{0s}^*} \right)^2 - \left(\frac{1}{m_{mp}^*} \right)^2 \right]$$

che rappresentano transizioni $m_{0s} \rightarrow m_p$

In emissione ha rilevanza la linea di risonanza

$n_{0p} \rightarrow n_{0s}$. Per effetto dello SO questa linea

è un doppietto. L'effetto SO è del tutto analogo

a quello degli atomi idrogenoidi e alcalini.

$$\Delta E = \frac{1}{2} \lambda_{ml} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]$$

con

$$\lambda_{ml} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{2} \frac{dV(r)}{dr} = \hbar^2 \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle$$

Da calcoli HF risulta che $\lambda_{ml} > 0$ quindi

$j = \frac{3}{2}$ è più grande di $j = \frac{1}{2}$, valori di λ per n_{0p}

	cm^{-1}	$\text{eV} (10^{-3})$
Li	0.337	0.042
Na	17.2	2.1
K	57.7	7.2
Rb	238	29.2
Cs	554	68.7

(N.B. regole di selezione: $\Delta l = \pm 1$ $\Delta j = 0, \pm 1$)

Oltre alla linea più intensa $n_0 p \rightarrow n_0 s$

Vengono osservate anche le serie

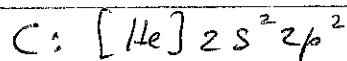
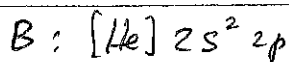
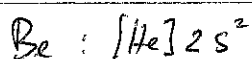
$$n s \rightarrow n_0 p$$

$$n d \rightarrow n_0 p$$

$$n f \rightarrow n_0 d$$

Proprietà simili agli alcalini ~~ma~~ hanno anche

atomi ionizzati come Be^+ , B^{++} , C^{+++}



Le energie sono date da

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \frac{\bar{Z}^2}{[n-d(l)]^2} \quad \text{a. u.}$$

$$\text{Con } \bar{Z} = Z - N + 1$$

$$\text{Be} : 4 - 3 + 1 = 2$$

Be II

$$\text{B} : 5 - 3 + 1 = 3$$

B III

$$\text{C} : 6 - 3 + 1 = 4$$

C IV

Elio e terre alcaline

Per He e altri atomi ionizzati con due elettroni per i quali lo SO e⁻ abbastanza piccolo rispetto al resto dell'hamiltoniana lo spin S rimane un buon numero quantico, possiamo quindi classificare i livelli come tripletti $S=1$ o singoletti $S=0$. Per la regola di selezione $\Delta S=0$ gli stati di tripletto e di singoletto sono separati nelle transizioni.

Stato fondamentale di He: $(1s)^2 \ 1S_0$

Stati eccitati $1s nl$: $(1s 2s) \ 1S_0$; $(1s 2p) \ 1P_1$ singoletti

$(1s 2s) \ 3S_1$; $(1s 2p) \ 3P_{2,1,0}$ tripletti

Esempi di transizioni in emissione

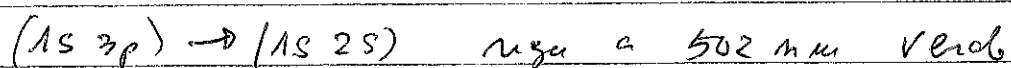
$(1s 2p) \ 1P_1 \rightarrow (1s)^2 \ 1S_0$

negli a $17000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 58 \text{ nm}$ extreme UV

Anche possibile



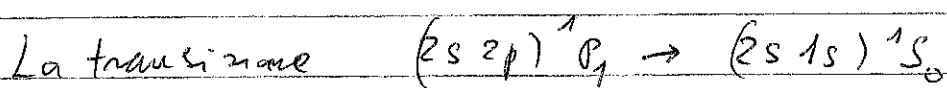
riga a circa 2058 nm infrarosso



Sono anche possibili eccitazioni dei due elettroni

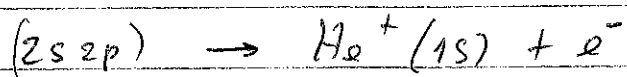
con stati come $(2s 2p) \ ^1P_1$ ma questi stati

sono sopra il continuo.



è una linea debole, mentre prevale

la autoionizzazione



Le terre alcaline:

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg

hanno due elettroni $(ns)^2$ nello stato fondamentale

e ricordano l'atomo di He.

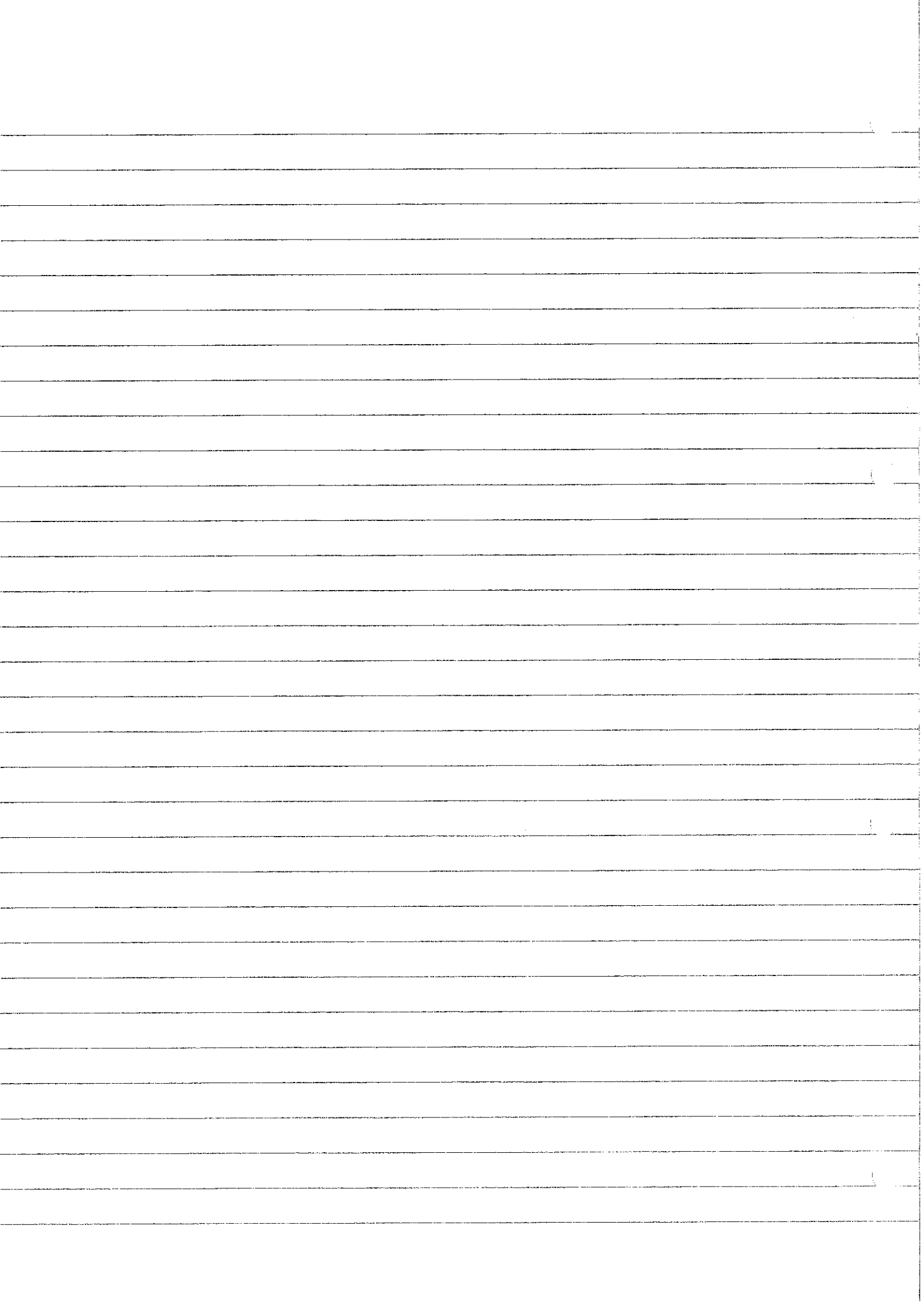
Esempio Ca: $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^2$

Simboli:

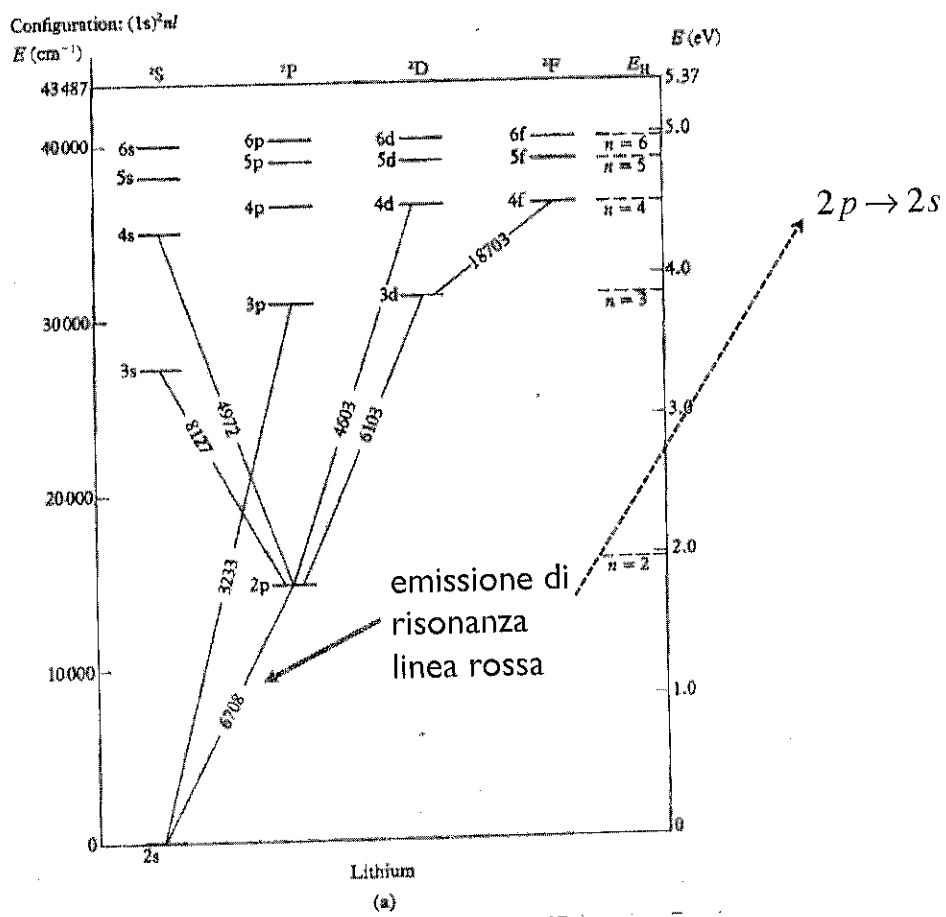
$(4s ns)^1 S_0$, $(4s np)^1 P_1$, $(4s nd)^1 D_2$

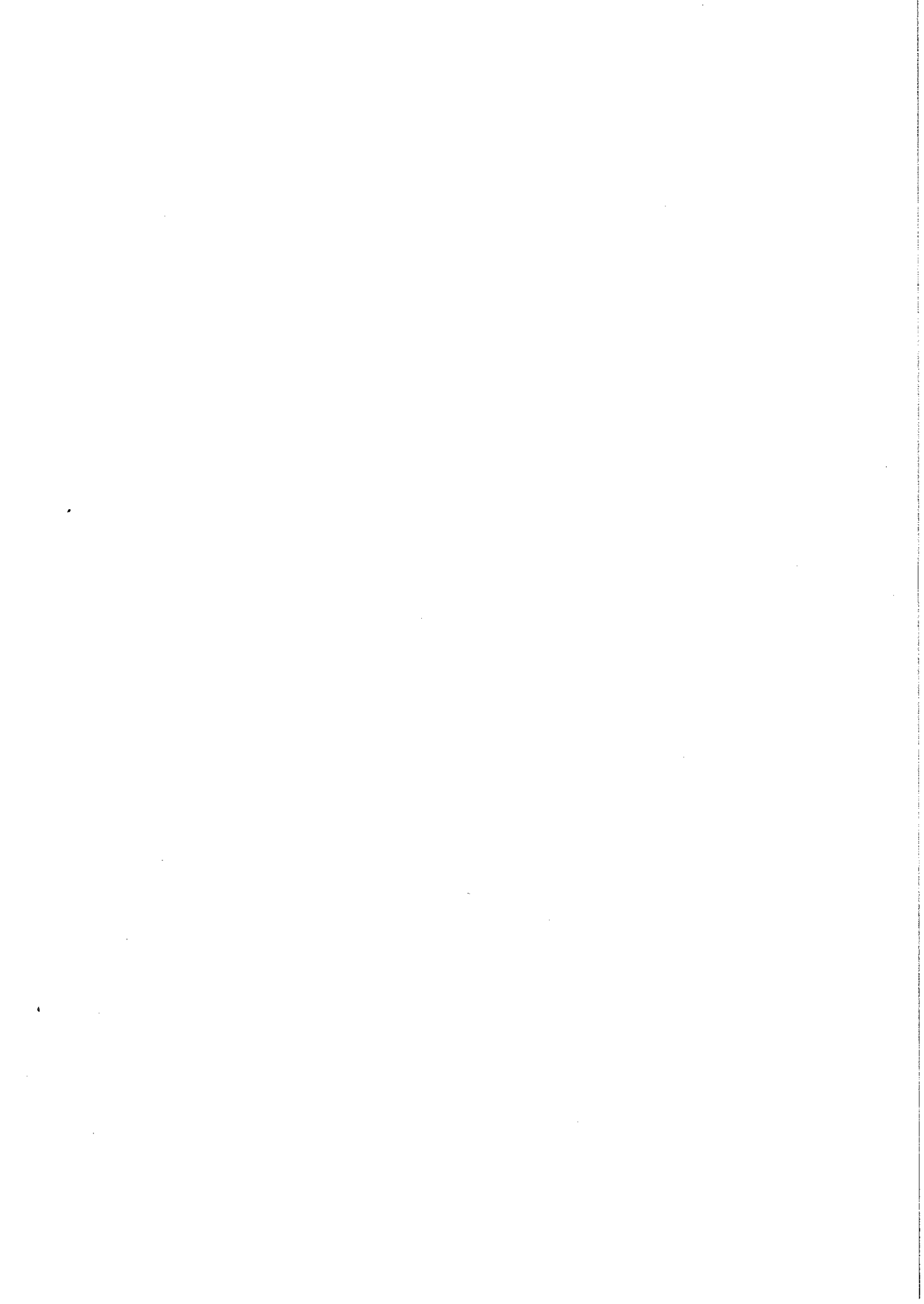
tripletti

$(4s ns)^3 S_1$, $(4s np)^3 P_1$, $(4s nd)^3 D_1$

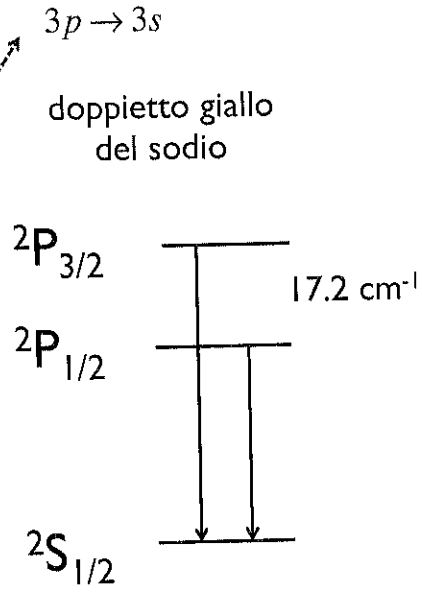
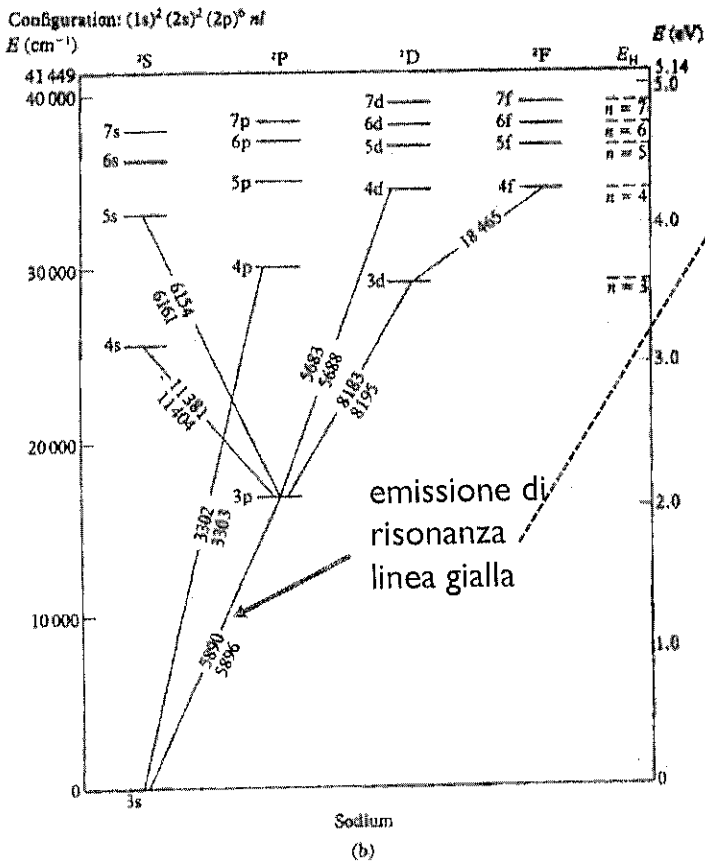


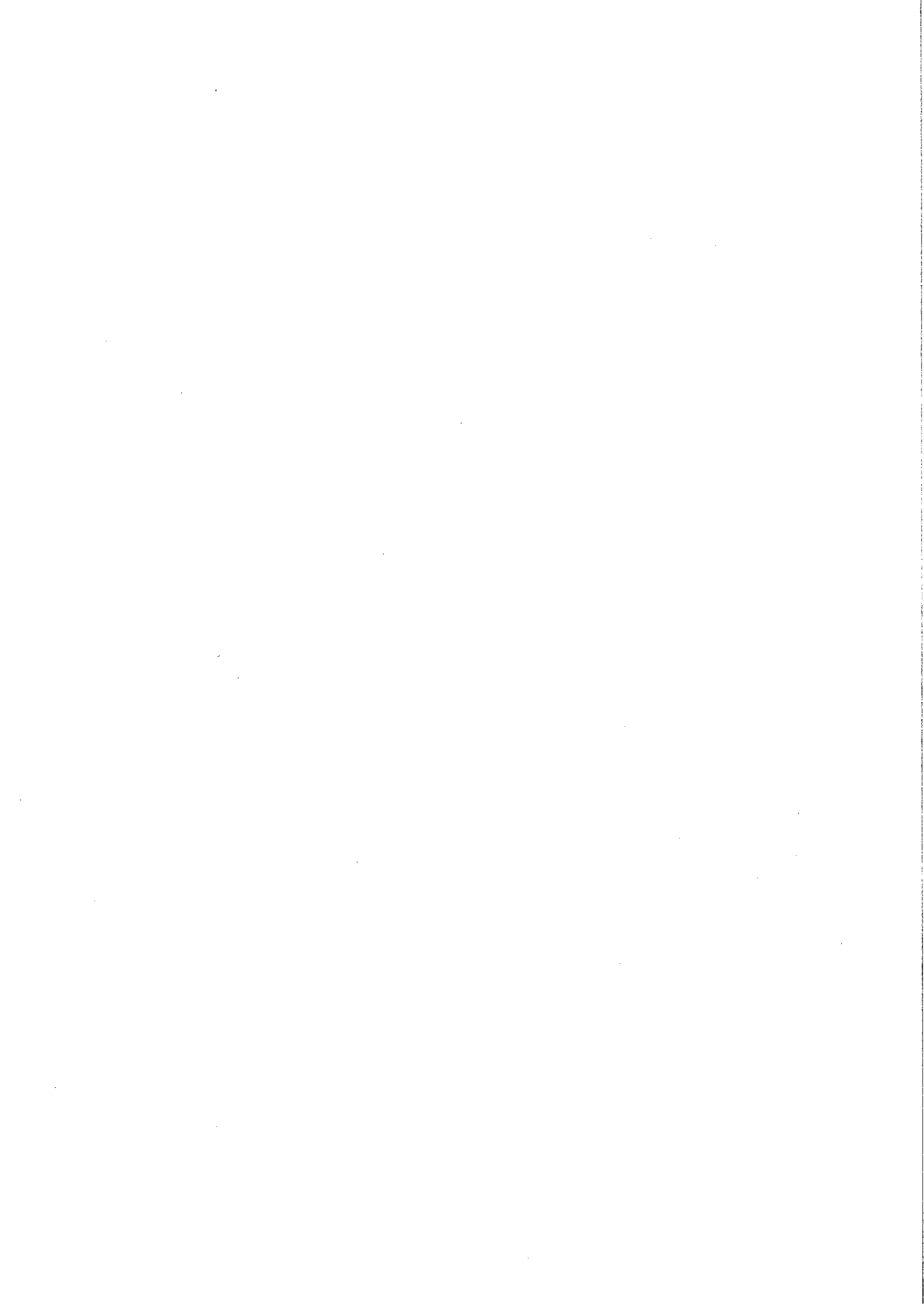
Atomi alcalini



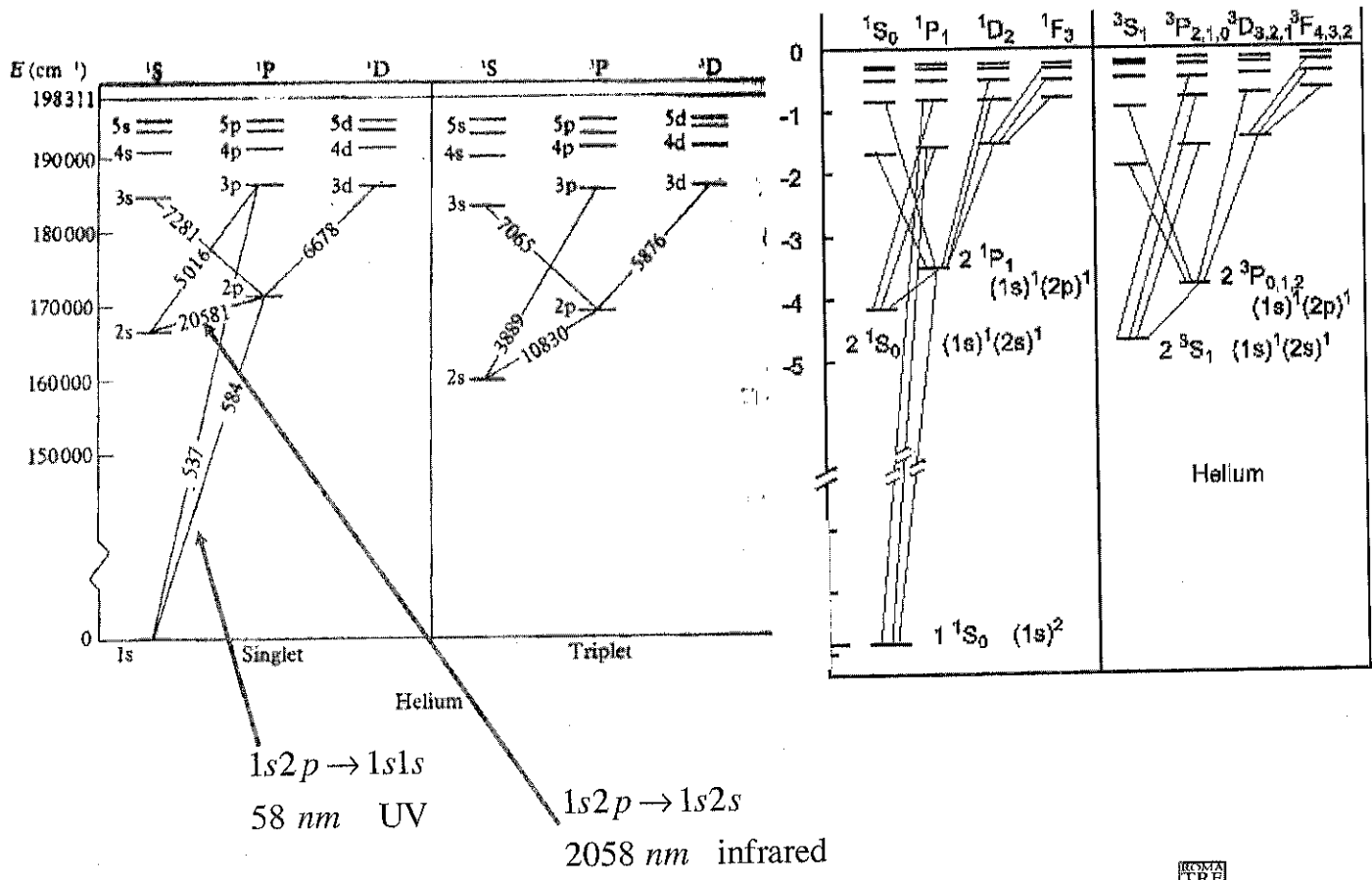


Atomi alcalini



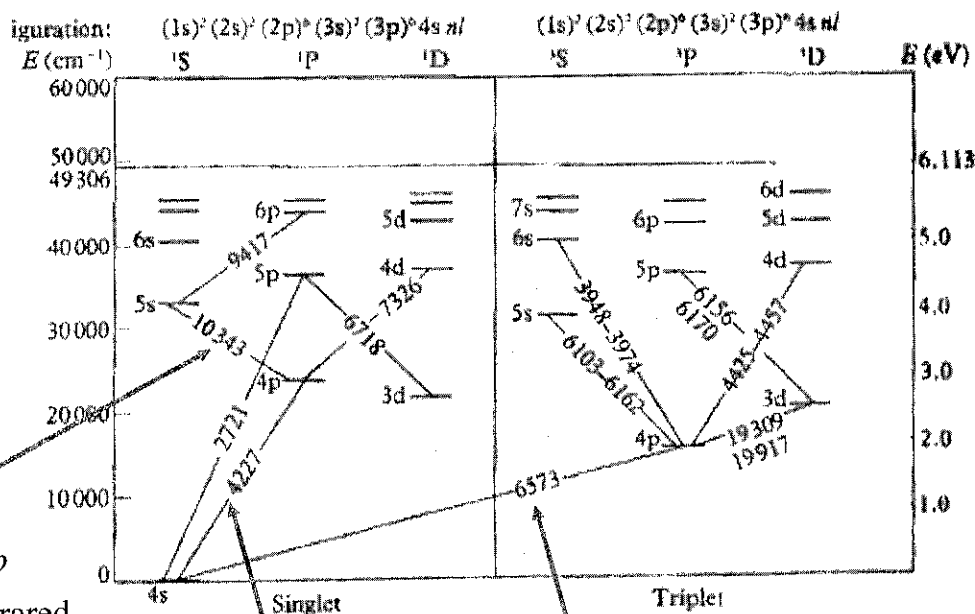


Helium





Calcium



$4s5s \rightarrow 4s4p$
1034 nm infrared

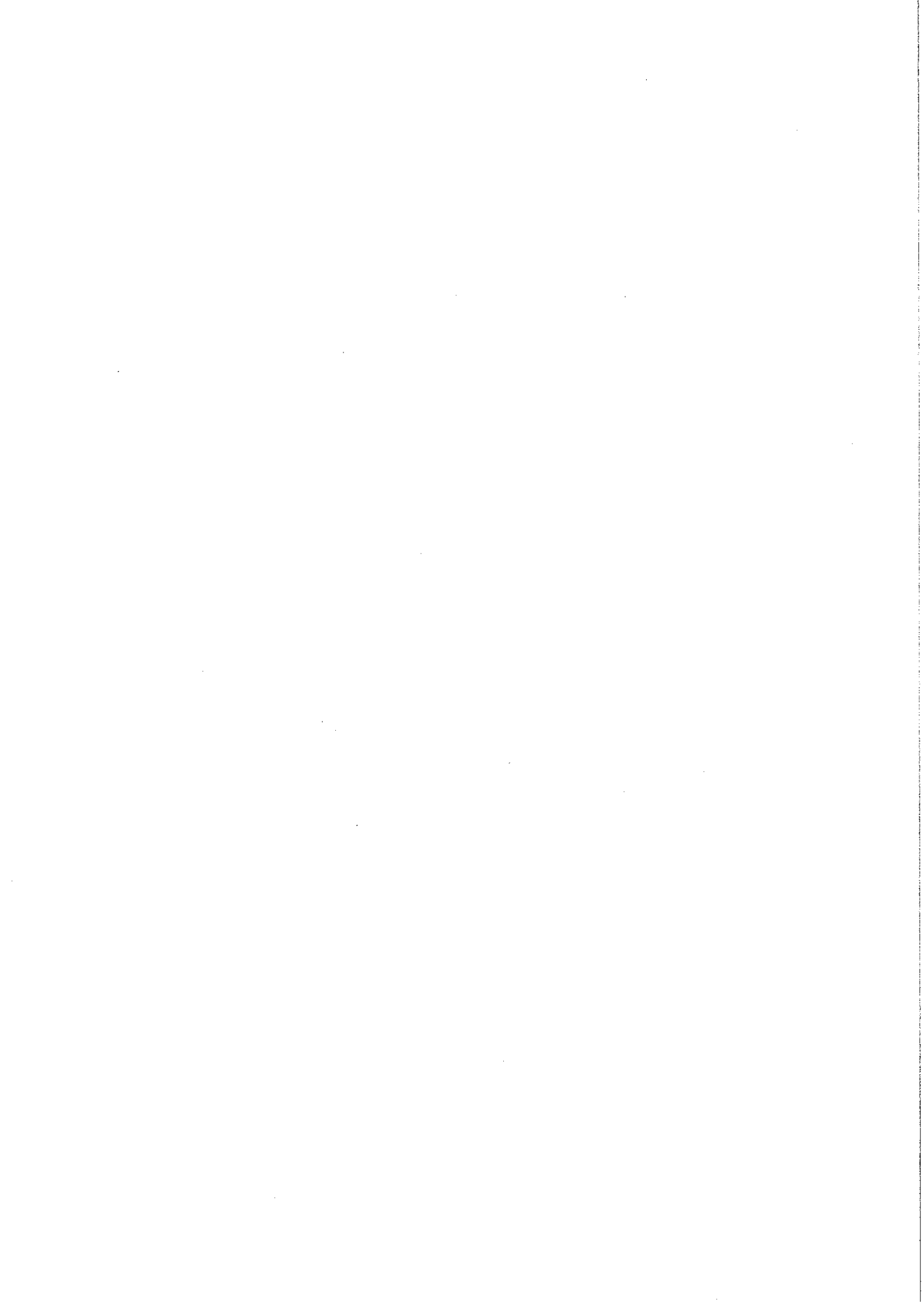
$4s4p \rightarrow 4s4s$
423 nm violet

Calcium

6573

sing. \rightarrow tripl. (red)
intercombination lines (deboli)
violazione LS coupling





Effetto Zeeman: Na

