

APPUNTI DI  
STRUTTURA DELLA MATERIA

(docente: *Vincenzo Marigliano Ramaglia*)

Anno Accademico 1998-99

# Indice

NOTE . . . . .	v
CONVENZIONI TIPOGRAFICHE . . . . .	vi
<b>1 La Struttura Atomica</b>	<b>1</b>
1.1 L'atomo di idrogeno . . . . .	1
1.2 Sistemi di particelle identiche . . . . .	5
1.3 Atomi a due elettroni . . . . .	9
1.3.1 Autostato di Singola Particella . . . . .	9
1.3.2 Autostati dei Sistemi di due Particelle . . . . .	9
1.3.3 Modello a Particelle non Interagenti . . . . .	10
1.3.4 Modello a Particelle Interagenti . . . . .	11
1.3.5 Autostati Eccitati . . . . .	16
1.4 Atomi a molti elettroni (Introduzione) . . . . .	22
1.5 Modello di Thomas–Fermi . . . . .	24
1.5.1 Gas di Particelle in una Scatola . . . . .	24
1.5.2 Modello di Thomas–Fermi . . . . .	26
1.6 Modello di Hartree e di Hartree–Fock . . . . .	31
1.6.1 Metodo di Hartree . . . . .	32
1.6.2 Metodo di Hartree–Fock . . . . .	37
1.6.3 Applicazione del Metodo di Hartree–Fock . . . . .	39
1.6.4 Proprietà delle soluzioni delle equazioni di Hartree–Fock . . . . .	43
1.7 Dalle configurazioni ai termini . . . . .	48
1.8 Interazione elettrostatica residua . . . . .	53
1.9 Interazione spin-orbita . . . . .	58
1.10 Effetto Zeeman anomalo . . . . .	66
<b>2 L'Interazione Atomo-Radiazione</b>	<b>79</b>
2.1 Teoria classica di Lorentz . . . . .	79
2.2 Teoria perturbativa semiclassica. Parte I . . . . .	85
2.3 Perturbazione armonica . . . . .	90
2.4 Teoria perturbativa semiclassica. Parte II . . . . .	96
2.5 Regole di selezione . . . . .	99
2.5.1 Approssimazione di <i>Dipolo Elettrico</i> . . . . .	99
2.5.2 Approssimazione di <i>Dipolo Magnetico</i> e <i>Quadrupolo Elettrico</i> . . . . .	101
2.6 Teoria fenomenologica di Einstein . . . . .	104
2.6.1 Densità di energia della radiazione in una cavità . . . . .	104
2.6.2 Transizioni spontanee e indotte . . . . .	108
2.6.3 Il Modello di Einstein . . . . .	109
2.7 Il L.A.S.E.R. . . . .	112
2.7.1 Popolazione dei livelli . . . . .	113
2.7.2 Attenuazione e amplificazione della radiazione . . . . .	116

2.7.3	Introduzione al L.A.S.E.R. . . . . .	119
2.8	Distribuzione spettrale dei fotoni . . . . .	123
2.9	Forza dell'oscillatore . . . . .	131
<b>3</b>	<b>La Struttura Molecolare</b> . . . . .	<b>137</b>
3.1	Introduzione. Metodo di Born–Oppenheimer . . . . .	137
3.2	Struttura elettronica della molecola ione idrogeno $H_2^+$ . . . . .	145
3.2.1	Introduzione . . . . .	145
3.2.2	Diagonalizzazione della matrice Hamiltoniana . . . . .	148
3.2.3	Calcolo degli autovalori dell'energia $E$ . . . . .	150
3.2.3.1	L'Integrale Coulombiano . . . . .	150
3.2.3.2	L'Integrale di Ricoprimento . . . . .	151
3.2.3.3	L'Integrale di Risonanza. Origine del legame chimico. . . . .	151
3.2.4	Forma esplicita degli autovalori $E_{\pm}$ . Il legame chimico. . . . .	153
3.2.5	Notazione degli stati molecolari . . . . .	156
3.2.6	Stati Eccitati . . . . .	157
3.3	Struttura elettronica della molecola di idrogeno $H_2$ . . . . .	158
3.3.1	Introduzione . . . . .	158
3.3.2	Applicazione del metodo variazionale . . . . .	159
3.3.3	Note e difetti del metodo variazionale . . . . .	163
3.3.4	Miglioramento del metodo variazionale: metodo di Heitler–London . . . . .	164
3.3.5	Miglioramento del metodo di Heitler–London . . . . .	167
3.3.6	Notazione degli stati molecolari . . . . .	168
3.3.7	Orbitali ibridi . . . . .	169
3.4	Spettri di vibrazione e rotazione delle molecole biatomiche . . . . .	169
3.4.1	Equazione di Schrödinger per il sistema dei nuclei . . . . .	170
3.4.2	La funzione d'onda . . . . .	171
3.4.3	Risoluzione dell'equazione . . . . .	174
3.4.4	Un calcolo più accurato . . . . .	177
3.4.5	Conseguenze della simmetria per scambio dei nuclei . . . . .	179
3.5	Molecole a molti atomi . . . . .	180
3.5.1	Passaggio a coordinate normali . . . . .	180
3.5.2	Trasformazione delle coordinate . . . . .	181
3.5.3	Frequenze di oscillazione . . . . .	183
3.5.4	Orbitali molecolari . . . . .	184
3.5.4.1	Molecola dell'acqua $H_2O$ . . . . .	184
3.5.4.2	Molecola di metano $CH_4$ . . . . .	185
3.5.4.3	Molecola di etilene $C_2H_4$ . . . . .	186
3.5.4.4	Molecola di acetilene $C_2H_2$ . . . . .	187
3.5.4.5	Molecola di benzene $C_6H_6$ . . . . .	187
3.6	Interazione molecole–radiazione . . . . .	188
3.6.1	Numeri quantici e classificazione degli stati . . . . .	188
3.6.2	Transizioni e regole di selezione . . . . .	191
3.6.3	Spettro rotazionale . . . . .	192
3.6.4	Spettro vibrazionale . . . . .	195
3.6.5	Difficoltà legate al momento angolare . . . . .	196
<b>4</b>	<b>La Struttura dello Stato Solido</b> . . . . .	<b>199</b>
4.1	Teorema di Bloch . . . . .	199
4.1.1	Introduzione . . . . .	199
4.1.2	Teorema di Bloch . . . . .	200
4.1.3	Relazione di dispersione . . . . .	203
4.1.4	Alcune considerazioni sulla relazione di dispersione . . . . .	206
4.2	Modello di Kronig–Penney . . . . .	207
4.2.1	Introduzione al modello . . . . .	207

4.2.2	Stati legati della buca a delta . . . . .	208
4.2.3	Spettro del modello di Kronig e Penney . . . . .	209
4.2.4	Studio dello spettro (bande e gap) . . . . .	212
4.3	Vibrazioni elastiche dei reticoli . . . . .	217
4.3.1	Modello Classico . . . . .	217
4.3.2	Calcolo della relazione di dispersione . . . . .	219
4.3.3	Modi Normali . . . . .	222
4.3.4	Formalismo Hamiltoniano . . . . .	228
4.3.5	Cenni sui reticoli tridimensionali . . . . .	230
4.4	Elettrone fortemente legato . . . . .	231
4.5	Proprietà di conducibilità dei solidi . . . . .	234
4.5.1	Evoluzione della particella libera . . . . .	235
4.5.2	Evoluzione della funzione di Bloch . . . . .	236
4.5.3	Comportamento in presenza di campo elettrico . . . . .	237
4.5.4	Riempimento delle bande . . . . .	238
4.5.5	Un modello più accurato . . . . .	239
<b>5</b>	<b>Meccanica Statistica</b> . . . . .	<b>241</b>
5.1	Distribuzioni statistiche . . . . .	241
5.1.1	Distribuzioni Classiche: Maxwell–Boltzmann . . . . .	242
5.1.2	Distribuzioni quantistiche: Fermi–Dirac e Bose–Einstein . . . . .	245
5.1.3	Distribuzioni di particelle classiche: calcolo standard . . . . .	246
5.2	Gas perfetto . . . . .	250
5.2.1	Approccio Quantistico . . . . .	251
5.2.1.1	Densità degli stati in energia . . . . .	251
5.2.1.2	Significato fisico di $\beta$ e $\alpha$ . . . . .	251
5.2.2	Approccio Classico . . . . .	253
5.2.3	Teorema di Equipartizione di energia . . . . .	254
5.3	Calori specifici: isolanti . . . . .	255
5.3.1	Modello di Einstein . . . . .	255
5.3.1.1	Un’applicazione del modello: il gas biatomico . . . . .	258
5.3.2	Modello di Debye . . . . .	262
5.4	Calori specifici: metalli . . . . .	268
5.4.1	Il modello del gas di fermioni . . . . .	268
5.4.2	Calcolo del livello di Fermi . . . . .	271
5.4.3	Calcolo dell’energia totale . . . . .	272
5.4.4	Calcolo del calore specifico . . . . .	273
5.4.5	Gas di bosoni non interagenti . . . . .	276
5.4.6	Temperatura critica . . . . .	276
5.5	Magnetismo . . . . .	280
5.5.1	Paramagnetismo . . . . .	280
5.5.2	Ferromagnetismo . . . . .	286
5.5.2.1	Domini di Weiss . . . . .	287
5.5.2.2	Modello di Ising . . . . .	292
5.5.3	Cenni sul diamagnetismo . . . . .	296
<b>A</b>	<b>Teorema di Wigner-Eckart</b> . . . . .	<b>299</b>

## NOTE

*Il presente lavoro è costituito dagli appunti raccolti durante il corso di Struttura della Materia tenuto dal prof. VINCENZO MARIGLIANO RAMAGLIA nell'Anno Accademico 1998-99 presso la Facoltà di Fisica dell'Università di Napoli "Federico II".*

*Queste note non possono tuttavia essere considerate come una trattazione esaustiva dell'argomento.*

*Il materiale presentato è basato sulle registrazioni delle lezioni trascritte, ampliate e dettagliate da Fabio Grazioso e messe in forma strutturata e completate da Valeriano Barassi. Questo lavoro è distribuito liberamente nella speranza che possa essere utile nella preparazione degli esami, con la sola condizione che si citi il nome degli autori.*

*Anche se verificato in ogni parte, errori residui sono sicuramente presenti. Gli autori saranno grati a chi volesse segnalarli e provvederanno a correggere al più presto il testo.*

## CONVENZIONI TIPOGRAFICHE

Nella tabella seguente sono riportate le convenzioni tipografiche utilizzate nel testo. Si è cercato fin dove possibile di evitare ambiguità laddove tradizionalmente si utilizzano gli stessi simboli per diverse quantità fisiche (ad esempio la “phi” utilizzata sia per le funzioni d’onda che per il potenziale che per la variabile angolare).

<i>Simbolo utilizzato</i>	<i>Quantità fisica</i>
$\psi, \varphi, \Psi, \Phi$	Funzione d’onda
$\phi$	Fattore di fase (funzioni d’onda)
$\theta, \phi$	Variabili Angolari
$\Omega$	Angolo Solido
$E$	Autovalore dell’Energia
$E, \varepsilon$	Energia
$\mathcal{E}$	Campo elettrico
$\phi$	Potenziale Elettrostatico
$\Phi$	Potenziale generico
$\rho$	Densità
$\mu$	Potenziale chimico
$\mu$	Momento magnetico
$\hat{O}$	Operatore(*)
$\vec{v}$	Vettore(**)
$\int_{\mathcal{O}}$	Integrale esteso ad una sfera

(\*)Il simbolo di operatore  $\hat{\phantom{O}}$  è generalmente omissivo per non appesantire inutilmente la notazione, è utilizzato per rimuovere ambiguità o quando essenziale ai fini della comprensione.

(\*\*)Il simbolo  $\vec{\phantom{v}}$  è sempre utilizzato dove occorre.

# Capitolo 1

## La Struttura Atomica

### 1.1 L'atomo di idrogeno

Il problema dell'atomo di idrogeno<sup>1</sup> (e più in generale degli atomi idrogenoidi, cioè dei sistemi con un solo elettrone), è essenzialmente quello di un sistema fisico di due particelle interagenti tramite un potenziale centrale. Un potenziale di questo tipo presenta una simmetria radiale, ovvero dipende solo dal modulo del vettore  $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ .<sup>2</sup> L'Hamiltoniana del sistema è pertanto data da:

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

Data la simmetria radiale del problema, l'Hamiltoniana è ovviamente invariante per rotazioni. Passando alle coordinate del centro di massa, si può scomporre il problema nel moto del baricentro e quello relativo delle due particelle intorno al baricentro. Questo è un cambio di coordinate canonico<sup>3</sup> ed è dato da:

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} & \vec{r} &= \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \\ \vec{P} &= \vec{p}_1 + \vec{p}_2 & \vec{p} &= \frac{m_2\vec{p}_1 - m_1\vec{p}_2}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

con la posizione poi  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  (massa ridotta) e  $M = m_1 + m_2$ , l'Hamiltoniana diventa:

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \equiv H_{C.M.} + H_r$$

e si vede che effettivamente il moto del centro di massa è separato da quello del sistema "ridotto". Questo implica che esiste (almeno) un sistema completo di soluzioni della forma  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi(\vec{r})$ , con  $\Phi(\vec{R})$  funzione d'onda relativa al centro di massa – che descrive quindi il moto di una particella

<sup>1</sup>Questo paragrafo è in realtà preso da:

- "Appunti di Meccanica Quantistica" del corso del Prof. F. Nicodemi - Università di Napoli "Federico II"
- "Appunti di Meccanica Quantistica I" di V. Formato (tratto dalle lezioni del Prof. L. Biferale)

<sup>2</sup>La dipendenza del potenziale di interazione da  $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$  riflette il principio di azione e reazione ed è legata all'omogeneità dello spazio. La presenza del modulo invece è giustificato dalla conservazione del momento angolare, ovvero dall'invarianza per rotazione (isotropia dello spazio).

<sup>3</sup>Dire che la trasformazione è canonica in meccanica quantistica significa dire che gli operatori commutano. In effetti:

$$\begin{aligned} [r_i, P_j] &= (i\hbar - i\hbar)\delta_{ij} = 0 \\ [r_i, p_j] &= \left( \frac{m_2}{M}i\hbar + \frac{m_1}{M}i\hbar \right) \delta_{ij} = i\hbar\delta_{ij} \end{aligned}$$

libera – e  $\psi(\vec{r})$  funzione d'onda del sistema “ridotta”, ovvero quella che descrive il moto relativo delle due particelle. La funzione d'onda completa del sistema ha pertanto la forma:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \vec{P} \cdot \vec{R}}$$

ma la parte interessante è naturalmente quella che descrive il moto relativo delle due particelle.<sup>4</sup> L'equazione agli autovalori di questa parte assume la forma:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Si noti che siccome  $H_r$  è invariante per rotazioni, essa commuta con il momento angolare rispetto al centro del potenziale  $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ , per cui l'insieme di operatori  $(H, \vec{l}^2, l_z)$  commutano ed ammettono una base di autovettori  $\psi_{E,l,m}$  in comune. Siccome  $H_r$  commuta anche con  $l_+$  e  $l_-$ , ogni suo autovalore è almeno  $(2l + 1)$  volte degenere.

Ora è utile sfruttare l'invarianza per rotazioni di  $H_r$ , scrivendo tutto in coordinate sferiche.<sup>5</sup> Il laplaciano in coordinate sferiche è dato da:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} (\vec{r} \times \nabla)^2 = \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 + \frac{1}{r^2} (\vec{r} \times \nabla)^2$$

ed essendo  $\vec{l} = -i\hbar r \times \nabla$ , l'Hamiltoniana “ridotta” assume la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \psi(\vec{r}) + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} \psi(\vec{r}) + V(r) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

### Il laplaciano in coordinate sferiche

Il medesimo risultato può essere ottenuto anche per altra via. Si noti che vale la seguente identità:

$$\begin{aligned} \vec{l}^2 + (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 &= |\vec{r} \times \vec{p}|^2 + (\vec{r} \cdot \vec{p})(\vec{r} \cdot \vec{p}) = \\ &= r^2 p^2 \sin^2 \alpha + (\vec{r} \cdot \vec{r})(\vec{p} \cdot \vec{p}) \cos^2 \alpha + i\hbar(\vec{r} \cdot \vec{p}) = \\ &= r^2 p^2 \sin^2 \alpha + r^2 p^2 \cos^2 \alpha + i\hbar(\vec{r} \cdot \vec{p}) = \\ &= r^2 p^2 + i\hbar(\vec{r} \cdot \vec{p}) \end{aligned}$$

da cui si ricava:

$$p^2 = \frac{\vec{l}^2}{r^2} - \frac{\hbar^2}{r^2} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

che con la semplificazione:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[ r \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + r \left( \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 \right] = \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \left( \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \end{aligned}$$

conduce all'equazione agli autovalori.

<sup>4</sup>Si noti che nel caso specifico dell'atomo di idrogeno poiché risulta  $m_P \approx 1836 m_e$ , la massa ridotta vale circa  $0.999 m_e$ : il centro di massa coincide praticamente con il protone ed il moto è – a tutti gli effetti – il moto dell'elettrone intorno al nucleo.

<sup>5</sup>Supponendo di essere nel sistema di riferimento del nucleo dell'atomo.



Siccome le variabili angolari e radiali sono ormai separate, nella base comune a  $H$ ,  $\vec{l}^2$  e  $l_z$  si può porre la soluzione nella forma  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ , ottenendo per l'equazione radiale:<sup>6</sup>

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R(r) + V(r)R(r) = ER(r)$$

Questa equazione è indipendente dal numero quantico  $m$  e pertanto è effettivamente  $2(l+1)$  volte degenerata. Ponendo ora  $u(r) \equiv rR(r)$ , l'equazione prende infine la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[ \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r) \quad (1.1)$$

Come nel caso classico, per il moto radiale si trova un'equazione unidimensionale per una particella di massa  $\mu$  nel *potenziale effettivo*  $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$ , con  $r \in [0, +\infty)$ . Il termine aggiuntivo al potenziale corrisponde al potenziale centrifugo classico.

Affinché la  $H_r$  sia ben definito sulle funzioni a quadrato sommabile in  $\mathbb{R}^3$  occorre che l'operatore  $p_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$  sia hermitiano sulle funzioni di  $r$  a quadrato sommabile rispetto alla misura  $d\mu = r^2 dr$  per  $r \in [0, +\infty)$ , ovvero che risulti:

$$\int_0^\infty R^*(r) p_r R(r) r^2 dr = \int_0^\infty [p_r R^*(r)] R(r) r^2 dr$$

che implica:

$$\lim_{r \rightarrow 0} rR(r) = 0 \Rightarrow \lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$$

restano quindi escluse dal dominio di hermiticità di  $H_r$  le funzioni che vanno nell'origine come  $1/r$ , che pure sono a quadrato sommabile in  $\mathbb{R}^3$ .

Dal punto di vista del problema unidimensionale equivalente, dovendo essere  $r \geq 0$  si può pensare che per evitare che la particella "penetri" nella zona "proibita"  $r < 0$  occorra mettere una barriera di potenziale infinita in  $r = 0$  e, come è noto dallo studio dei problemi unidimensionali, ciò comporta  $u(0) = 0$ .

Nel caso specifico dell'atomo di idrogeno, la massa ridotta  $\mu = m_p m_e / (m_p + m_e) \sim m_e \equiv m$  coincide praticamente con la massa dell'elettrone ed il potenziale centrale è quello Coulombiano  $V(r) = -e^2/r$ . L'equazione (1.1) assume allora la forma:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[ \frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2me^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0 \quad (1.2)$$

Avendo chiarito il comportamento che la funzione deve avere nell'origine, bisogna definire il comportamento per  $r \rightarrow \infty$ . In questo caso l'equazione diventa:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

che per  $\forall E > 0$  ammette uno spettro continuo ed autostati impropri. In altri termini, la soluzione è un'onda piana:

$$u(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} r} + B e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} r}$$

<sup>6</sup>Infatti vale:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} rR(r)Y_l^m(\theta, \phi) + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} R(r)Y_l^m(\theta, \phi) + V(r)R(r)Y_l^m(\theta, \phi) = \\ & = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} rR(r)Y_l^m(\theta, \phi) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R(r)Y_l^m(\theta, \phi) + V(r)R(r)Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned}$$

dalla quale si può omettere il fattore comune  $Y_l^m(\theta, \phi)$  ed in cui le derivate parziali rispetto ad  $r$  diventano delle derivate totali.

Per analizzare il caso  $E < 0$ , si ponga preliminarmente  $r_0 = \frac{\hbar^2}{m\varepsilon^2}$  (7) e  $\varepsilon^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$ . (8) L'equazione (1.2) prende allora la forma:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[ -\varepsilon^2 + \frac{2}{r_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0$$

ponendo ora<sup>9</sup>  $u(r) = e^{-\varepsilon r} f(r)$  si ottiene l'equazione per  $f(r)$ :

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} - 2\varepsilon \frac{df(r)}{dr} + \left[ \frac{2}{r_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f(r) = 0 \quad (1.3)$$

con la condizione che  $f(0) = 0$ . Si può ora certamente richiedere che la soluzione sia espandibile in serie di potenze, pertanto si cercheranno soluzioni nella forma:

$$f(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+\alpha}$$

dove la condizione  $f(0) = 0$  implica senz'altro  $\alpha > 0$ . Sostituendo lo sviluppo nella (1.3) si ottiene:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[ (n+\alpha)(n+\alpha-1)a_n r^{n+\alpha-2} - 2\varepsilon(n+\alpha)a_n r^{n+\alpha-1} + \frac{2}{r_0} a_n r^{n+\alpha-1} - l(l+1)a_n r^{n+\alpha-2} \right] = 0$$

Per l'indipendenza lineare delle potenze, devono quindi essere nulli tutti i coefficienti della serie. Per il termine più basso, ovvero  $n = 0$  e  $r^{\alpha-2}$ , si ottiene:

$$[\alpha(\alpha-1) - l(l+1)] a_0 r^{\alpha-2}$$

da cui segue immediatamente:

$$\alpha(\alpha-1) = l(l+1) \quad \Rightarrow \quad \alpha = -l \text{ oppure } \alpha = l+1$$

dove però la soluzione  $\alpha = -l$  deve evidentemente essere scartata a causa del comportamento richiesto nell'origine.<sup>10</sup> Per gli altri termini, si riorganizza il resto della serie mandando  $n$  in  $n+1$ :

$$[\alpha(\alpha-1) - l(l+1)] a_0 r^{\alpha-2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ [(n+\alpha+1)(n+\alpha) - l(l+1)] a_{n+1} + \left( 2\varepsilon(n+\alpha) - \frac{2}{r_0} \right) a_n \right\} r^{n+\alpha+1} = 0$$

da cui si ottiene la relazione di ricorrenza per calcolare i coefficienti:

$$a_{n+1} = \frac{2[\varepsilon(n+\alpha) - 1/r_0]}{(n+\alpha+1)(n+\alpha) - l(l+1)} a_n$$

con  $\alpha = l(l+1)$ . Da questa relazione si vede che il raggio di convergenza della serie è infinito:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_{n+1}}{a_n} = 0$$

dunque definisce una soluzione su tutto l'asse reale. Tuttavia per  $n$  grande vale  $a_{n+1} \sim \frac{2\varepsilon}{n} a_n$  il che implica che il comportamento asintotico della serie sia  $f(r) \rightarrow \sim e^{2\varepsilon r}$  (a meno di potenze di  $r$ ), ovvero  $u(r) \rightarrow \sim e^{\varepsilon r}$  che non appartiene a  $\mathcal{L}^2$ . Quindi per un generico valore di  $\varepsilon$  (11) la soluzione dell'equazione esiste, ma non è a quadrato sommabile, e pertanto *non è fisicamente accettabile*. Per

<sup>7</sup>Questo è il cosiddetto *raggio di Bohr*.

<sup>8</sup> $\varepsilon$  ha le dimensioni di inverso di una lunghezza.

<sup>9</sup>Per avere degli stati legati.

<sup>10</sup>Il termine  $n = 0$  nella sommatoria andrebbe infatti come  $1/r^l$ .

<sup>11</sup>L'unico valore su cui si può imporre qualche restrizione, essendo  $n$  un indice e  $l$  fissato.

avere dunque soluzioni che siano accettabili *fisicamente*, occorre che la serie sia tronca e si riduca ad un polinomio, ovvero che  $\exists k : a_k \neq 0 \Rightarrow a_{k+1} = 0$ . Ciò avviene se  $\varepsilon = 1/(k+l+1)r_0$ , ovvero se:

$$E = -\frac{me^4}{2(k+l+1)^2\hbar^2} = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} \quad n \equiv k+l+1$$

questi sono i *livelli energetici dell'atomo di idrogeno*, ovvero *gli unici valori permessi per l'energia di uno stato legato affinché la soluzione dell'equazione di Schrödinger sia a quadrato sommabile*. Poiché il valore dell'energia dipende solo dal numero quantico  $n$  si vede che per ogni valore di  $E$  sono possibili tutti i valori del momento angolare con  $0 \leq l \leq n-1$ . Poiché ogni valore di  $l$  è  $2l+1$  volte degenerare si trova che ogni livello energetico dell'atomo d'idrogeno ha degenerazione:<sup>12</sup>

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \sum_{l=1}^n (2l+1) = 2 \sum_{l=1}^n l + n = \frac{2n(n-1)}{2} + n = n^2 - n + n = n^2$$

Tranne che per lo stato fondamentale (non degenerare) questa è maggiore di quella comune a tutti i potenziali centrali e corrisponde all'invarianza per rotazioni. In effetti questa maggiore degenerazione è una peculiarità del potenziale coulombiano e si può dimostrare che essa corrisponde al fatto che solo questo potenziale (tra quelli che variano come potenza inversa della distanza) ammette orbite chiuse.

Dalle considerazioni svolte si ottiene che la parte radiale delle autofunzioni dell'hamiltoniana per l'atomo d'idrogeno sono della forma:

$$R_{n,l}(r) = e^{-\frac{r}{nr_0}} r^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/nr_0)$$

dove  $L_p^q(x)$  è un polinomio in  $x$  di ordine  $p$  denominato *polinomio associato di Laguerre*. Questi polinomi sono dati da:

$$L_p^q = (-1)^q \frac{d^q}{dx^q} L_{p+q}(x)$$

e dove i *polinomi di Laguerre* sono definiti da:

$$L_p(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} (x^p e^{-x})$$

in particolare  $L_0^k(x) = k!$ . Si può dimostrare che i polinomi  $L_p^q(x)$  hanno  $p$  zeri per  $x \in [0, \infty)$ . I polinomi di Laguerre costituiscono l'ortogonalizzazione delle potenze in  $[0, \infty)$  rispetto alla misura  $e^{-x}$ . Una base di autostati (nel sottospazio degli stati a energia negativa) è quindi caratterizzabile con i tre numeri quantici  $n$ ,  $l$  e  $m$ :

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

a meno del fattore di normalizzazione. In particolare, per il livello fondamentale si trova:

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = e^{-\varepsilon r} Y_0^0(\theta, \phi) = e^{-\varepsilon r}$$

cioè è come se l'elettrone fosse "diffuso" in un volume sferico.

## 1.2 Sistemi di particelle identiche

Si consideri la funzione d'onda di un sistema composto da due particelle, eventualmente identiche. Siano  $\varphi_1(\vec{r}_1)$  e  $\varphi_2(\vec{r}_2)$  le due funzioni d'onda delle singole particelle, ciascuna rispettivamente nello spazio di Hilbert  $\mathcal{H}_1$  e  $\mathcal{H}_2$ . La funzione d'onda che descrive il sistema è data dal prodotto delle due:

$$\varphi_1(\vec{r}_1) \in \mathcal{H}_1, \quad \varphi_2(\vec{r}_2) \in \mathcal{H}_2 \quad : \quad \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \in \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$$

<sup>12</sup>Vale la:

$$\sum_{i=1}^n i = \frac{n(n+1)}{2}$$

Ora lo stato per scambio di particelle può essere espresso in due modi a seconda che nello stato iniziale le particelle siano sovrapposte o meno:

$$\begin{cases} \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \rightarrow \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1) & \text{partic. non sovrapposte} \\ \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1) & \text{partic. sovrapposte} \end{cases}$$

Le due funzioni  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  e  $\bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$  sono in linea di principio diverse e potrebbero anche essere ortogonali. D'altra parte, se le due particelle sono identiche le due funzioni d'onda devono rappresentare lo stesso statico dinamico. Pertanto tutti i possibili stati generati da  $\psi_0$  e  $\bar{\psi}_0$  sono "degeneri per scambio", questo sottospazio prende quindi il nome di *sottospazio di degenerazione per scambio*.

A partire dai due stati di singola particella  $\varphi_1(\vec{r}_1)$  e  $\varphi_2(\vec{r}_2)$  è possibile costruire stati del sistema che sono simmetrici o antisimmetrici per scambio delle particelle, cioè quindi che restano immutati o che cambiano di segno per scambio delle due particelle. Questi stati sono espressi da:

$$\begin{aligned} \psi_0^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) + \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)] \\ \psi_0^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)] \end{aligned}$$

gli stati a simmetria definita possono essere costruiti per altro anche a partire dalle funzioni d'onda per particelle sovrapposte:

$$\begin{aligned} \psi_0^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \\ \psi_0^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \end{aligned}$$

Quindi, per un sistema composto da due particelle identiche si possono costruire due funzioni d'onda degeneri per scambio e due a simmetria definita. Il sottospazio generato da questi ultimi coincide con lo spazio di degenerazione per scambio, ma i due stati a simmetria definita godono di proprietà particolari che li rendono più interessanti.

Innanzitutto, *un autostato dell'Hamiltoniana ha sempre simmetria definita*. Questa proprietà o è già posseduta dall'autostato (nel caso non degeneri) o è facilmente ottenibile (per autostati degeneri). Per dimostrare ciò, si consideri un autostato dell'Hamiltoniana:

$$H\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

**E non degeneri.** L'autostato  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  è o simmetrico o antisimmetrico. Infatti se l'autostato è non degeneri, qualunque funzione d'onda che rappresenti quello stato deve appartenere alla classe di equivalenza degli elementi dello spazio di Hilbert che differiscono per una costante. D'altra parte se si scambiano le particelle la fisica del sistema non cambia, e dunque scambiando le particelle si devono avere due autofunzioni relative allo stesso autovalore dell'energia. In altre parole scambiando le particelle un'autofunzione non degeneri deve differire solo per una costante moltiplicativa.<sup>13</sup>

$$\mathcal{P}\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = k\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

D'altra parte, è ovvio che riscambiando le particelle si deve riottenere la funzione di partenza:

$$\mathcal{P}\mathcal{P}\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{P}k\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |k|^2\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

da cui discende immediatamente  $|k|^2 = 1 \Rightarrow k = \pm 1$ .

**E degeneri.** È sempre possibile costruire autostati (dell'autospazio relativo all'autovalore degeneri  $E$ ) che siano simmetrici o antisimmetrici per scambio delle particelle:

$$\begin{aligned} \psi_0^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \\ \psi_0^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \end{aligned}$$

<sup>13</sup>Qui  $\mathcal{P}$  rappresenta l'operatore di permutazione delle particelle.

e poiché scambiando le particelle la fisica del sistema non deve cambiare, le due funzioni  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  e  $\bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$  appartengono sicuramente allo stesso autospazio degenere. Inoltre, la proprietà di simmetria/antisimmetria si conserva durante l'evoluzione temporale del sistema.

Si dimostrerà ora che il sottospazio di degenerazione per scambio ed il sottospazio generato dalla coppia di stati a simmetria definita coincidono. Si considerino i due sottospazi in questione:

$$\{\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\}$$

questo è il sottospazio generato da uno stato arbitrario e da quello ottenuto scambiando le particelle. Gli elementi di questo sottospazio individuano tutti lo stesso stato fisico, per definizione di particelle identiche, mentre

$$\{\psi_0^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \psi_0^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\}$$

è il sottospazio generato dai due autostati a simmetria definita, l'uno simmetrico e l'altro antisimmetrico per scambio di particelle. Tutti gli elementi di questo sottospazio sono non paralleli a quelli di base e non hanno simmetria definita.

Esplicitando le due funzioni d'onda che generano il secondo sottospazio:

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)], \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \right\}$$

e confrontandoli con quelli del primo sottospazio, appare evidente come gli uni siano combinazione lineare degli altri. Infatti si passa da un sottospazio ad un altro tramite una matrice di trasformazione,<sup>14</sup> ovvero:

$$\begin{bmatrix} \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \psi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_0^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \psi_0^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{bmatrix}$$

La degenerazione di scambio introduce delle difficoltà. Per illustrare il punto, si consideri lo stato di due particelle identiche:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \alpha\psi^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \beta\psi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

con  $\alpha$  e  $\beta$  arbitrari, ma tali che  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Si verifica che si tratta di uno stato a simmetria non definita appartenente al sottospazio generato dai due stati simmetrico e antisimmetrico, dunque al sottospazio di degenerazione. In altre parole le possibili scelte di  $\alpha$  e  $\beta$  "coprono" il sottospazio di degenerazione.

Si calcoli ora la probabilità di trovare una qualunque delle due particelle nel punto  $\vec{r}'$ , e l'altra in un punto  $\vec{r}''$ .<sup>15</sup>

$$\begin{aligned} Prob(\vec{r}', \vec{r}'') &= |\psi(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + |\psi(\vec{r}'', \vec{r}')|^2 = \\ &= \left[ \alpha\psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') + \beta\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') \right] \times \\ &\quad \times \left[ \alpha^* \psi^{*(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') + \beta^* \psi^{*(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') \right] + \\ &\quad + \left[ \alpha\psi^{(S)}(\vec{r}'', \vec{r}') + \beta\psi^{(A)}(\vec{r}'', \vec{r}') \right] \times \\ &\quad \times \left[ \alpha^* \psi^{*(S)}(\vec{r}'', \vec{r}') + \beta^* \psi^{*(A)}(\vec{r}'', \vec{r}') \right] = \\ &= |\alpha|^2 |\psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + \alpha\beta^* \psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') \psi^{*(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') + \\ &\quad + \beta^* \alpha \psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') \psi^{*(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') + |\beta|^2 |\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + \\ &\quad + |\alpha|^2 |\psi^{(S)}(\vec{r}'', \vec{r}')|^2 + \alpha\beta^* \psi^{(S)}(\vec{r}'', \vec{r}') \psi^{*(A)}(\vec{r}'', \vec{r}') + \\ &\quad + \beta^* \alpha \psi^{(A)}(\vec{r}'', \vec{r}') \psi^{*(S)}(\vec{r}'', \vec{r}') + |\beta|^2 |\psi^{(A)}(\vec{r}'', \vec{r}')|^2 \end{aligned}$$

<sup>14</sup>Che è in effetti una rotazione, dal momento che  $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$

<sup>15</sup>Si ricordi che si vuole la probabilità che o l'una o l'altra particella si trovi in  $\vec{r}'$  o in  $\vec{r}''$  e dunque la probabilità è la somma delle probabilità dei due singoli eventi. Si noti inoltre che qui si tratta del modulo quadro di numeri complessi e non della norma quadra funzioni. Infatti si tratta del modulo quadro del valore complesso che le funzioni d'onda assumono due punti fissati.

utilizzando le proprietà di simmetria:

$$\begin{aligned}
&= |\alpha|^2 |\psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + \alpha\beta^* \psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') \psi^{*(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') + \\
&\quad + \beta^* \alpha \psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') \psi^{*(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') + |\beta|^2 |\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + \\
&\quad + |\alpha|^2 |\psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 - \alpha\beta^* \psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') \psi^{*(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') + \\
&\quad - \beta^* \alpha \psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') \psi^{*(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') + |\beta|^2 |\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 = \\
&= 2 \left( |\alpha|^2 |\psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + |\beta|^2 |\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 \right)
\end{aligned}$$

Ora, questa quantità è la probabilità che una misura dia un certo risultato, cioè la probabilità di avere una certa configurazione quando il sistema si trova in questo stato a simmetria non definita. Si tratta di un osservabile e, come si può vedere, quest'osservabile dipende da  $\alpha$  e  $\beta$ . Si è dunque giunti ad un assurdo: valori diversi di  $\alpha$  (quello di  $\beta$  ne viene di conseguenza), comportano valori di aspettazione diversi di un osservabile, d'altra parte valori diversi di  $\alpha$  significano passare da uno stato degenerare per scambio ad un altro. Dunque si potrebbe stabilire in quale degli stati degeneri per scambio si trova il sistema: lo scambio di particelle sarebbe legato ad un osservabile. E questo è un assurdo perché le particelle sono identiche. Per risolvere questa contraddizione si introduce il

**Postulato di simmetrizzazione:** *Lo stato di un sistema con (due o più) particelle identiche può essere solo una funzione d'onda simmetrica o antisimmetrica rispetto allo scambio di particelle.*

In questo modo si elimina la degenerazione di scambio, ma a prezzo di introdurre un *postulato*.

Quello che invece è dimostrabile è un legame tra la proprietà di simmetria o di antisimmetria con lo spin delle particelle:<sup>16</sup>

**Teorema spin-statistica:** *Se un sistema è composto da particelle identiche e le particelle hanno spin semintero, allora la funzione d'onda del sistema deve essere antisimmetrica rispetto allo scambio delle particelle (fermioni). Se le particelle hanno spin intero la funzione d'onda deve essere simmetrica rispetto allo scambio delle particelle (bosoni).*

Se l'Hamiltoniana del sistema è tale da poter essere scritta come somma di tante Hamiltoniane di singola particella, allora, se non si tenesse conto del postulato di simmetrizzazione, un'autofunzione dell'Hamiltoniana sarebbe il prodotto delle autofunzioni di singola particella (separazione delle variabili).

Dovendo invece richiedere l'antisimmetria per scambio di una qualunque coppia di particelle, bisogna costruire una opportuna combinazione lineare di tali autofunzioni di singola particella. Tale combinazione lineare risulta essere il determinante di una matrice (il cosiddetto *determinante di Slater*) costruita mettendo in colonna le diverse funzioni di singola particella, ed attribuendo ogni colonna alle diverse particelle (detto in altri termini, le funzioni di ogni riga rappresentano la particella nelle diverse posizioni):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) & \psi_{n_1}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{n_1}(\vec{r}_N) \\ \psi_{n_2}(\vec{r}_1) & \psi_{n_2}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{n_2}(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{n_N}(\vec{r}_1) & \psi_{n_N}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{n_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Se invece si ricerca una funzione totalmente simmetrica si utilizza il *permanente*, cioè la somma di tutte le possibili permutazioni dei prodotti delle  $n$  funzioni di singola particella assegnate alle  $n$  particelle.<sup>17</sup>

<sup>16</sup>La dimostrazione riguarda però l'ambito della teoria dei campi relativistica e non verrà data in questa sede.

<sup>17</sup>In matematica, il *permanente* di una matrice quadrata  $n \times n$  è definito come:

$$\text{perm}(A) = \sum_{\sigma \in S_n} \prod_{i=1}^n a_{i\sigma_i}$$

dove  $\sigma_i$  è una permutazione, cioè un elemento de gruppo simmetrico  $S_n$ . La definizione è simile a quella di determinante.

## 1.3 Atomi a due elettroni

Si tratterà qui un modello per descrivere un atomo con due elettroni. Si può pensare all'atomo di elio, ma il modello che sarà presentato va bene per qualunque ione cui rimangono due soli elettroni.

Sia  $Z$  la carica del nucleo,  $M$  la sua massa, siano poi  $e$  e  $m$  rispettivamente la carica e la massa dell'elettrone.

Per semplicità si considererà prima l'approssimazione in cui la massa del nucleo è infinitamente più grande della massa degli elettroni, evitando così di separare il centro di massa. La separazione del centro di massa – a differenza di quanto avviene per l'atomo di idrogeno – non è esatta, quindi se si studia il solo moto relativo si trascurano dei termini (termini di *polarizzazione di massa*).<sup>18</sup>

Questo è un discorso qualitativo che sarà trattato rigorosamente nel seguito. Nel seguito si giustificherà anche rigorosamente la separazione tra parte spaziale e parte di spin.

Infine, si lavorerà in unità atomiche.

In queste ipotesi, l'Hamiltoniana<sup>19</sup> del sistema è data da:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1^2} - \frac{Z}{r_2^2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (1.4)$$

Si noti che questa Hamiltoniana è invariante per scambio di particelle, non compaiono inoltre operatori di spin. Questo significa che per l'evoluzione del sistema si può utilizzare l'equazione di Schrödinger al posto di quella di Dirac, la quale agisce solo sulla "parte spaziale" della funzione d'onda.

In generale il postulato di simmetrizzazione e il teorema spin-statistica impongono che nel caso un sistema sia composto da due o più particelle identiche con spin semintero, i suoi autostati siano nel complesso antisimmetrici per scambio di particelle. Tuttavia, i sistemi composti da due particelle con spin  $\frac{1}{2}$  godono di un'ulteriore proprietà: è possibile ottenere che anche la parte spaziale e la parte di spin prese da sole abbiano simmetria definita per scambio di particelle.

Per dimostrare questa proprietà si studieranno in dettaglio gli autostati del sistema.

### 1.3.1 Autostato di Singola Particella

Lo spin e la parte spaziale si riferiscono a due variabili dinamiche diverse, si può quindi descrivere lo stato di singola particella come prodotto di una funzione della posizione per una autofunzione dello spin e si possono considerare separatamente le autofunzioni di  $S_z$  relative agli autovalori  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ . In altre parole, si tratta di elementi di  $\mathcal{H} \otimes SU(2)$ . In particolare, se lo stato di spin della particella è autostato di  $S_z$ , lo spinore sarà uno dei due elementi di base, quindi lo stato del sistema avrà la forma:

$$\psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \psi(\vec{r}) \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{oppure} \quad \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \psi(\vec{r}) \end{bmatrix}$$

se invece la particella non si trova in uno stato di spin definito, ovvero non si trova in un autostato di  $S_z$ , allora la forma dello stato sarà una opportuna combinazione dei due:

$$\psi_+(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_-(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{bmatrix}$$

dove le due funzioni rappresentano rispettivamente la proiezione dello stato della particella sui due sottospazi  $S_z = \frac{1}{2}$  e  $S_z = -\frac{1}{2}$ .

Questo è quanto emerge dalla teoria di Pauli dello spin.

### 1.3.2 Autostati dei Sistemi di due Particelle

Per costruire l'autostato completamente antisimmetrico che descrive il sistema composto da due particelle bisogna costruire il determinante di Slater, i cui elementi sono i due autostati di singola particella attribuiti alle due particelle. Denotando con  $\chi_{s_n}$  la funzione d'onda di spin e con un numero

<sup>18</sup>Questi termini sono comunque molto piccoli e quindi trascurandoli non si commette un grosso errore.

<sup>19</sup>A nucleo fisso per quanto appena detto.

tra parentesi che specifica a quale particella sono attribuite le funzioni d'onda, il determinante è dato da:

$$\begin{vmatrix} \psi_{k_1}(\vec{r}_1)\chi_{S_1}(1) & \psi_{k_2}(\vec{r}_1)\chi_{S_2}(1) \\ \psi_{k_1}(\vec{r}_2)\chi_{S_1}(2) & \psi_{k_2}(\vec{r}_2)\chi_{S_2}(2) \end{vmatrix}$$

Le due autofunzioni della parte spaziale sono identificate da un indice  $k_i$ . Sviluppando si ottiene:

$$\psi_{k_1}(\vec{r}_1)\chi_{S_1}(1) \cdot \psi_{k_2}(\vec{r}_2)\chi_{S_2}(2) - \psi_{k_2}(\vec{r}_1)\chi_{S_2}(1) \cdot \psi_{k_1}(\vec{r}_2)\chi_{S_1}(2)$$

Il problema è che questa autofunzione – per lo spin totale – è degenera.

Infatti lo spin è un momento angolare, ed il teorema di addizione dei momenti angolari afferma che se si sommano due momento angolari il cui modulo quadro vale  $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ , il modulo quadro del momento angolare totale può valere  $j = |\vec{j}_1 - \vec{j}_2| = 0$  oppure  $j = |\vec{j}_1 + \vec{j}_2| = 1$ .

L'autovalore  $s = 0$  non è degenera rispetto a  $S_z$ , mentre esistono tre autostati diversi relativi con autovalore  $s = 1$  del modulo quadro dello spin totale, ma relativi a diversi autovalori rispetto a  $S_z$ . Per passare dalla rappresentazione nell'autobase relativa allo spin totale  $\vec{S}$  a quella degli autostati comuni al modulo quadro  $S^2$  e  $S_z$ , si possono utilizzare i coefficienti di Clebsh-Gordan. Tuttavia, visto che il sistema in esame comprende solo due particelle, il calcolo diretto è ugualmente semplice. Questo calcolo fornisce per l'autofunzione dello spin totale scritta in termini delle autofunzioni di singola particella:

$$\begin{aligned} \text{singoletto} \begin{cases} \chi_{0,0}(1,2) & = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{cases} \\ \text{tripletto} \begin{cases} \chi_{1,-1}(1,2) & = \beta(1)\beta(2) \\ \chi_{1,0}(1,2) & = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \chi_{1,1}(1,2) & = \alpha(1)\alpha(2) \end{cases} \end{aligned}$$

dove i numeri a pedice indicano rispettivamente gli autovalori di  $S^2$  e  $S_z$  del sistema totale. Il primo vettore è l'unico relativo all'autovalore  $s = 0$  ed è pertanto non degenera, gli altri tre sono relativi all'autovalore degenera  $s = 1$ , con numeri quantici  $m_s \in \{-1, 0, 1\}$  relativi a  $S_z$ . Il primo stato si dice di *singoletto*, gli altri di *tripletto*. Vale la pena notare che lo stato di singoletto è antisimmetrico, mentre quelli di tripletto sono simmetrici.

Si è quindi appena mostrato che *dal momento che lo stato totale deve essere antisimmetrico per scambio di particelle e che la parte di spin è a simmetria definita, allora anche la parte spaziale deve sempre essere a simmetria definita*. Gli stati descritti da una funzione d'onda la cui parte spaziale è simmetrica si diranno *para-stati*, mentre quelli descritti da una funzione d'onda la cui parte spaziale è antisimmetrica si diranno *orto-stati*.

Si può quindi ora ricercare lo spettro dell'Hamiltoniana a due particelle (1.4). In prima istanza si farà l'ipotesi che le due particelle non interagiscano fra di loro, trascurando quindi il relativo termine nell'Hamiltoniana che diventa:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}$$

ovvero la somma di due Hamiltoniane idrogenoidi.

### 1.3.3 Modello a Particelle non Interagenti

Poiché lo spettro delle singole Hamiltoniane è noto, si può costruire il determinante di Slater che rappresenterà l'autofunzione totale antisimmetrica a partire dalle autofunzioni delle singole particelle, che in questo caso sono quelle dell'atomo di idrogeno. Si indichi con  $\psi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}_i)$  le parti spaziali delle autofunzioni idrogenoidi della particella  $i$ . Allora, tenendo conto anche dello spin, le autofunzioni per la singola particella sono date da:

$$\psi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}_i)\chi_{s, m_s}(i)$$



dove con  $m_s$  si indica la componente  $z$  dello spin ed il pedice  $s$  per lo spin totale.<sup>20</sup> I corrispondenti autovalori in unità atomiche sono:

$$E_{n_i} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_i^2}$$

quindi gli autovalori dell'Hamiltoniana totale sono dati dalla somma:

$$E_{n_1, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{Z^2}{2} \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

L'autostato fondamentale dell'atomo di idrogeno è noto, ne consegue immediatamente che l'autostato fondamentale del sistema a due particelle non interagenti con nucleo di massa infinita è dato da (da ora in poi si lavorerà in unità atomiche con  $r_B \equiv 1$ ):

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} Z^3 e^{-2Z(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}$$

si noti che nello stato fondamentale di singola particella, i numeri quantici  $l$  ed  $m$  non possono variare e quindi le parti spaziali delle funzioni d'onda di singola particella sono per forza uguali. Ciò significa che la parte spaziale antisimmetrica  $\psi_{1,0,0}(\vec{r}_1)\psi_{1,0,0}(\vec{r}_2) - \psi_{1,0,0}(\vec{r}_2)\psi_{1,0,0}(\vec{r}_1)$  è sempre nulla. Ne consegue che la parte spaziale è simmetrica (para-stato) e pertanto quella di spin deve essere antisimmetrica (singoletto). *Quando entrambe le particelle sono nello fondamentale, queste devono avere spin opposto* (e questo salva il principio di Pauli) e non c'è l'ambiguità dovuta alla degenerazione di scambio.

### 1.3.4 Modello a Particelle Interagenti

In questo caso l'interazione coulombiana fra le particelle può essere trattata come perturbazione o con il metodo variazionale.

#### Metodo Perturbativo

L'Hamiltoniana in questo caso si scrive:

$$H = H_0 + V$$

con:

$$H_0 = -\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad V = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

occorre quindi calcolare l'elemento di matrice  $\langle n | V | n \rangle$ . Essendo interessati allo stato fondamentale, si prenderà in considerazione l'elemento  $\langle 1 | V | 1 \rangle$ .

La funzione d'onda dello stato fondamentale è:

$$\varphi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} Z^3 e^{-2Z(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}$$

pertanto la correzione al primo ordine è costituita dall'elemento di matrice:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \varphi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V | \varphi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \int_0^\infty \varphi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \varphi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{e^{-2Z(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

per semplificare il calcolo di questo integrale conviene sviluppare il termine di interazione in funzioni di Legendre e quindi di armoniche sferiche:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_2, \phi_2)$$

<sup>20</sup>Questa è una vera pignoleria in questo contesto, in quanto vale sempre  $\frac{1}{2}$ .

dove evidentemente si è fatta la posizione  $r_< = \min\{r_1, r_2\}$  e  $r_> = \max\{r_1, r_2\}$ . Ora, evidentemente le armoniche sferiche sono in  $(\theta, \phi)$ , mentre l'integrale è in  $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ . Occorre quindi cambiare le coordinate ed integrare sulla sfera:

$$\begin{aligned} \frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{e^{-2Z(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ \frac{Z^6}{\pi^2} \left[ \int_0^\infty \sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \right] \times \\ \times e^{-2Z(r_1+r_2)} r_1^2 r_2^2 dr_1 d\Omega_1 dr_2 d\Omega_2 \end{aligned}$$

portando ora le sommatorie fuori il segno di integrale<sup>21</sup> il termine si riduce a<sup>22</sup>

$$\begin{aligned} \frac{Z^6}{\pi^2} \sum_{\substack{0 \leq l \leq \infty \\ -l \leq m \leq l}} \frac{4\pi}{2l+1} \int_{\odot_2} \left\{ \int_{\odot_1} \left[ \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right] \times \right. \\ \left. \times Y_l^{m*}(\theta_1, \phi_1) d\Omega_1 \right\} Y_2^m(\theta_2, \phi_2) d\Omega_2 \end{aligned}$$

ed essendo le variabili di integrazione diverse si possono portare fuori gli integrali uno ad uno:

$$\frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)} \sum_{\substack{0 \leq l \leq \infty \\ -l \leq m \leq l}} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \int_{\odot_2} Y_2^m(\theta_2, \phi_2) d\Omega_2 \int_{\odot_1} Y_1^{m*}(\theta_1, \phi_1) d\Omega_1$$

Consideriamo ora l'integrale sulla sfera  $n$ . Moltiplicando e dividendo per  $\sqrt{4\pi}$  si ha:

$$\sqrt{4\pi} \int_{\odot_n} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Y_l^m(\theta_n, \phi_n) d\Omega_n$$

ricordando che  $\frac{1}{\sqrt{4\pi}} = Y_0^0(\theta, \phi)$  e che le armoniche sferiche sono ortonormalizzate:

$$\sqrt{4\pi} \int_{\odot_n} Y_0^0(\theta, \phi) Y_l^m(\theta_n, \phi_n) d\Omega d\Omega_n = \sqrt{4\pi} \delta_{l,0} \delta_{m,0}$$

l'integrale di correzione al primo ordine diventa:

$$\begin{aligned} &= \frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)} \sum_{\substack{0 \leq l \leq \infty \\ -l \leq m \leq l}} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 \delta_{l,0} \delta_{m,0} dr_1 dr_2 = \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 = \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Zr_1} e^{-Zr_2} \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 = \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[ \int_0^\infty e^{-Zr_2} \frac{1}{r_>} r_2^2 dr_2 \right] dr_1 = \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-2Zr_2} \frac{1}{r_1} r_2^2 dr_2 \right] dr_1 = \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right] dr_1 \end{aligned} \tag{1.5}$$

<sup>21</sup>Le serie sulle armoniche sferiche convergono uniformemente, quindi il passaggio è lecito.

<sup>22</sup>Con la notazione  $\int_{\odot_n}$  si intende un integrale esteso ad una sfera  $n$ .

ed a questo punto occorre calcolare i singoli integrali in  $dr_2$ . Il primo può essere integrato ripetutamente per parti:

$$\begin{aligned} \int_0^R r^2 e^{-2Zr} dr &= -r^2 \frac{e^{-2Zr}}{2Z} \Big|_0^R + \int_0^R 2r \frac{e^{-2Zr}}{2Z} dr = \\ &= -R^2 \frac{e^{-2ZR}}{2Z} + \left. -r \frac{e^{-2Zr}}{2Z^2} \right|_0^R + \int_0^R \frac{e^{-2Zr}}{2Z^2} dr = \\ &= -\frac{R^2}{2Z} e^{-2ZR} - \frac{R}{2Z^2} e^{-2ZR} + \left. -\frac{e^{-2Zr}}{4Z^3} \right|_0^R = \\ &= -\frac{R^2}{2Z} e^{-2ZR} - \frac{R}{2Z^2} e^{-2ZR} + \left( -\frac{1}{4Z^3} e^{-2ZR} + \frac{1}{4Z^3} \right) = \\ &= -\frac{R^2}{2Z} e^{-2ZR} - \frac{R}{2Z^2} e^{-2ZR} - \frac{1}{4Z^3} e^{-2ZR} + \frac{1}{4Z^3} \end{aligned}$$

Anche il secondo può essere integrato per parti:

$$\begin{aligned} \int_0^R r e^{-2Zr} dr &= -\frac{r}{2Z} e^{-2Zr} \Big|_0^R + \int_0^R \frac{e^{-2Zr}}{2Z} dr = \\ &= \frac{R}{2Z} e^{-2ZR} + \left. -\frac{e^{-2Zr}}{2Z^2} \right|_0^R = \frac{R}{2Z} e^{-2ZR} + \frac{e^{-2ZR}}{4Z^2} \end{aligned}$$

e rimettendo i risultati nell'espressione totale (1.5):

$$\begin{aligned} 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right] dr_1 &= \\ = 16Z^6 \int_0^\infty r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[ -r_1 \frac{e^{-2Zr_1}}{2Z} - \frac{e^{-2Zr_1}}{2Z^2} - \frac{e^{-2Zr_1}}{4r_1 Z^3} + \frac{1}{4r_1 Z^3} + \right. \\ \left. + r_1 \frac{e^{-2Zr_1}}{2Z} + \frac{e^{-2Zr_1}}{4Z^2} \right] dr_1 &= \\ = 16Z^6 \int_0^\infty r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[ -\frac{e^{-2Zr_1}}{4Z^2} + \frac{1}{4r_1 Z^3} - \frac{e^{-2Zr_1}}{4r_1 Z^3} \right] dr_1 &= \\ = 4Z^4 \int_0^\infty \left( -r_1^2 e^{-4Zr_1} + \frac{1}{Z} r_1 e^{-2Zr_1} - \frac{1}{Z} r_1 e^{-4Zr_1} \right) dr_1 \end{aligned}$$

si può quindi passare ad eseguire gli integrali separatamente. Il primo:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r^2 e^{-4Zr} dr &= -\frac{e^{-4Zr}}{4Z} r^2 \Big|_0^\infty + \int_0^\infty 2 \frac{e^{-4Zr}}{4Z} r dr = -\frac{e^{-4Zr}}{8Z^2} r \Big|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{e^{-4Zr}}{8Z^2} dr = \\ &= -\frac{e^{-4Zr}}{32Z^3} \Big|_0^\infty = \frac{1}{32Z^3} \end{aligned}$$

il secondo:

$$\int_0^\infty r e^{-2Zr} dr = -\frac{e^{-2Zr}}{2Z} r \Big|_0^\infty + \int_0^\infty 2 \frac{e^{-2Zr}}{2Z} dr = -\frac{e^{-2Zr}}{4Z^2} \Big|_0^\infty = \frac{1}{4Z^2}$$

infine il terzo:

$$\int_0^\infty r e^{-4Zr} dr = -\frac{e^{-4Zr}}{4Z} r \Big|_0^\infty + \int_0^\infty 2 \frac{e^{-4Zr}}{4Z} dr = -\frac{e^{-4Zr}}{16Z^2} \Big|_0^\infty = \frac{1}{16Z^2}$$

ottenendo finalmente la correzione al primo ordine da apportare all'autovalore di stato fondamentale dell'energia che tiene conto dell'interazione fra gli elettroni:

$$E_0^{(1)} = 4Z^2 \left( -\frac{1}{32Z^2} + \frac{1}{4Z^3} - \frac{1}{16Z^3} \right) = \frac{5}{8} Z$$

e quindi l'autovalore dello stato fondamentale corretto al primo ordine (in unità atomiche) è:

$$E_0 = -Z^2 + \frac{5}{8}Z$$

### Metodo Variazionale

Si troverà ora l'autovalore dell'energia relativa all'autostato fondamentale utilizzando il metodo variazionale. Si tratta in effetti di trovare la  $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  che minimizza la quantità:<sup>23</sup>

$$\frac{\langle \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H | \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}{\langle \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}$$

La funzione  $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  di prova sarà evidentemente del tipo:

$$\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{Z_e^3}{\pi} e^{-Z_e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}$$

dove  $Z_e$  è appunto il parametro variazionale. Questa particolare scelta è indotta dal fatto che la funzione d'onda si può fattorizzare come  $\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1)\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_2)$  dove:

$$\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) = \frac{Z_e^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Z_e \vec{r}_i}$$

rappresenta l'autostato fondamentale di un atomo idrogenoide con carica efficace  $Z_e$  (diversa da  $Z$ ). Si suppone, in pratica, che questa funzione d'onda si avvicini abbastanza alla vera autofunzione perché l'introduzione di una  $Z_e$  ridotta descrive bene l'effetto di schermo di un elettrone rispetto all'altro. In altri termini, si suppone che l'interazione con l'altro elettrone si possa schematizzare come un elettrone che interagisce ancora con un campo coulombiano, ma con una carica ("efficacia") ridotta. La funzione di prova è normalizzata, pertanto non si tratta di un problema di minimo condizionato e non è necessario utilizzare il metodo dei moltiplicatori di Lagrange.

Si deve dunque calcolare l'elemento di matrice:

$$\langle \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H | \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \frac{Z_e^6}{\pi^2} \int_0^\infty e^{-Z_e(r_1+r_2)} [T_1 + T_2 + V_1 + V_2 + V_{12}] e^{-Z_e(r_1+r_2)} dr_1 dr_2$$

dove si sono fatte le posizioni:

$$\begin{aligned} T_1 &= -\frac{\nabla_{r_1}^2}{2} & T_2 &= -\frac{\nabla_{r_2}^2}{2} \\ V_1 &= V(r_1) = -\frac{Z}{r_1} & V_2 &= V(r_2) = -\frac{Z}{r_2} \\ V_{12} &= V(r_1, r_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned}$$

Il calcolo dell'integrale può essere evitato sfruttando il teorema del Viriale. Infatti, l'Hamiltoniana di un atomo idrogenoide con carica nucleare  $Z_e$  è data da:

$$H_i = T_i + V_i = -\frac{\nabla_{r_i}^2}{2} - \frac{Z_e}{r_i}$$

ed essendo noto il suo stato fondamentale:

$$\begin{aligned} &\langle \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle + \langle \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \\ &= \langle \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \langle \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1)\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_2) | H_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1)\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_2) \rangle = \\ &= \langle \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | H_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) \rangle = E_0 = -\frac{Z_e^2}{2} \end{aligned}$$

<sup>23</sup>Infatti sussiste la relazione

$$E_0 \leq \frac{\langle \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H | \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}{\langle \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}$$

e quindi minimizzando questa quantità si riesce a stimare per eccesso  $E_0$ .

D'altra parte la funzione del potenziale è omogenea di grado  $-1$ <sup>(24)</sup>, si può quindi applicare il teorema del Viriale che ci permette di concludere:

$$2\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle$$

e dunque:

$$\begin{aligned} \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | H_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle &= \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle + \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = \\ &= \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle - 2\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -\frac{Z_e^2}{2} \end{aligned}$$

cioè

$$\boxed{\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = \frac{Z_e^2}{2}}$$

analogamente:

$$\begin{aligned} \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle + \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle &= \\ = -\frac{1}{2}\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle + \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle &= \\ = \frac{1}{2}\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -\frac{Z_e^2}{2} \end{aligned}$$

cioè

$$\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | -\frac{Z_e}{r_i} | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -Z_e^2$$

notiamo ora che il potenziale che stiamo valutando è  $-\frac{Z}{r_i}$  e non  $-\frac{Z_e}{r_i}$ . Bisogna pertanto moltiplicare tutto per  $Z/Z_e$  per ottenere l'elemento di matrice che interessa:

$$\boxed{\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | -\frac{Z}{r_i} | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -ZZ_e}$$

l'integrale  $\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V_{12} | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle$  è stato invece già calcolato nel contesto della teoria delle perturbazioni, dove si era trovato:

$$\boxed{\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \frac{5}{8}Z_e}$$

Mettendo tutti i vari termini insieme si trova:

$$\begin{aligned} E_0 &\leq \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \\ &= 2\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle + 2\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle + \\ &+ \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V_{12} | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \\ &= 2Z_e^2 - 4ZZ_e + \frac{5}{8}Z_e \end{aligned} \tag{1.6}$$

bisogna ora trovare il minimo di questa funzione rispetto al parametro  $Z_e$ . Per far ciò basta imporre che la derivata rispetto a  $Z_e$  si annulli:

$$\frac{d}{dZ_e} \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \frac{d}{dZ_e} \left( 2Z_e^2 - 4ZZ_e + \frac{5}{8}Z_e \right) = 4Z_e - 4Z + \frac{5}{8} = 0$$

ricavando:

$$Z_e = Z - \frac{5}{16}$$

<sup>24</sup>Infatti:

$$V(tr_i) = -\frac{Z_e}{tr_i} = -t^{-1}\frac{Z_e}{r_i} = -t^{-1}V(r_i)$$

che risostituito nell'espressione (1.6) dell'energia:

$$E_0 \approx \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 - 2Z \left(Z - \frac{5}{16}\right) + \frac{5}{8} \left(Z - \frac{5}{16}\right) = \\ = Z^2 + \frac{25}{256} - \frac{10}{16}Z - 2Z^2 + \frac{10}{16}Z + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{128} = -Z^2 \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}$$

ovvero l'autovalore, che sappiamo essere un'approssimazione per eccesso:

$$E_0 \approx - \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2$$

Si confronti con il risultato ottenuto con il metodo perturbativo  $E_0 = -Z^2 + 5/8Z$ : si nota come il metodo perturbativo corrisponda ad un metodo variazionale non ottimale. Ripristinando le corrette unità di misura, le due correzioni sono date da (indicando con  $E_H = e^2/2a_0 = 13.6$  eV l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno):

$$E_{\text{pert}} = \left(-2Z^2 + \frac{5}{4}Z\right) E_H \quad E_{\text{var}} = \left(-2Z^2 + \frac{5}{4}Z - \frac{25}{128}\right) E_H = E_{\text{pert}} - \frac{25}{128} E_H$$

e quindi l'energia variazionale è più piccola di quella perturbativa di una quantità indipendente da  $Z$  pari a  $25/128 E_H = 2.64$  eV.

Questo risultato ha una semplice interpretazione fisica: gli elettroni si schermano l'uno con l'altro e questo effetto di schermo si manifesta attraverso una riduzione della carica nucleare di  $5e/16$ . L'energia dello stato fondamentale è quella di una Hamiltoniana della stessa forma dell'atomo di idrogeno nella quale si è sostituita una carica efficace al vero numero atomico  $Z$ . Il confronto dei valori calcolati per i primi tre atomi idrogenoidi a due elettroni è riportato nella tabella seguente:

	$Z$	$E_0$	$\epsilon$	$E_{\text{pert}}$	$E_{\text{var}}$	$E_{\text{sper}}$
$He$	2	-108	34	-74	-76.6	-78.6
$Li^+$	3	-243.5	50.5	-193	-195.6	-197.1
$Be^{2+}$	4	-433	67.5	-365.5	-368.1	-370.0

Lo scarto restante tra i valori calcolati e quelli misurati è troppo grande per essere attribuito alle approssimazioni e ai termini trascurati nell'Hamiltoniana. Esso è dovuto in realtà alla forma della funzione d'onda di prova in cui è del tutto assente la correlazione tra gli elettroni. Infatti la densità di probabilità di trovare i due elettroni in un punto è il prodotto di due densità di probabilità e quindi si riferisce a due eventi indipendenti, mentre ci si aspetta che la mutua repulsione corredi il moto dei due elettroni.<sup>25</sup>

### 1.3.5 Autostati Eccitati

Si noti innanzitutto che un atomo a due elettroni con un elettrone nello stato fondamentale e l'altro "all'infinito" (ionizzato) ha un'energia minore dell'atomo con entrambi gli elettroni del primo stato eccitato. Questo vale del tutto in generale per qualunque stato con due elettroni sono eccitati e anche per atomi a più elettroni. Siccome il sistema tende verso lo stato a minore energia totale, ne consegue che *un atomo posto in uno stato con due elettroni eccitati si auto-ionizza* (è il cosiddetto *effetto Auger*).

Dunque gli stati che presentano due elettroni con  $n > 1$  (stati eccitati) non rappresentano dei stati legati dell'atomo, poiché essendo la loro energia maggiore di quella con uno dei due elettroni nello stato fondamentale ( $n = 1$ ) e l'altro "a infinito", esso tende a ionizzarsi.<sup>26</sup> Per questo motivo si studiano solo gli stati in cui un solo elettrone è eccitato e l'altro rimane nello stato fondamentale (stati legati "genuini").

<sup>25</sup>Questo è stato preso in conto da Hylleraas usando funzioni di prova che non dipendono solo da  $r_1$  e da  $r_2$  ma anche da  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ .

<sup>26</sup>Inoltre, la probabilità di autoionizzazione aumenta all'aumentare del numero atomico.

Nel modello a particelle indipendenti, per assegnare lo stato del sistema totale (in linguaggio tecnico “assegnare la configurazione dell’atomo”) si possono specificare i numeri quantici delle funzioni d’onda di singola particella. Utilizzando la notazione spettroscopica, si può rappresentare per esempio lo stato fondamentale con  $1s, 1s$ . Il primo numero è il numero quantico principale  $n$  mentre la lettera rappresenta il valore del numero quantico orbitale  $l$  secondo la convenzione:

Valore di $l$	Lettera	Significato
0	s	<i>sharp</i>
1	p	<i>principal</i>
2	d	<i>diffuse</i>
3	f	<i>fundamental</i>
4	g	segue alfab.
5	h	segue alfab.
...	...	...

C’è da dire che in questa notazione non compare il numero quantico magnetico  $m$ . Questo è dovuto al fatto che l’interazione tra gli elettroni (quindi l’Hamiltoniana) è a simmetria sferica in quanto non ha una direzione privilegiata, mentre  $m_l$  e  $m_s$  sono legati alla proiezione lungo un certo asse del momento angolare. Questo significa che particelle con lo stesso  $n$ , e che ruotano con lo stesso modulo (quadrato) del momento angolare – orbitale o di spin – ma attorno ad assi diversi, non possono che avere la stessa energia, cioè essere autostati degeneri di  $H$ .

Detto ciò, i primi stati eccitati che si prenderanno in considerazione saranno  $1s, 2s$  e  $1s, 2p$ .

Per il modello a particelle indipendenti questi due stati eccitati sono degeneri in energia. Infatti in questo modello l’energia è data da:

$$E_{n_1, n_2}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

in quanto l’Hamiltoniana è la somma delle due Hamiltoniane di singola particella e dunque l’autovalore è la somma degli autovalori di singola particella. Per i due stati – che sono quindi degeneri in energia – vale:

$$E_{1,2}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left( 1 + \frac{1}{4} \right) = -Z^2 \frac{5}{4}$$

Nel modello a particelle interagenti, invece, si tiene conto del solito termine di interazione coulombiano tramite la teoria delle perturbazioni.

Gli autovalori dell’energia dell’Hamiltoniana imperturbata sono degeneri rispetto ai numeri quantici  $l$  ed  $m$  (quindi autostati con diversi numeri quantici orbitale e magnetico corrispondono alla stessa energia) delle autofunzioni di singola particella, e quindi anche delle autofunzioni totali. Tra l’altro questo è espresso dal fatto che la forma degli autovalori dipende solo da  $n$  e non vi compare né  $l$  né  $m_l$ .

Inoltre c’è la cosiddetta *degenerazione di scambio*: fissata l’energia, anche una volta fissati i numeri quantici orbitale e magnetico per ognuna delle autofunzioni di singola particella, e anche se il postulato di simmetrizzazione costringe a scegliere un’autofunzione totale antisimmetrica, c’è ancora la libertà di scegliere orto-stati o para-stati.<sup>27</sup>

In conclusione, si deve utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri, la quale dice che per ogni fissato autovalore degenero dell’Hamiltoniana imperturbata esistono in linea di principio tante correzioni al primo ordine quant’è l’ordine della degenerazione. E questo nel migliore dei casi, quando si dice cioè che la perturbazione “risolve completamente la degenerazione”.

Queste correzioni sono date dal sistema:

$$\det \left( \langle \varphi_{ku} | H' | \varphi_{ks} \rangle - E_{ku}^{(1)} \delta_{us} \right) = 0 \quad H' = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (1.7)$$

<sup>27</sup>Questo perché a differenza del caso con entrambe le particelle nello stato fondamentale, trovandosi in due stati diversi non hanno la stessa parte spaziale della funzione d’onda e pertanto non sono obbligate ad essere simmetriche.

$E_{ku}^{(1)}$  sono le correzioni al primo ordine per ottenere gli autovalori dell'Hamiltoniana perturbata e sono dunque le incognite di questo sistema lineare.

Le  $\varphi_{ku}$  sono invece le autofunzioni dell'Hamiltoniana imperturbata.

$k$  ingloba i due numeri quantici di singola particella e dunque individua un fissato autovalore dell'Hamiltoniana imperturbata.

Infine,  $u$  e  $s$  inglobano i numeri quantici orbitali e magnetici di singola particella, nonché un indice a due valori (+ e -) che distingue para-stati e orto-stati. In pratica ognuno di questi due indici scorre l'autospazio di degenerazione in questione.

Il pedice  $u$  dell'energia può creare confusione: in realtà è contenuto in  $k$ , qui lo si è evidenziato solo per rendere l'idea che esistono – in linea di principio – tante correzioni diverse per quant'è la degenerazione, e  $u$  spazia su queste.

In questo discorso si tenga presente che, nonostante le particelle siano due, per individuare lo stato eccitato basta una sola terna di numeri quantici perché una delle particelle (elettroni) è nello stato fondamentale.

Stabilito questo, si noti che la matrice (1.7) è diagonale. Infatti:

1) le autofunzioni dell'Hamiltoniana imperturbata sono rappresentate da armoniche sferiche, e sono dunque ortogonali. Inoltre la perturbazione  $H'$  è un operatore di moltiplicazione, che dunque non altera l'espressione delle autofunzioni. Nel calcolare gli elementi di matrice si devono effettuare delle integrazioni su tutto lo spazio (prodotti scalari). Se tali integrazioni sono fatte in coordinate sferiche, si possono integrare separatamente le parti angolari grazie al teorema di Fubini<sup>28</sup>, e queste risulteranno essere dei prodotti scalari tra armoniche sferiche ortonormali.

2) riguardo invece la degenerazione tra orto-stati e para-stati, anche questi sono ortogonali. Infatti:

$$\begin{aligned} \langle \psi_+^{(0)} | \psi_-^{(0)} \rangle &= \langle \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) + \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) | \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) - \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) \rangle = \\ &= \langle \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) | \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) \rangle - \langle \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) | \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) \rangle + \\ &+ \langle \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) | \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) \rangle - \langle \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) | \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) \rangle = \\ &= 1 + 0 + 0 - 1 = 0 \end{aligned}$$

e quindi  $\langle \psi_+^{(0)} | \psi_-^{(0)} \rangle = 0$

L'equazione al primo ordine si riduce quindi a:

$$\langle \varphi_{kr} | H' | \varphi_{kr} \rangle = E_{kr}^{(1)}$$

ovvero è come se si usasse la teoria delle perturbazioni per stati non degeneri. Le correzioni al primo ordine sono quindi date da:

$$\langle \psi_{nlm\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi_{nlm\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle$$

dove si è fatta la posizione:

$$\psi_{nlm\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} [\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1)]$$

La costante di normalizzazione  $1/\sqrt{2}$  vale nell'ipotesi che le funzioni d'onda di singola particella siano normalizzate. Si ricordi inoltre che questa è la sola parte spaziale della funzione d'onda che

<sup>28</sup>Il teorema di Fubini afferma che l'integrale esteso al prodotto  $A \times B$  di due intervalli può essere espresso tramite due integrali semplici:

$$\int_{A \times B} f(x, y) d(x, y) = \int_A \left( \int_B f(x, y) dy \right) dx = \int_B \left( \int_A f(x, y) dx \right) dy$$

e se risulta in particolare  $f(x, y) = h(x)g(y)$ , allora:

$$\int_{A \times B} f(x, y) d(x, y) = \int_A h(x) dx \cdot \int_B g(y) dy$$



descrive lo stato del sistema. Qui, il segno “+” fornisce la funzione spaziale simmetrica (orto-stato) che dovrà essere completata da uno stato di singoletto di spin, e viceversa per il segno “-” che sarà completato da uno stato di tripletto. Denotando  $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = 1/r_{12}$  e sviluppando l’elemento si ottiene:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) \rangle = \\ & = \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[ \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \\ & \pm \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[ \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_1 \pm \\ & \pm \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[ \psi_{100}^*(\vec{r}_2)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ & + \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[ \psi_{100}^*(\vec{r}_2)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \end{aligned}$$

si noti, per inciso, che il segno dell’ultimo integrale è un “+” perché si stanno calcolando gli elementi diagonali della matrice, dunque le due autofunzioni che compaiono nel primo integrale sono uguali (anche se coniugate):

$$\begin{aligned} & = \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[ |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \\ & \pm \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[ \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_1 \pm \\ & \pm \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[ \psi_{100}^*(\vec{r}_2)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ & + \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[ |\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_1)|^2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \end{aligned}$$

Ora, il primo ed il quarto integrale ed il secondo ed il terzo sono uguali (le variabili di integrazione sono infatti mute e si possono rinominare a piacere). Si noti anche come il primo ed il quarto siano sempre positivi mentre il secondo ed il terzo sono positivi o negativi a seconda che lo stato sia “para-” o “orto-”. Sommando si ottiene quindi:

$$\begin{aligned} & = \iint_0^\infty \left[ |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \\ & \pm \iint_0^\infty \left[ \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_1 \end{aligned}$$

Il primo integrale è chiamato *integrale coulombiano*  $Q$ , o “diretto”; il secondo *integrale di scambio*  $K$ . Per l’integrale coulombiano esiste una interpretazione classica. Rispristinando le usuali unità di misura, questo integrale ha la forma:

$$\iint_0^\infty \left[ |\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

poiché il modulo quadro della funzione d’onda fornisce la probabilità di trovare l’elettrone, ne consegue che la quantità:

$$\varrho(\vec{r}_i) = e|\psi_{nlm}(\vec{r}_i)|^2$$

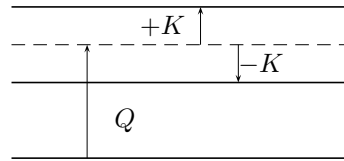
può essere interpretata come la densità di carica dovuta all’elettrone  $i$ -simo. L’integrale stesso può quindi essere interpretato come l’energia elettrostatica dei due elettroni qualora questi siano considerati come due distribuzioni elettrostatiche di carica.<sup>29</sup> L’integrale di scambio, con analoghi ragionamenti, può essere invece visto come l’autorepulsione di una distribuzione di carica  $e\psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2)$  con sé stessa, che non ha – evidentemente – un “equivalente” classico.

<sup>29</sup>Ovvero, se si considera l’elettrone come un guscio sferico o – più precisamente – una sfera a densità di carica variabile.

Come si vedrà, questi integrali dipendono da  $l$  oltre che da  $n$ . Questo significa che la correzione all'energia è diversa per i diversi valori di  $l$ , e quindi autostati che erano degeneri per l'Hamiltoniana imperturbata saranno relativi ad autovalori perturbati diversi. Inoltre si nota fin da subito che la degenerazione di scambio è risolta, in quanto il segno  $\pm$  garantisce che la correzione è diversa a seconda che si considerino orto-stati o para-stati. Quindi è stata rimossa automaticamente anche la degenerazione rispetto allo spin totale (tripletto o singoletto).<sup>30</sup>

Si dimostra che  $Q$  è sempre positivo (e questo è coerente con l'interpretazione classica: l'energia di interazione di due cariche positive è positiva), mentre  $K$  è sia positivo che negativo. Inoltre  $Q$  è più grande di  $K$ .

La correzione totale è quindi fatta in questo modo:



Si può dare ora la

**Regola di Hund:** gli stati con molteplicità di spin (totale) (o del valore del numero quantico di spin totale,  $S$ ) maggiore tendono a essere più bassi in energia a causa dell'interazione coulombiana.

Gli stati con maggiore molteplicità richiedono "maggiore antisimmetria" e l'antisimmetria tende a far stare lontani tra loro gli elettroni. Infatti una funzione antisimmetrica tende ad annullarsi quando i vettori posizione (le variabili) diventano uguali (cioè quando le particelle si avvicinano) e viceversa sarà massima quanto più le particelle si allontanano. Ma elettroni lontani hanno appunto energia d'interazione coulombiana minore. È inoltre difficile avere transizioni fra stati di singoletto e tripletto, a tal punto che agli inizi gli spettroscopisti parlavano proprio di "orto-elio" e "para-elio" come di due specie distinte.

Si passerà ora finalmente al calcolo esplicito dei due integrali per trovare il termine di correzione. Innanzitutto, si scrive il termine di interazione e le autofunzioni idrogenoidi nella solita forma in termini di armoniche sferiche:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_{\lambda}^{\mu*}(\Omega_1) Y_{\lambda}^{\mu}(\Omega_2)$$

con  $r_{<} = \min\{r_1, r_2\}$  e  $r_{>} = \max\{r_1, r_2\}$  e come al solito l'autofunzione è data dal prodotto di una parte radiale ed una parte angolare:

$$\psi_{nlm}(\vec{r}_i) = R_{nl}(r_i) Y_l^m(\Omega_i)$$

ed infine si tenga presente che:

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi \quad Y_0^0(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Il calcolo dell'integrale coulombiano porta quindi al calcolo di:

$$Q = \iint_0^{\infty} \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} |R_{10}(r_1) Y_0^0(\Omega_1)|^2 \left[ \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_{\lambda}^{\mu*}(\Omega_1) Y_{\lambda}^{\mu}(\Omega_2) \right] \times \\ \times |R_{nl}(r_2) Y_l^m(\Omega_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2$$

<sup>30</sup>L'espressione "degenerazione di scambio", potrebbe apparire errata, in quanto in realtà si tratta di degenerazione all'interno dello spazio generato da un autostato simmetrico e uno antisimmetrico, con gli stessi numeri quantici. In realtà è stato già dimostrato in §1.2 come questo autospazio di degenerazione coincida con quello generato da un autostato e quello ottenuto da questo scambiando le particelle (autospazio di degenerazione di scambio propriamente detto).

essendo gli indici di sommatoria indipendenti da quelli di integrazione, si possono portare gli integrandi sotto le sommatorie:

$$Q = \iint_0^\infty \int_{\mathcal{O}_1} \int_{\mathcal{O}_2} \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda |R_{10}(r_1)Y_0^0(\Omega_1)|^2 \times \\ \times \left[ \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_<^\lambda}{r_>^{\lambda+1}} Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1)Y_\lambda^\mu(\Omega_2) \right] |R_{nl}(r_2)Y_l^m(\Omega_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2$$

che può essere integrata termine a termine, grazie ancora alla convergenza uniforme della serie sulle armoniche sferiche:

$$Q = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \iint_0^\infty \int_{\mathcal{O}_1} \int_{\mathcal{O}_2} |R_{10}(r_1)Y_0^0(\Omega_1)|^2 \times \\ \times \left[ \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_<^\lambda}{r_>^{\lambda+1}} Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1)Y_\lambda^\mu(\Omega_2) \right] |R_{nl}(r_2)Y_l^m(\Omega_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2$$

si raggruppano quindi gli integrandi:

$$Q = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \int_{\mathcal{O}_1} \int_{\mathcal{O}_2} |Y_0^0(\Omega_1)|^2 Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1)Y_\lambda^\mu(\Omega_2)|Y_l^m(\Omega_2)|^2 \times \\ \times \left[ \iint_0^\infty |R_{10}(r_1)|^2 \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_<^\lambda}{r_>^{\lambda+1}} |R_{nl}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right] d\Omega_1 d\Omega_2$$

e si porta infine la parte radiale all'esterno dell'integrazione sulle coordinate angolari:

$$Q = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \left[ \int_{\mathcal{O}_1} \int_{\mathcal{O}_2} |Y_0^0(\Omega_1)|^2 Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1)Y_\lambda^\mu(\Omega_2)|Y_l^m(\Omega_2)|^2 d\Omega_1 d\Omega_2 \times \right. \\ \left. \times \iint_0^\infty |R_{10}(r_1)|^2 \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_<^\lambda}{r_>^{\lambda+1}} |R_{nl}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right]$$

Si consideri per ora la sola parte angolare:

$$\sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \int_{\mathcal{O}_1} \int_{\mathcal{O}_2} |Y_0^0(\Omega_1)|^2 Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1)Y_\lambda^\mu(\Omega_2)|Y_l^m(\Omega_2)|^2 d\Omega_1 d\Omega_2 = \\ = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \int_{\mathcal{O}_1} |Y_0^0(\Omega_1)|^2 Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1) d\Omega_1 \times \int_{\mathcal{O}_2} Y_\lambda^\mu(\Omega_2)|Y_l^m(\Omega_2)|^2 d\Omega_2 = \\ = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \int_{\mathcal{O}_1} Y_0^{0*}(\Omega_1)Y_0^0(\Omega_1)Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1) d\Omega_1 \times \int_{\mathcal{O}_2} Y_\lambda^\mu(\Omega_2)Y_l^{m*}(\Omega_2)Y_l^m(\Omega_2) d\Omega_2$$

ora, anche volendo ammettere che le armoniche sferiche siano reali, e dunque il coniugio è inutile, rimane sempre un'elevazione al quadrato, che crea difficoltà nell'utilizzazione dell'ortonormalità delle armoniche sferiche. In ogni caso resta una  $\delta_{l0}\delta_{m0}\delta_{\lambda l}\delta_{\mu m}$ , il che implica che nelle sommatorie resti solo il termine in cui  $\lambda = l = \mu = m = 0$ , ovvero in definitiva:

$$Q_{nl} = \iint_0^\infty R_{10}^2(r_1)R_{nl}^2(r_2) \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

La cose importanti da notare sono due:

- il risultato è maggiore di 0,

- il risultato dipende da  $n$  ed  $l$ , ma non dipende da  $m$  (numero quantico magnetico del secondo elettrone).

Per quanto concerne l'integrale di scambio  $K$ :

$$K = \iint_0^\infty \psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 =$$

$$= \int_{\mathbb{O}1} \int_{\mathbb{O}2} \iint_0^\infty \psi_{100}^*(r_1)\psi_{nlm}^*(r_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{100}(r_2)\psi_{nlm}(r_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2d\Omega_1d\Omega_2$$

.....

## 1.4 Atomi a molti elettroni (Introduzione)

Si vogliono ora estendere le considerazioni fatte per l'atomo di elio a tutti gli altri atomi, e quindi ad un numero qualsiasi di elettroni. A questo scopo si utilizza l'approssimazione del *campo centrale medio autoconsistente*. Questa idea fu formulata negli anni '20 da Hartree senior. Dirac vi diede fondamento formale con un calcolo variazionale e ne esiste una versione in cui si utilizza una funzione di prova costituita da un determinante di Slater. Questa seconda idea è dovuta a Fock, quindi il metodo che ne scaturisce si chiama *metodo di Hartree-Fock*. Un'altra approssimazione è quella di Thomas-Fermi. Quest'ultima consiste nel trattare gli elettroni come particelle semiclassiche e porta anch'essa ad una sorta di campo centrale medio autoconsistente.

### Approssimazione di campo centrale medio autoconsistente

Si è visto, durante l'applicazione del metodo variazionale per lo stato fondamentale dell'elio, che era possibile tenere conto dell'interazione elettrone-elettrone semplicemente considerando ogni elettrone interagente con il solo nucleo, ma sostituendo alla carica di questo una "carica efficace"  $Z_e e$  ridotta rispetto alla carica  $Ze$  reale per l'effetto di schermo degli altri elettroni. Il punto in cui entra questa nozione è quando si sceglie come funzione di prova per il metodo variazionale (sul livello fondamentale) l'autofunzione del livello fondamentale di un atomo idrogenoide con una carica nucleare  $Z_e e$ , e cioè una carica "ritoccata" rispetto all'atomo di idrogeno.<sup>31</sup>

In particolare, dal confronto dei risultati del primo ordine del metodo perturbativo e del metodo variazionale si può notare che se nel risultato del metodo perturbativo si sostituisce alla carica del nucleo il valore  $Z_e$  si ottiene lo stesso risultato del metodo variazionale.

L'idea del campo medio autoconsistente è quella che in effetti è alla base del calcolo perturbativo.

Il metodo perturbativo consiste nel partire dall'Hamiltoniana senza interazione (modello a particelle non interagenti), di cui è facile ottenere lo spettro. Gli autostati di questa Hamiltoniana sono denominati *configurazioni* e sono naturalmente degeneri. L'introduzione dell'interazione tra gli elettroni come una perturbazione rimuove questa degenerazione – del tutto o in parte – e permette di ottenere delle autofunzioni distinte di  $\vec{L}^2$  ed  $\vec{S}^2$  (momenti angolari totali), che sono denominate *termini*.

Purtroppo, a differenza del caso di due soli elettroni, nel caso di molti elettroni non è possibile considerare la parte di interazione tra elettroni dell'Hamiltoniana come una perturbazione, semplicemente perché non è trascurabile rispetto al potenziale centrale del nucleo, come richiede la teoria perturbativa.

L'idea base del campo medio autoconsistente consiste nel cambiare il potenziale centrale, cioè quello del modello a particelle non interagenti. In questo modo si può continuare ad utilizzare lo stesso schema, ovvero le autofunzioni di singolo elettrone. Inoltre per il modello a particelle non interagenti (cioè prima di perturbare) lo stato del sistema totale è descritto da un determinante di Slater, in modo che valga il principio di Pauli, che in questo caso si riduce essenzialmente a tenere conto del principio di esclusione nel distribuire gli elettroni negli orbitali singoli del potenziale centrale. Al potenziale coulombiano del nucleo si sostituisce tuttavia un potenziale centrale diverso.

Come accennato, il motivo che spinge a fare ciò è il seguente. Si consideri l'Hamiltoniana di un atomo con  $N$  elettroni nell'ipotesi di nucleo a massa infinita tenendo conto anche del potenziale

<sup>31</sup>È il caso, ed esempio, di uno ione cui sono stati tolti tutti gli elettroni meno uno.

d'interazione:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Il problema è che non è possibile considerare il potenziale di interazione come una perturbazione dell'Hamiltoniana a particelle non interagenti perché tale perturbazione non è – in effetti – piccola.

L'idea è quindi di dividere il potenziale d'interazione in due parti. La prima, a simmetria centrale, e che è in pratica un effetto di schermo, si ingloba nell'Hamiltoniana imperturbata, mentre il pezzo rimanente si tratta come perturbazione (*interazione elettrostatica residua*). Bisogna tuttavia cercare un compromesso tra il rimpicciolire la perturbazione ed il non complicare troppo la “nuova” Hamiltoniana “imperturbata”, in modo che sia comunque facile trovarne lo spettro: e proprio per questo motivo si sceglie come pezzo da inglobare nell'Hamiltoniana un potenziale a simmetria sferica, che verrà detto, appunto, *potenziale centrale medio*. In questo modo l'Hamiltoniana imperturbata è data da:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + S(r_i) \right)$$

per la quale valgono tutte le proprietà delle Hamiltoniane con potenziale centrale, ovvero le autofunzioni dipenderanno da  $n$ ,  $l$  ed  $m$  (armoniche sferiche), mentre le energie dipendono da  $n$  ed  $l$ . In altre parole, questo significa che i livelli energetici degli elettroni degli atomi a molti elettroni non dipendono più solo da  $n$ , come si trova per l'atomo di idrogeno e per gli atomi idrogenoidi, ma anche da  $l$ . E quindi il fatto che il potenziale centrale sia sferico, ma non più coulombiano, rimuove parzialmente la degenerazione dei livelli energetici rispetto a quelli di un atomo idrogenoide.

La parte rimanente di interazione elettrostatica residua si trova facendo semplicemente la differenza:

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i)$$

Questa interazione elettrostatica residua rimuoverà ulteriormente la degenerazione delle configurazioni, dando una struttura ancora più fine ai livelli.

Il problema è dunque ora trovare il potenziale centrale medio  $S(r_i)$ . Per questo si sono sviluppati i metodi di Hartree, Hartree–Fock e Thomas–Fermi, che saranno trattati nei prossimi paragrafi.

#### Cenni sul metodo di Hartree

L'idea di Hartree era la seguente: una volta assegnato un potenziale centrale a simmetria sferica  $S(r_i)$  opportuno, si trova lo spettro di questa Hamiltoniana imperturbata partendo dalle Hamiltoniane di singola particella.

$$h_i = \frac{\vec{P}_i^2}{2} - \frac{1}{r_i} + S(r_i)$$

ovvero si trovano gli autostati di singola particella  $\psi_i(\vec{r})$ . Con queste autofunzioni di singola particella si costruisce un potenziale che rappresenta l'interazione di un elettrone con tutti gli altri nel modo seguente :

$$W_k(\vec{r}_k) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \int_0^\infty |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 \frac{e^2}{r_{ik}} |\psi_k(\vec{r}_k)|^2 d\vec{r}_i$$

Questo integrale può essere visto in maniera semiclassica:<sup>32</sup> ogni elettrone con la sua funzione d'onda da luogo ad una distribuzione di carica, e l'integrazione sul volume fornisce l'energia potenziale di una coppia di elettroni. La somma è quindi estesa a tutte le coppie possibili che forma l'elettrone  $k$ -esimo con tutti gli altri e questo fornisce l'energia potenziale dell'interazione di quel certo elettrone con tutti gli altri.

Questa quantità dipende dalla particolare coppia di elettroni e dagli angoli  $\theta$  e  $\phi$  della posizione dell'elettrone  $k$ -esimo: se ne prende quindi la media integrando sulla sfera e dividendo per  $4\pi$ . Per

<sup>32</sup>Fra l'altro, questo è proprio l'integrale coulombiano  $Q$  del metodo perturbativo per gli stati eccitati dell'atomo di elio.

eliminare la dipendenza dalla coppia  $k$  si procede in maniera analoga sommando su tutti i  $k$  e dividendo per  $N$ , ottenendo quindi:

$$\langle W \rangle(r_i) = \frac{1}{4\pi N} \sum_{k=i}^N \int_{\Omega_i} W_k(r_i, \theta_i, \phi_i) d\Omega_i$$

Questo è il cosiddetto *potenziale centrale medio*. Se le autofunzioni di partenza (o il potenziale  $S(r_i)$ ) erano state ben scelte, questa risulta essere una costruzione rigorosa della parte sferica del potenziale del sistema, e quindi si ritrova  $S(r_i)$ . Se invece non è così, si usa questo potenziale medio come nuovo  $S(r_i)$  e si reitera il processo.

Il calcolo pratico risulta quindi composto da tre fasi: 1) si calcola la densità di carica a partire dalle funzioni d'onda di prova; 2) si calcola quindi la distribuzione di carica e da questa il potenziale generato (*potenziale di Hartree*); 3) si risolve l'equazione di Schrödinger per ottenere le nuove funzioni d'onda. Queste nuove funzioni d'onda saranno in genere diverse da quelle di partenza, ma fortunatamente questo processo converge: ad un certo punto si otterranno sostanzialmente le stesse funzioni del passo precedente (e quindi la stessa  $S(r_i)$ ). Allora il potenziale è consistente con le funzioni d'onda ed è quindi chiamato *potenziale centrale medio autoconsistente*.

Il punto cruciale è pertanto costituito dal potenziale (o le autofunzioni) di partenza.

NOTA: Dalla sola forma della Hamiltoniana  $H_0$  si possono ricavare le proprietà di periodicità degli elementi. Il fatto che con la sola Hamiltoniana  $H_0$  riesca a dare conto della tavola degli elementi, significa che la gran parte dell'interazione elettrone-elettrone è effettivamente descritta dal potenziale centrale.

## 1.5 Modello di Thomas–Fermi

Essenzialmente, si vuole costruire un potenziale centrale medio autoconsistente da sostituire al potenziale coulombiano del modello a particelle non interagenti. Il metodo di Thomas–Fermi è basato su considerazioni semiclassiche. L'aspetto prettamente quantistico è che, essendo gli elettroni dei fermioni, esiste una relazione tra il numero di elettroni presenti nell'atomo e la massima energia che essi possono raggiungere, quando il sistema si trova nello stato fondamentale. Quindi, conoscendo lo spettro dell'energia (ovvero i livelli energetici possibili), si calcola come gli elettroni li riempiono e, dato il numero di elettroni, si trova l'energia massima occupata.

### 1.5.1 Gas di Particelle in una Scatola

Si studierà preliminarmente il sistema costituito da  $N$  elettroni liberi ma chiusi in una scatola, quindi con la condizione al contorno che la loro funzione d'onda si annulli sui bordi della scatola.

Si supponga la scatola di forma cubica di lato  $L$ . L'Hamiltoniana degli elettroni nella scatola è pertanto data dalla sola energia cinetica (particella libera). L'equazione di Schrödinger corrispondente in una dimensione è:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E_x \psi(x) \Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \psi(x)$$

l'equazione algebrica associata è:

$$Y^2 = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \Rightarrow Y = \pm i \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} \equiv \pm i k_x \quad (1.8)$$

e le autofunzioni sono dunque  $\psi(x) = A e^{ik_x x} + B e^{-ik_x x}$ , che è meglio scrivere nella forma trigonometrica:

$$\psi(x) = A \sin k_x x + B \cos k_x x$$

Le condizioni al contorno implicano che la funzione si annulli sui bordi della scatola, quindi le due condizioni sono:

$$\begin{cases} \psi(0) = 0 \rightarrow B = 0 \\ \psi(L) = 0 \rightarrow A \sin k_x L = 0 \Rightarrow k_x L = n_x \pi \Rightarrow k_x = \frac{n_x \pi}{L} \end{cases}$$

la funzione d'onda nel caso in esame è data pertanto da:

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right)$$

Per trovare gli autovalori dell'energia si parte dall'equazione di dispersione (1.8):

$$\frac{2mE_{n_x}}{\hbar^2} = \frac{n_x^2 \pi^2}{L^2} \Rightarrow E_{n_x} = \frac{\hbar^2 n_x^2 \pi^2}{2mL^2}$$

un risultato analogo si ottiene sulle altre dimensioni, pertanto le autofunzioni e gli autovalori dell'energia nel caso tridimensionale sono dati da:

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z) &= C \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \\ E_n &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \\ n &= \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \end{aligned}$$

ed in ognuno di questi stati si può mettere una coppia di elettroni con spin opposto. È quindi evidente che c'è degenerazione poiché ci sono più terne di valori  $n_x, n_y, n_z$ , e quindi più autostati, che corrispondono allo stesso autovalore dell'energia. Si noti che se si prendono due autofunzioni che differiscono per il segno di un  $n_i$ , queste differiscono appunto per un segno (che è una fase) e quindi descrivono lo stesso stato. In conseguenza di ciò ci si può limitare ai valori positivi di  $n_x, n_y$  e  $n_z$  senza perdita di generalità.

Quello che si vuole determinare ora è la densità di stati rispetto all'energia, cioè il numero di stati nell'intervallo di energia unitario. Questa quantità dipende evidentemente – in linea di principio – dal valore dell'energia  $E$ , e sarà quindi indicata con  $\mathcal{D}(E)$ . Il numero di stati compreso fra  $E$  e  $E + dE$  è dato allora da  $\mathcal{D}(E)dE$ . Questa funzione può essere ottenuto con un metodo “grafico”.

Si è detto che ad ogni energia corrisponde un valore di  $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ . Se si mettono i tre valori discreti  $n_x, n_y$  e  $n_z$  in un grafico cartesiano, si ottiene un reticolo tridimensionale in cui ogni punto rappresenta uno stato. Poiché è possibile considerare solo i valori positivi, ci si può limitare solo al primo quadrante. Inoltre, se l'energia è abbastanza grande si fa un errore piccolo nel considerare questo reticolo come continuo. Poiché in questo spazio la quantità  $\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$  rappresenta la distanza dall'origine, la ricerca della funzione densità di stati  $\mathcal{D}(E)$  si può tradurre nel calcolare quanti punti del reticolo cadono, nel primo ottante, all'interno di una corona sferica di raggio  $n$  e  $n + dn$ . Poiché inoltre c'è uno stato per ogni unità di volume<sup>33</sup>, basterà calcolare il volume di questa corona sferica (il raggio di una corona sferica di raggi  $r$  e  $r + dr$  è  $4\pi r^2 dr$ ):

$$\mathcal{D}(n)dn = 2 \frac{1}{8} 4\pi n^2 dn = \pi n^2 dn$$

che rappresenta la densità di stati con energia compresa tra  $E_n$  e  $E_n + dE$ , in funzione del numero quantico  $n$ . Il fattore 2 dipende dal fatto che in ogni stato ci possono essere due elettroni con spin opposto. La dipendenza di questa quantità dall'energia è presto trovata:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \Rightarrow n = \sqrt{\frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2}} \quad dn = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2}} \frac{dE}{\sqrt{E}}$$

e quindi la densità di stati rispetto all'energia:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(E)dE &= \frac{\pi}{2} \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2}\right) E \sqrt{\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2}} \frac{dE}{\sqrt{E}} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} dE = \\ &= \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{\pi^2}\right)^{3/2} \left(\frac{2m}{\hbar^2 \pi^2}\right)^{3/2} L^3 \sqrt{E} dE \end{aligned}$$

<sup>33</sup>Un cubetto di spigolo unitario comprende un solo punto del reticolo.

e posto  $L^3 = V$  volume della scatola si ha in definitiva:

$$\mathcal{D}(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \sqrt{E} dE$$

Si dimostra che questo risultato è indipendente dalla forma della scatola e quindi non vale solo nell'ipotesi semplificatrice di scatola cubica, a patto che siano verificate le due condizioni che la densità spaziale di stati resti costante e che le dimensioni lineari della scatola siano maggiori della lunghezza d'onda degli elettroni.

Ora che è nota la densità di stati rispetto all'energia, si può trovare una quantità molto importante: la massima energia raggiunta dagli elettroni quando il sistema si trova nello stato fondamentale. In altre parole, si ricerca l'energia dell'elettrone (o degli elettroni) con energia massima quando il sistema si trova nello stato fondamentale (lo stato di minima energia, che è comunque solo energia cinetica).

Si può trovare l'energia di Fermi supponendo noto il numero totale di elettroni  $N$  presenti nel gas (numero di moli moltiplicato per il numero di Avogadro). Infatti tale numero totale si può scrivere come integrale della densità di stati  $\mathcal{D}(E)$  integrata tra zero e l'energia di Fermi incognita:<sup>34</sup>

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \left[ \frac{2}{3} E^{3/2} \right]_0^{E_F} = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E_F^{3/2} \end{aligned}$$

da cui:

$$E_F^{3/2} = 3\pi^2 \frac{N}{V} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2}$$

ed essendo la densità spaziale degli stati definita come  $\varrho \equiv N/V$ , si ottiene l'espressione della *densità spaziale degli stati in funzione dell'Energia di Fermi*:

$$\varrho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}$$

### 1.5.2 Modello di Thomas–Fermi

Si consideri ora un atomo o uno ione con molti elettroni. Si vuole studiare questo sistema modellizzandolo come un gas di particelle classiche indipendenti immerse in un potenziale centrale  $V(r)$  che le trattiene intorno al nucleo. Questo potenziale centrale è il potenziale centrale medio autoconsistente introdotto nel paragrafo §1.4 e tiene conto del potenziale del nucleo e della parte a simmetria sferica del potenziale di interazione con gli altri elettroni.

Si supponga che le particelle (elettroni) siano abbastanza numerose, in modo che le regioni in cui il potenziale è pressoché costante siano popolate da un numero sufficiente di particelle da poterle trattare col modello di gas di particelle appena sviluppato. Per ogni intervallo ci saranno dei valori diversi di  $E_F$ , e quindi di  $r(E_F)$ . In altre parole, queste quantità ora dipendono da  $r$ .

L'energia totale di un singolo elettrone (particella classica) è la somma di energia cinetica ed energia potenziale:  $h_i = T + V(r) = T - e\phi(r)$  dove l'energia potenziale è espressa in termini del potenziale elettrostatico, e si è denotata la carica (negativa) dell'elettrone (qui  $e = |e^-|$ ). L'energia di Fermi per definizione si trova come la parte di energia cinetica dell'energia totale massima che

<sup>34</sup>C'è qui l'ipotesi di trovarsi allo zero assoluto (il livello fondamentale), dove ogni livello permesso è occupato "ordinatamente" da un elettrone.



possono raggiungere gli elettroni (nello stato fondamentale del sistema):<sup>35</sup>

$$E_{\max} = E_F(r) - e\phi(r)$$

L'energia massima che può assumere un elettrone non può invece dipendere da  $r$ . Infatti per ipotesi ci si trova in uno stato di equilibrio (stato stazionario) e se l'energia totale non fosse la stessa in ogni punto, gli elettroni tenderebbero a portarsi nelle zone in cui è più bassa, facendola diminuire e dunque non sarebbe uno stato stazionario.

Ciò posto, scrivendo la densità spaziale di stati  $r$  in funzione dell'energia di Fermi e sostituendo in essa l'energia di Fermi come la differenza fra energia massima ed energia potenziale (quest'ultima ha, per come è stata definita, un segno meno avanti):

$$\varrho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [E_F(r)]^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [E_{\max} + e\phi(r)]^{3/2}$$

si noti che:

- $V(r)$  è l'energia potenziale totale, che tiene conto della carica del nucleo e degli elettroni, ed è una funzione incognita del raggio  $r$ ,
- l'energia di Fermi è un'energia cinetica, e dunque non può essere negativa,
- si è posto  $E_F(r) = E_{\max} - V(r)$

Poiché  $V(r)$  è una funzione incognita, bisogna imporre come condizione che l'energia di Fermi sia positiva e questo lo si può fare imponendo che la densità di stati sia nulla per  $r$  tali che  $E_F < 0$ :

$$\varrho = \begin{cases} \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [E_{\max} + e\phi(r)]^{3/2} & [E_{\max} + e\phi(r)] > 0 \\ 0 & [E_{\max} + e\phi(r)] = 0 \end{cases}$$

Per esprimere tutto ciò in maniera più semplice e per passare dalle dimensioni di un'energia alle dimensioni di un potenziale elettrostatico (energia per unità di carica) si può ridefinire  $E_{\max}$  come:

$$\phi_{\max} \equiv -\frac{E_{\max}}{e} \quad \Phi(r) \equiv \left[ \phi(r) + \frac{E_{\max}}{e} \right] = [\phi(r) - \phi_{\max}] = \frac{E_F}{e}$$

le condizioni da imporre diventano quindi:

$$\varrho = \begin{cases} \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [e\Phi(r)]^{3/2} & r : \Phi(r) > 0 \\ 0 & r : \Phi(r) \leq 0 \end{cases} \quad (1.9)$$

Si noti infine che nello stato fondamentale, in cui tutti gli stati disponibili sono occupati,  $\varrho$  rappresenta la distribuzione spaziale di elettroni. Dunque se si moltiplica tale distribuzione spaziale di elettroni per la carica di un elettrone si ottiene una densità di carica  $e\varrho(r)$ .

La  $\Phi(r)$  è – come si è visto – l'energia di Fermi diviso la carica dell'elettrone: si tratta dunque di un'energia cinetica (per unità di carica). Ma tenendo presente che l'energia totale è una costante, si può “considerare” la  $\Phi(r)$  come il potenziale elettrostatico.<sup>36</sup> D'altra parte, in fisica dello stato solido, si trattano anche casi in cui il sistema non è nello stato fondamentale (zero assoluto) e dunque

<sup>35</sup>Scrivendo l'energia totale come somma di energia cinetica ed energia potenziale si adotta un punto di vista prettamente classico. Infatti, quantisticamente l'energia è data semplicemente dallo spettro dell'Hamiltoniana, senza distinzione tra cinetica e potenziale. Invece, scrivere la densità degli elettroni in funzione dell'energia massima è un risultato prettamente quantistico, basato sul comportamento fermionico degli elettroni (principio di esclusione di Pauli e riempimento dei livelli energetici disponibili). L'energia massima  $E_{\max}$  deve essere negativa, perché l'elettrone rimane legato: ci si trova nello stato fondamentale (zero assoluto) e lo zero dell'energia è a infinito.

<sup>36</sup>Tra l'altro si può riscrivere l'energia ponendo  $E_{\max} = 0$  in modo che  $\Phi(r)$  e il potenziale siano uguali a meno di un segno.

l'energia totale non è una costante, ma una funzione nota. Anche in questo caso si può “considerare”  $\Phi(r)$  come il potenziale elettrostatico in quanto differiscono per una funzione nota. In definitiva, non c'è un vero problema: la  $\Phi(r)$  può essere vista come il potenziale elettrostatico in cui sono immersi gli elettroni. L'idea di fondo è di impostare un'equazione di Laplace,  $\nabla^2\phi = \rho/\varepsilon_0$ , dove la densità sarà scritta in funzione dell'energia di Fermi. Tra questa e l'energia potenziale c'è solo una costante additiva, l'energia totale. Per ottenere quindi il potenziale elettrostatico dall'energia potenziale, basta dividere per la carica dell'elettrone, mentre al primo membro dell'equazione di Laplace ci sarà proprio il potenziale. Dunque l'equazione di Laplace diventerà un'equazione differenziale nella funzione “potenziale elettrostatico”  $\phi$ . E poiché la soluzione di un'equazione differenziale è nota a meno di una costante, fa poca differenza se si usa l'energia potenziale o l'energia cinetica (energia di Fermi).

Il potenziale  $\Phi(r)$  rappresenta quindi il potenziale (essenzialmente) elettrostatico in cui sono immersi gli elettroni. In altre parole si tratta del potenziale che si trova nella regione attorno al nucleo, fino ad una certa distanza (in linea di principio fino all'infinito). Le cariche presenti, che quindi generano questo campo, sono il nucleo e *tutti* gli elettroni. Dunque questo *non* è il potenziale di cui risente un elettrone, cioè quello generato da nucleo e tutti gli altri elettroni meno lui.

*Questo non deve essere confuso col potenziale centrale medio, che si ricordi è un modo per avere un modello a particelle indipendenti che però tenga conto dell'interazione con gli altri elettroni.*

Si è ottenuto quindi un potenziale di tipo elettrostatico ed una densità di carica, con i quali si può impostare un'equazione di Laplace. Si noti che in unità di Gauss  $1/(4\pi\varepsilon_0) = 1 \Rightarrow (1/\varepsilon_0) = 4\pi$ :

$$\nabla^2\Phi(r) = 4\pi e\rho(r)$$

Poiché il potenziale dipende solo dal modulo del vettore posizione, si può rimpiazzare il laplaciano con la sola sua parte radiale in coordinate sferiche:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = 4\pi\rho(r)$$

e sostituendo l'espressione della densità di stati trovata prima si ha (equazioni di Thomas–Fermi in forma temporanea):

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = \begin{cases} \frac{4\pi e}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} [e\Phi(r)]^{3/2} & r : \Phi(r) > 0 \\ 0 & r : \Phi(r) \leq 0 \end{cases}$$

Si tratta qui di equazioni differenziali non lineari del second'ordine in  $\Phi(r)$  di difficile soluzione.<sup>38</sup> Innanzitutto, si devono trovare due condizioni al contorno e purtroppo se ne può trovare solo una: avvicinandosi al nucleo il potenziale centrale è essenzialmente quello dovuto al solo nucleo e cioè  $\Phi(r)$  deve tendere al potenziale coulombiano di carica puntiforme  $Ze/r$ . Formalmente la condizione è espressa da:

$$\lim_{r \rightarrow 0} [r\Phi(r)] = Ze$$

Al posto di una seconda condizione al contorno si può imporre una condizione di normalizzazione richiedendo che l'integrale esteso a tutto lo spazio della densità spaziale di stati restituisca il numero totale di elettroni:<sup>39</sup>

$$4\pi \int_0^\infty \rho[\Phi(r)]r^2 dr = N$$

Convieni ora dare una forma più compatta e adimensionale alle equazioni ridefinendo  $\Phi(r)$  ed  $r$ . Con le seguenti posizioni e con  $b$  costante opportuna che sarà definita in seguito:

$$r \equiv bx \qquad r\Phi(r) = Ze\chi(x) \qquad (1.10)$$

<sup>37</sup>Si può arrivare alla stessa equazione per altra via, cioè considerando l'energia di Fermi come un funzionale della densità di carica e scrivere l'energia totale come somma di questo funzionale e dell'energia potenziale. Imponendo che tale energia sia minima si ottiene l'equazione di Laplace, e dunque non si tratta in realtà di semplici passaggi formali di elettrostatica.

<sup>38</sup>Esistono alcuni lavori di Majorana e Miranda su questo argomento.

<sup>39</sup>Si noti che  $r^2$  viene dallo Jacobiano della trasformazione in coordinate sferiche ed il fattore  $4\pi$  viene dall'integrazione sugli angoli. Infine, se l'atomo è neutro, allora  $N = Z$ .

le condizioni (1.9) diventano:

$$\begin{cases} r : \Phi(r) = 0 \Rightarrow x = r/b : \chi(r) = 0 \\ r : \Phi(r) > 0 \Rightarrow x = r/b : \chi(r) > 0 \end{cases}$$

ottenendo dunque una nuova espressione per la densità degli stati:

$$\rho = \begin{cases} \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ e \frac{Ze}{bx} \chi(x) \right]^{3/2} & x : \chi(x) > 0 \\ 0 & x : \chi(x) \leq 0 \end{cases}$$

che sostituita nelle equazioni di Thomas–Fermi fornisce:

$$\frac{Ze}{b^3} \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} [\chi(x)] = \begin{cases} \frac{4\pi e}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ \frac{Ze}{bx} e\chi(x) \right]^{3/2} & x : \chi(x) > 0 \\ 0 & x : \chi(x) \leq 0 \end{cases}$$

ovvero:

$$\frac{Ze}{b^3} \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} [\chi(x)] = \begin{cases} \frac{4e}{3\pi} \left( \frac{2mZe^2}{\hbar^2 b} \right)^{3/2} \left[ \frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} & x : \chi(x) > 0 \\ 0 & x : \chi(x) \leq 0 \end{cases}$$

dove si è sviluppato:

$$dr = d(bx) = bdx \quad \frac{d^2}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left( \frac{d}{dr} \right) = \frac{1}{b} \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{b} \frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{b^2} \frac{d^2}{dx^2}$$

Infine, si ricava il valore di  $b$  tale da liberarsi di tutte le costanti. Per questo basta imporre che:

$$\frac{Ze}{b^3} = 4\pi e \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2mZe^2}{\hbar^2 b} \right)^{3/2} \quad (1.11)$$

che risolta rispetto a  $b$  fornisce:

$$\begin{aligned} b^{\frac{3}{2}-3} &= \frac{4e}{3\pi Ze} \left( \frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \\ b^{-\frac{3}{2}} &= \frac{4}{3\pi Z} \left( \frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \\ b &= \frac{4}{3\pi Z} \left( \frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^{-1} = \left( \frac{\hbar^2}{2mZe^2} \right) Z^{2/3} \frac{3\pi^{\frac{2}{3}}}{4} \\ b &= \frac{\hbar^2}{2me^2} Z^{1/3} \frac{3\pi^{\frac{2}{3}}}{4} \end{aligned}$$

con questa posizione, si ricavano finalmente le *Equazioni di Thomas–Fermi*:

$$\boxed{\begin{cases} \frac{d^2}{dx^2} \chi(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} [\chi(x)]^{3/2} & x : \chi(x) > 0 \\ \frac{d^2}{dx^2} \chi(x) = 0 & x : \chi(x) \leq 0 \end{cases}}$$

Con la condizione al contorno:

$$\lim_{r \rightarrow 0} [r\Phi(r)] = Ze \rightarrow \lim_{x \rightarrow 0} \chi(x) = \lim_{x \rightarrow 0} \left[ \frac{r\Phi(r)}{Ze} \right] = \frac{Ze}{Ze} = 1$$

quindi in definitiva  $\chi(0) = 1$ .

Poiché, come detto, queste equazioni differenziali del secondo ordine non lineari sono di difficile risoluzione, quello che si può fare è trarre delle conclusioni qualitative sul comportamento delle soluzioni. Si noti intanto che poiché si tratta di equazioni del secondo ordine e si è imposta una sola condizione al contorno, non vale il teorema di esistenza e unicità, quindi quello che si ottiene è una famiglia di soluzioni.

In secondo luogo, per come è definita la  $r$ , trovare il valore di  $r$  (o corrispondentemente di  $x$ ) per cui  $\Phi(r)$  (o  $\chi(x)$ ) si annulla significa trovare il “confine” dell’atomo, cioè il raggio  $r_0$  al di sopra del quale (nello stato fondamentale) la densità degli elettroni è nulla.

Riguardo la soluzione  $\chi(x)$  si possono dimostrare due proposizioni.

- **Se  $\chi(x)$  ha uno zero, questo è unico.**

Si sa già che  $\chi(0) = 1$ . Si supponga che la  $\chi(x)$  si annulli in  $x_0$  per la prima volta. Questo vuol dire che tra  $x = 0$  e  $x = x_0$  (o almeno nell’intorno sinistro di  $x_0$ ) la funzione decresce, cioè la derivata prima è negativa. D’altra parte in  $x_0$  vale la seconda delle equazioni di Thomas–Fermi, che dice che la sua derivata seconda è nulla, e quindi  $\chi(x)$  è lineare. Allora poiché era decrescente, essa continua a decrescere linearmente sotto l’asse delle  $x$ . In linea di principio esiste la possibilità che in  $x_0$  la derivata prima  $\chi'(x_0)$  sia nulla, in modo che in  $x_0$  ci sia un punto di minimo, e quindi dopo lo zero la  $\chi(x)$  risalga. Ma questa eventualità non può sussistere, perché se in  $x_0$  anche la derivata prima fosse nulla, avremmo che in tale punto si annulla la funzione, insieme alle derivate prima e seconda. In questo caso si avrebbe la soluzione banale (la funzione identicamente nulla). Ne consegue che se  $\chi(x)$  ha uno zero in  $x_0$ , tale zero è unico.

- **Se l’atomo è neutro ( $N = Z$ ) questo zero si trova all’infinito.**

La proprietà di normalizzazione della densità spaziale di elettroni fornisce:

$$4\pi \int_0^\infty \varrho(r)r^2 dr = N$$

Si procede a sostituire in questa l’espressione di  $r$  in funzione di  $\chi(x)$  e quindi ad un cambio di variabile da  $r$  a  $x$ . Ricordando le posizioni (1.10) e l’espressione della densità di stati (1.9) si ricava:

$$\varrho(x) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ \frac{Ze}{bx} \chi(x) \right]^{3/2}$$

e la condizione di normalizzazione diventa:

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[ \frac{Ze^2}{b} \frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} b^2 x^2 dx &= \\ = 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{b} \right)^{3/2} \left[ \frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} b^3 x^2 dx &= N \end{aligned}$$

e ricordando la condizione (1.11) imposta su  $b$ :

$$\frac{Z^3}{b^3} \int_0^\infty \left[ \frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} b^3 x^2 dx = N$$

Inoltre, per quanto appena dimostrato, si può fermare l’integrazione a  $x_0$ , dunque:

$$Z \int_0^{x_0} \left[ \frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} x^2 dx = N \rightarrow \int_0^{x_0} \chi^{3/2}(x) \sqrt{x} dx = \int_0^{x_0} \chi^{3/2}(x) x^{-1/2} dx = \frac{N}{Z}$$

usando ora l’equazione di Thomas–Fermi ( $0 < x < x_0 \Rightarrow \chi(x) > 0$ ):

$$\begin{aligned} Z \int_0^{x_0} \left[ \frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} x^2 dx &= \int_0^{x_0} \chi''(x) x dx = \\ &= [x\chi'(x)]_0^{x_0} - \int_0^{x_0} \chi'(x) dx = \\ &= [x\chi'(x) - \chi(x)]_0^{x_0} = \\ &= [x_0\chi'(x_0) - \chi(x_0)] - [0\chi'(0) - \chi(0)] = \frac{N}{Z} \end{aligned}$$

Ora, dalla condizione al contorno si sa che  $\chi(0) = 1$  e  $\chi(x_0) = 0$ , ottenendo dunque:

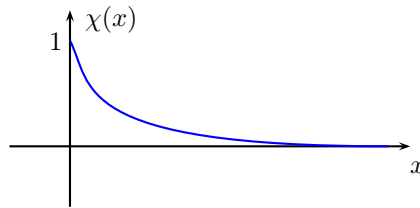
$$x_0\chi'(x_0) + 1 = \frac{N}{Z}$$

ed a questo punto bisogna distinguere i due casi, a seconda che l'atomo sia neutro ( $N = Z$ ) o sia uno ione ( $N \neq Z$ ).

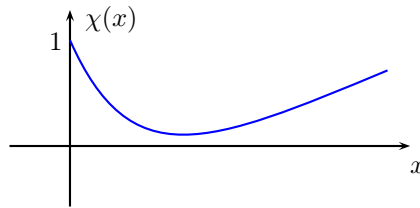
*Atomi Neutri.* La relazione diventa:

$$x_0\chi'(x_0) + 1 = 1 \Rightarrow x_0\chi'(x_0) = 0$$

Se  $x_0$  fosse al finito, la relazione precedente implica che  $\chi'(x_0) = 0$ . Il che ancora una volta porta a concludere che in  $x_0$  siano nulle sia  $\chi(x_0)$  che  $\chi'(x_0)$ , che  $\chi''(x_0)$  (quest'ultima per le equazioni di Thomas-Fermi). Ma allora la  $\chi(x)$  sarebbe la soluzione banale identicamente nulla, che fra l'altro è anche in contrasto con la condizione al contorno  $\chi(0) = 1$ . Quindi, l'unica scelta accettabile è quella di porre  $x_0$  all'infinito. In questo caso il grafico della  $\chi(x)$  è del tipo:



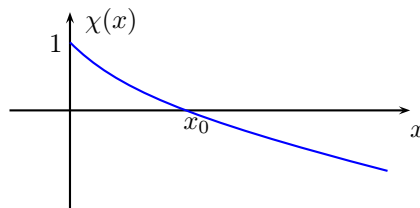
Si ricordi che si è anche dimostrato che se  $x_0$  esiste, esso è unico. Quindi esiste anche la possibilità che la funzione non abbia zeri:



*Ioni.* In questo caso:

$$x_0\chi'(x_0) + 1 = \frac{N}{Z} \Rightarrow x_0\chi'(x_0) = \frac{N}{Z} - 1$$

Si noti che *col modello di Thomas-Fermi si possono trattare solo ioni positivi, cioè con  $N < Z$* , infatti è stato dimostrato precedentemente che deve essere  $\chi'(x_0) < 0$ . Il grafico della  $\chi(x)$  è dunque in questo caso:



## 1.6 Modello di Hartree e di Hartree-Fock

Si vuole ora studiare in dettaglio un atomo a molti elettroni. Il modello utilizzato nel seguito è rappresentato dalla Hamiltoniana:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N g_{ij} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_{ij} \quad (1.12)$$

la seconda notazione, sebbene più prolissa, sarà più comoda nel seguito. Le  $h_i$  sono le hamiltoniane di singola particella date da:

$$h_i = \frac{P_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}$$

mentre  $g_{ij}$  descrive l'interazione reciproca tra l'elettrone  $i$ -simo e  $j$ -simo:

$$g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}$$

### 1.6.1 Metodo di Hartree

Il metodo di Hartree consiste nel trovare l'energia di stato fondamentale dell'Hamiltoniana  $H$  variazionalmente, usando come funzione di prova un prodotto di  $N$  autofunzioni di singola particella, cioè autofunzioni delle Hamiltoniane  $h_i$  di singola particella:

$$\Phi_H(1, 2, \dots, N) = \varphi_{a1}(1)\varphi_{a2}(2) \cdots \varphi_{aN}(N)$$

Queste funzioni di singola particella sono fittizie, nel senso che al momento si può ignorare come sono fatte. Per fissare le idee si possono pensare come autofunzioni dello stato fondamentale di un atomo idrogenoide.

Si noti che questa funzione di prova non è totalmente antisimmetrica, pur avendo a che fare con elettroni (fermioni). Questo non è un problema grave perché questa è solo una funzione di prova: è sufficiente che abbia una proiezione non nulla sulle autofunzioni del sistema che devono, quelle sì, essere antisimmetriche per il postulato di antisimmetrizzazione, questo rivela tuttavia i limiti del metodo di Hartree, il quale sarà migliorato dal metodo di Hartree-Fock.

Si tratta quindi ora di trovare il minimo del valore di aspettazione di  $H$  su queste funzioni. Oltre alla condizione di minimo, si aggiunge la condizione che le autofunzioni di singola particella siano normalizzate:<sup>40</sup>

$$\langle \varphi_{ai}(i) | \varphi_{ai}(i) \rangle = 1$$

Per altro, questa condizione implica la normalizzazione dell'intera funzione di prova. Infatti:

$$\begin{aligned} \|\Phi_H\| &= \langle \Phi_H | \Phi_H \rangle = \\ &= \langle \varphi_{a1}(1)\varphi_{a2}(2) \cdots \varphi_{aN}(N) | \varphi_{a1}(1)\varphi_{a2}(2) \cdots \varphi_{aN}(N) \rangle = \\ &= \int \cdots \int_0^\infty (\varphi_{a1}^*(1)\varphi_{a2}^*(2) \cdots \varphi_{aN}^*(N)) \times \\ &\quad \times (\varphi_{a1}(1)\varphi_{a2}(2) \cdots \varphi_{aN}(N)) d1d2 \cdots dN = \\ &= \int \cdots \int_0^\infty |\varphi_{a1}(1)|^2 |\varphi_{a2}(2)|^2 \cdots |\varphi_{aN}(N)|^2 d1d2 \cdots dN = \\ &= \int_0^\infty |\varphi_{a1}(1)|^2 d1 \times \int_0^\infty |\varphi_{a2}(2)|^2 d2 \times \cdots \times \int_0^\infty |\varphi_{aN}(N)|^2 dN = \\ &= \langle \varphi_{a1}(1) | \varphi_{a1}(1) \rangle \cdot \langle \varphi_{a2}(2) | \varphi_{a2}(2) \rangle \cdots \langle \varphi_{aN}(N) | \varphi_{aN}(N) \rangle = 1 \end{aligned}$$

Quindi effettivamente la normalizzazione delle autofunzioni di singola particella implica la normalizzazione della funzione di prova.

Se si impone quindi che le funzioni di singola particella siano normalizzate, e di conseguenza che lo sia la funzione di prova totale, il metodo variazionale consiste nel minimizzare il valore di aspettazione dell'Hamiltoniana del sistema rispetto alla funzione di prova, cioè di minimizzare il funzionale:

$$\langle \Phi_H | H | \Phi_H \rangle \quad \text{invece di} \quad \frac{\langle \Phi_H | H | \Phi_H \rangle}{\langle \Phi_H | \Phi_H \rangle}$$

<sup>40</sup>Si noti che non è presente una  $\delta_{ij}$  in quanto viene richiesta la sola normalizzazione e non l'ortogonalizzazione, altrimenti bisogna imporre  $N \times N$  condizioni.

D'altra parte, il problema di trovare il minimo del funzionale diviene un problema di minimo condizionato, che si affronta utilizzando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Esplicitando il valore di aspettazione di  $H$  sulle funzioni di prova si trova:

$$\langle \Phi_H(1, 2, \dots, N) | H | \Phi_H(1, 2, \dots, N) \rangle = \langle \Phi_H | \sum_{i=1}^N h_i | \Phi_H \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_H | \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_{ij} | \Phi_H \rangle$$

Si consideri il primo termine.

La funzione di prova può essere scritta come prodotto tensoriale.<sup>41</sup> D'altra parte ogni Hamiltoniana  $h_i$  agisce solo su una funzione di singola particella. Dunque, portando fuori il simbolo di sommatoria (il che è lecito perché sia gli operatori hamiltoniani che il prodotto scalare sono lineari) e sfruttando la condizione di normalizzazione delle funzioni di singola particella, si ha:

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{a1}(1) \cdots \varphi_{aN}(N) | h_i | \varphi_{a1}(1) \cdots \varphi_{aN}(N) \rangle = \\ & = [\langle \varphi_{a1}(1) | \otimes \cdots \otimes \langle \varphi_{aN}(N) | ] h_i [ | \varphi_{a1}(1) \rangle \otimes \cdots \otimes | \varphi_{aN}(N) \rangle ] = \\ & = \langle \varphi_{a1}(1) | \varphi_{a1}(1) \rangle \cdots \langle \varphi_{ai}(i) | h_i | \varphi_{ai}(i) \rangle \cdots \langle \varphi_{a1}(1) | \varphi_{aN}(N) \rangle = \\ & = \langle \varphi_{ai}(i) | h_i | \varphi_{ai}(i) \rangle \end{aligned}$$

E quindi il primo termine del valore di aspettazione diventa:

$$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_{ai}(i) | h_i | \varphi_{ai}(i) \rangle$$

d'altra parte il valore di aspettazione rappresenta un integrale nella variabile di integrazione  $i$  (variabile cumulativa di posizione e spin che compare sia all'argomento della  $\varphi_{ai}(i)$  che nell'Hamiltoniana). Siccome la variabile di integrazione è muta e le  $h_i$  sono tutte identiche, si può usare sempre la stessa notazione scrivendo:

$$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_{ai}(1) | h_1 | \varphi_{ai}(1) \rangle$$

Si noti che il pedice della  $\varphi_{ai}(1)$  rimane comunque indeterminato, in quanto rappresentano  $N$  particelle identiche in  $N$  stati differenti.

Con ragionamenti analoghi si arriva ad una forma equivalente per il secondo termine:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) \rangle$$

che messa insieme al primo termine fornisce come valore di aspettazione dell'Hamiltoniana:

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_{ai}(1) | h_1 | \varphi_{ai}(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) \rangle$$

il metodo variazionale consiste in una ricerca di minimo condizionato del funzionale scritto sopra (in cui la condizione è data appunto dalla normalizzazione). Secondo il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, occorre trovare il minimo del funzionale:

$$\langle H \rangle - \sum_i^N \lambda_i [ \langle \varphi_{ai}(i) | \varphi_{ai}(i) \rangle - 1 ]$$

<sup>41</sup>In effetti, ogni funzione di singola particella agisce su uno spazio di Hilbert  $\mathcal{H}_i$  diverso, pertanto la funzione di prova agisce nello spazio  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N$ .

dove i  $\lambda_i$  sono i moltiplicatori incogniti. Questo equivale a imporre che la variazione sia nulla:

$$\delta\langle H \rangle - \sum_i^N \lambda_i [\delta\langle \varphi_{ai}(i) | \varphi_{ai}(i) \rangle - \delta 1] = 0$$

La variazione dell'Hamiltoniana è data da:

$$\begin{aligned} \delta\langle H \rangle = & \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_{ai}(1) | h_1 | \varphi_{ai}(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^N \langle \delta\varphi_{ai}(1)\varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(1)\varphi_{aj}(2) \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^N \langle \varphi_{ai}(1)\delta\varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(1)\varphi_{aj}(2) \rangle + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

dove i termini denominati genericamente con “complessi coniugati” derivano dall'applicare la variazione ai *ket* oltre che ai *bra*.

Bisogna ora affrontare effettivamente il problema di minimizzare questo funzionale che dipende da  $N$  funzioni  $\varphi_{ai}(i)$  e dalle  $N$  costanti  $\lambda_i$ . La procedura utilizzata è quella di impostare  $N$  equazioni in cui si fa variare una funzione alla volta (la  $k$ -esima) ponendo le altre variazioni a zero, ovvero imponendo:

$$\delta\varphi_{ai} = 0 \quad \forall i \neq k$$

In questo caso la variazione della  $k$ -esima equazione diventa:

$$\begin{aligned} \delta\langle H \rangle = & \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_{ak}(1) | h_1 | \varphi_{ak}(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \delta\varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(1)\delta\varphi_{ak}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(1)\varphi_{ak}(2) \rangle + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

Si noti che il secondo e terzo termine differiscono per lo scambio delle variabili 1 e 2, che però sono variabili mute di integrazione. Dunque i due termini sono uguali e pertanto si possono scrivere una volta sola sopprimendo il termine  $1/2$ :

$$\begin{aligned} \delta\langle H \rangle = & \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_{ak}(1) | h_1 | \varphi_{ak}(1) \rangle + \\ & + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \delta\varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) \rangle + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

Aggiungendo i moltiplicatori di Lagrange, l'intera variazione è data da (si noti che ovviamente  $\delta(1) = 0$  e che  $\delta\varphi_{ai} = 0 \quad \forall i \neq k$ ):

$$\begin{aligned} \langle \delta\varphi_{ak}(1) | h_i | \varphi_{ak}(1) \rangle + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \delta\varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) \rangle - \\ - \lambda_k \langle \delta\varphi_{ak}(1) | \varphi_{ak}(1) \rangle + \text{complessi coniugati} \quad (1.13) \end{aligned}$$

e con la posizione:

$$|\alpha\rangle = \left[ h_1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(2) \rangle - \lambda_k \right] |\varphi_{ak}(1)\rangle$$



la variazione dell'Hamiltoniana si riscrive come:

$$\delta\langle H \rangle = \langle \delta\varphi_{ak}(1) | \alpha \rangle + \langle \alpha | \delta\varphi_{ak}(1) \rangle$$

dove il secondo termine racchiude quello che si era indicato genericamente con “complessi coniugati” nelle equazioni precedenti.

D'altra parte, la variazione  $\delta\varphi_{ak}(1)$  è arbitraria, quindi si può porre:

$$|\delta\varphi_{ak}(1)\rangle = \delta_\varepsilon|\alpha\rangle$$

con  $\delta_\varepsilon$  costante piccola a piacere. In queste ipotesi si ha:

$$\delta\langle H \rangle = \delta_\varepsilon\langle \alpha | \alpha \rangle + \langle \alpha | \alpha \rangle\delta_\varepsilon = 2\delta_\varepsilon\langle \alpha | \alpha \rangle$$

e quindi l'equazione per minimizzare il funzionale diventa:

$$2\delta_\varepsilon\langle \alpha | \alpha \rangle = 0$$

e poiché vale comunque  $\delta_\varepsilon > 0$ , allora deve risultare  $\langle \alpha | \alpha \rangle = 0 \Rightarrow |\alpha\rangle = |0\rangle$ . Esplicitando quindi la  $|\alpha\rangle$  per la  $k$ -esima equazione di Hartree:<sup>42</sup>

$$\left[ h_1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(2) \rangle - \lambda_k \right] |\varphi_{ak}(1)\rangle = 0 \Rightarrow$$

$$\left[ h_1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(2) \rangle \right] |\varphi_{ak}(1)\rangle = \lambda_k |\varphi_{ak}(1)\rangle$$

Il sistema delle  $N$  equazioni ottenute considerando tutti i valori di  $k$  forniranno le funzioni  $\varphi_{ai}$  che minimizzano il valore di aspettazione dell'Hamiltoniana e quindi forniranno una stima dell'autovalore dell'energia per lo stato fondamentale. Si noti che si devono risolvere simultaneamente tutte le  $N$  equazioni, infatti in ognuna compaiono le soluzioni di tutte le altre (a causa della sommatoria). Si tratta inoltre di un sistema di equazioni integro-differenziali (l'operatore cinetico  $\hat{P}^2$  è infatti un operatore differenziale), quindi si tratta di un sistema che in linea di principio è più complicato del metodo diretto per trovare l'autovalore dell'energia, ovvero la risoluzione dell'equazione di Schrödinger. Le funzioni  $\varphi_{ai}$  inoltre non sono ortogonali tra loro, e potrebbero dunque sovrapporsi. Infatti ortogonale significa prodotto scalare nullo e quindi l'integrale del prodotto delle funzioni è nullo.<sup>43</sup>

Questo metodo, anche se impraticabile (in effetti è più complesso dell'equazione di Schrödinger) è molto utile per dare un fondamento più formale all'intuizione di considerare l'elettrone come una distribuzione di carica. Infatti con una considerazione simile a quella fatta per l'integrale coulombiano (termine perturbativo per l'atomo di elio) si può considerare il termine:

$$\langle \varphi_{ak}(1) | \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \int_0^\infty \frac{|\varphi_{aj}(2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \varphi_{ak}(1) \rangle d\vec{r}_2 = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \iint_0^\infty \frac{|\varphi_{aj}(2)|^2 |\varphi_{ak}(1)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

come un termine che descrive l'interazione tra il  $k$ -esimo elettrone e tutti gli altri, descritti come distribuzioni di cariche la cui densità è data dal modulo quadro della funzione d'onda. Si riconosce in quest'equazione un'equazione agli autovalori per un operatore che assomiglia all'Hamiltoniana del sistema e quindi si potrebbe pensare che le quantità  $\lambda_k$  siano le energie dei singoli elettroni. Ma non è così a causa del fattore  $1/2$  che manca nel termine della sommatoria (si confronti con l'Hamiltoniana del sistema (1.12)). Quindi in un certo senso è come se si contasse due volte l'energia di interazione

<sup>42</sup>Qui le funzioni d'onda sono sempre costituite da una parte spaziale ed una parte di spin, così come le variabili chiamate “1” e “2”. I prodotti scalari sono quindi intesi sempre come un'integrazione sulle variabili spaziali ed una somma su quelle di spin.

<sup>43</sup>Questo accade – per la precisione – quando le due funzioni hanno supporti (insieme di punti in cui la funzione è non nulla) distinti.

elettrone-elettrone e questo può essere dimostrato calcolando la somma delle  $\lambda_k$  e confrontandola con l'energia totale del sistema.

In questo contesto diventa più chiaro il concetto di campo medio autoconsistente introdotto in §1.4. Si consideri la  $k$ -esima equazione di Hartree:

$$\left[ h_1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(2) \rangle \right] |\varphi_{ak}(1)\rangle = \lambda_k |\varphi_{ak}(1)\rangle$$

e in effetti, a ben vedere, questa equazione ha la forma di un'equazione di Schrödinger per una singola particella in cui compare però un termine in più. La conseguenza di questa osservazione è che il modello che ne viene fuori è quello di un sistema a particelle non interagenti (e infatti l'operatore totale è la somma di operatori di singola particella). Tuttavia nell'operatore (Hamiltoniana) di singola particella compare un termine che tiene conto dell'interazione con le altre particelle, infatti in esso compaiono le funzioni d'onda delle altre particelle.

È utile a questo punto fare un passo indietro: si è arrivati qui applicando un metodo variazionale all'Hamiltoniana completa ed utilizzando come funzione di prova il prodotto di funzioni d'onda di un atomo idrogenoide, e si sono trovate appunto delle equazioni per determinare il parametro variazionale di queste funzioni d'onda di singola particella, una alla volta. Ora, invece di portare fino in fondo il metodo perturbativo, forti dell'osservazione precedente (sulla somiglianza ad un'equazione di Schrödinger), si può seguire un'altra strada. Convinti della validità del concetto di "operatore di singola particella" con in più un termine correttivo che tenga conto dell'interazione con le altre (il solito potenziale centrale medio) si calcola la seguente quantità:

$$W_k(\vec{r}_k) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \langle \varphi_{ak}(1) \varphi_{ai}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(2) \varphi_{ak}(1) \rangle$$

dove le funzioni d'onda sono il prodotto di una parte spaziale e di spin. Per la parte spaziale:

$$W_k(\vec{r}_k) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \int_0^\infty |\varphi_{ak}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_{ai}(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Questa formula è suggerita da due considerazioni:

1) poiché il modulo quadro della funzione d'onda dà la probabilità di trovare la particella, e ricordando che al numeratore di  $1/r_{12}$  c'è in realtà una carica dell'elettrone al quadrato (che in unità atomiche vale 1), l'integrale assume il significato fisico di potenziale di interazione elettrostatica tra l' $i$ -esimo e il  $k$ -esimo elettrone;

2) guardando l'operatore di singola particella, si nota questo è il valore di aspettazione sullo stato  $\varphi_{ak}$  della quantità  $\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(2) \rangle$ , che si sa rappresentare la parte uguale per tutte le particelle del potenziale di interazione tra le particelle. Può inoltre essere reso a simmetria centrale integrandolo sull'angolo sferico e dividendo per  $4\pi$  e quindi mediarlo sommando su  $k$  e dividendo per  $N$ .

Poiché questa quantità contiene le autofunzioni di singola particella, bisogna mettere in atto un processo iterativo.

Partendo dalle autofunzioni di atomo idrogenoide, si calcola come appena descritto il potenziale centrale medio, e poi si risolvono delle equazioni tipo Schrödinger per singola particella (equazioni di Hartree). Tuttavia utilizzando nell'espressione dell'operatore a due corpi le autofunzioni di atomo idrogenoide si sono disaccoppiate le equazioni, perché ognuna contiene solo la  $k$ -esima autofunzione incognita di singola particella e le autofunzioni di atomo idrogenoide, che sono note. Quando si sono risolte tutte le  $N$  equazioni di Hartree in questo modo, si ottengono  $k$  autofunzioni di singola particella che possono essere utilizzate, come fatto nel primo passaggio con le funzioni di atomo idrogenoide, per ricalcolare il potenziale medio. Se si ottiene lo stesso potenziale – nell'approssimazione desiderata – del passo precedente, si dice che tale potenziale è *autoconsistente*, e dunque si prendono

per buone le autofunzioni di singola particella ottenute, da cui si costruisce finalmente un autostato come determinante di Slater. In caso contrario si reitera il processo.

Questo processo iterativo ci porta ad una *stima* dell'autofunzione di stato fondamentale dell'atomo e ad una espressione del potenziale centrale medio autoconsistente. Si noti che la stima così ottenuta per l'autostato fondamentale è molto rozza, e praticamente inaccettabile, in quanto per costruzione non è antisimmetrica per scambio di particelle. Questo problema viene risolto dal metodo di Hartree-Fock.

### 1.6.2 Metodo di Hartree-Fock

Anche in questo caso si cerca tramite il metodo variazionale l'autovalore fondamentale dell'energia di un atomo a  $N$  elettroni. La differenza col metodo di Hartree è che in questo caso si usa come funzione di prova un determinante di Slater invece di un semplice prodotto di funzioni di singola particella.

Come studio preliminare si calcolerà l'elemento di matrice di un operatore ad un corpo e di un operatore a due corpi tra due stati di un sistema di  $N$  particelle, descritti ognuno da un determinante di Slater. Si considerino dunque due stati del sistema rappresentandoli con due determinanti di Slater:

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{vmatrix} \quad B = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} b_1(1) & b_2(1) & \cdots & b_N(1) \\ b_1(2) & b_2(2) & \cdots & b_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_1(N) & b_2(N) & \cdots & b_N(N) \end{vmatrix}$$

**Caso di un operatore monoelettronico.** Si consideri il caso di un operatore che agisce su un corpo solo:

$$\hat{F} = \sum_i^N f_i$$

dove  $f_i$  sono operatori tutti uguali ma agenti ciascuno sulla variabile  $i$ -esima. Per calcolare i vari elementi di matrice, cioè i valori dell'operatore i due stati del sistema rappresentati da determinanti di Slater bisogna distinguere gli elementi sulla diagonale e quelli fuori diagonale. Per gli elementi sulla diagonale:

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{vmatrix} \middle| \sum_i^N f_i \middle| \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{vmatrix} \right\rangle$$

e considerando i calcoli già svolti in precedenza,<sup>44</sup> si ha in definitiva:

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = \sum_i^N \langle a_i(1) | f_i | a_i(1) \rangle$$

Per gli elementi fuori diagonale invece:

$$\langle A | \hat{F} | B \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{vmatrix} \middle| \sum_i^N f_i \middle| \begin{vmatrix} b_1(1) & b_2(1) & \cdots & b_N(1) \\ b_1(2) & b_2(2) & \cdots & b_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_1(N) & b_2(N) & \cdots & b_N(N) \end{vmatrix} \right\rangle$$

ed analogamente a quanto visto per il sistema a due particelle, sono possibili due casi:

<sup>44</sup>Sviluppando i determinanti, l'operatore  $f_1$  compare  $N!$  volte, poi compare  $N!$  volte l'operatore  $f_2$  e così via, quindi si semplifica la costante di normalizzazione. In ogni termine dello sviluppo c'è l'elemento di matrice di un operatore  $f_i$ , e poi  $N - 1$  prodotti scalari tra funzioni di singola particella (dette *orbitali*), che essendo normalizzate danno 1. Infine, essendo le variabili di integrazione mute, si vede che rimane solo la sommatoria sugli stati e si arriva quindi alla formula mostrata.

1) I due determinanti differiscono solo per un orbitale, sia  $a_k \neq b_l$ , si ha allora:

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = \pm \langle a_k(1) | f_1 | b_l(1) \rangle$$

dove il segno è “+” se i due orbitali diversi si trovano nella stessa colonna oppure se occorre un numero pari di permutazioni di colonne per riportare le due matrici alla situazione in cui tutte le colonne sono uguali meno una; “-” se questo numero di permutazioni è dispari.

2) I due determinati differiscono per più di un orbitale. In questo caso di ha:

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = 0$$

**Caso di un operatore bielettronico.** Si consideri il caso di un operatore che agisce su due corpi:

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N g_{ij} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N g_{ij}$$

dove  $g_{ij}$  è un operatore sempre uguale, che agisce sulla coppia particelle  $i$  e  $j$  e la somma è scritta in questo modo perché interessa qui il solo potenziale di interazione del sistema. Non bisogna quindi contare due volte ogni coppia e la particella non interagisce con se stessa. Per gli elementi sulla diagonale si ottiene:

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \begin{array}{cccc} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{array} \middle| \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N g_{ij} \middle| \begin{array}{cccc} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{array} \right\rangle$$

che sviluppato fornisce:

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \sum_{\substack{k,l=1 \\ k < l}}^N [\langle a_k(1)a_l(2) | g_{ij} | a_l(1)a_k(2) \rangle - \langle a_k(1)a_l(2) | g_{ij} | a_k(1)a_l(2) \rangle]$$

i primi termini sono detti *termini diretti*, i secondi *termini di scambio*.

Per gli elementi fuori diagonale invece sono possibili tre casi:

1) I due determinanti differiscono per un solo orbitale  $a_k \neq b_l$ :

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \pm \sum_{\substack{k,i=1 \\ k \neq i}}^{N-1} [\langle a_k(1)a_i(2) | g_{12} | b_l(1)a_i(2) \rangle - \langle a_k(1)a_i(2) | g_{12} | a_i(1)b_l(2) \rangle]$$

dove il segno è + o - a seconda che  $l - k$  sia pari o dispari rispettivamente, e la sommatoria è sugli  $N-1$  termini uguali nei due determinanti.

2) I due elementi differiscono per due orbitali,  $a_k \neq b_m$  e  $a_l \neq b_n$ :

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \pm \langle a_k(1)a_l(2) | g_{12} | b_m(1)b_n(2) \rangle - \langle a_k(1)a_l(2) | g_{12} | b_n(1)b_m(2) \rangle$$

dove il segno è + se occorre un numero pari di spostamenti (unitari) per portare  $b_m$  nella colonna  $k$  e  $b_n$  nella colonna  $l$  (quindi anche se le colonne sono le stesse), e viceversa il segno - se tale numero è dispari. Anche in questo caso si parla di termine *diretto* e di *scambio*.

3) I due determinanti differiscono per più di tre orbitali. In questo caso il termine è nullo:

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = 0$$

infatti nello sviluppare i prodotti ciascun termine conterrà almeno due stati che sono ortogonali tra loro, e quindi ogni termine si annulla.

In realtà occorreranno solo i termini diagonali, che vengono qui riportati per comodità:

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = \sum_i^N \langle a_i(1) | f_1 | a_i(1) \rangle$$

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \sum_{\substack{k,l=1 \\ k < l}}^N [\langle a_k(1)a_l(2) | g_{ij} | a_l(1)a_k(2) \rangle - \langle a_k(1)a_l(2) | g_{ij} | a_k(1)a_l(2) \rangle]$$

### 1.6.3 Applicazione del Metodo di Hartree-Fock

Il metodo consiste nel trovare l'energia dello stato fondamentale di un atomo a  $N$  elettroni con il teorema variazionale, usando come funzione di prova un determinante di Slater. L'Hamiltoniana del sistema è come al solito data dalla (1.12):

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_{ij}$$

mentre le funzioni di prova sono date dal determinante di Slater:

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

con  $\varphi_i$  autofunzioni di singola particella dell'atomo idrogenoide. Sulla base di quanto trovato nel paragrafo precedente, si vuole ora calcolare valore di aspettazione dell'Hamiltoniana su questa funzione di prova:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \\ &= \sum_i^N \langle \varphi_i(1) | h_1 | \varphi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N [\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle - \\ &\quad - \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle] \end{aligned}$$

Bisogna però tenere presente che i risultati dello studio preliminare sono subordinati (crucialmente) all'ipotesi di ortonormalità delle funzioni di singola particella che compongono il determinante di Slater. Dovendo ricercare il minimo di questo funzionale, si deve quindi imporre tale condizione di ortonormalità pervenendo così ad un problema di minimo condizionato con gli  $N^2$  vincoli:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Dunque nello scrivere la condizione di minimo introduciamo  $N^2$  moltiplicatori di Lagrange  $\lambda_{kl}$ :

$$\delta \langle H \rangle - \sum_{k,l} \lambda_{kl} \delta \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = 0$$

In altre parole, si possono vedere i moltiplicatori di Lagrange come una matrice  $N \times N$ . Si possono semplificare i calcoli tramite la proposizione seguente:

**La matrice dei moltiplicatori di Lagrange è hermitiana.** Si prenda la complessa coniugata dell'ultima espressione:

$$\delta \langle H \rangle - \sum_{k,l} \lambda_{kl}^* \delta \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle^* = \delta \langle H \rangle - \sum_{k,l} \lambda_{kl}^* \delta \langle \varphi_l | \varphi_k \rangle = 0$$

questa espressione segue dal fatto che l'Hamiltoniana è un operatore hermitiano e dunque i suoi autovalori sono reali. Poiché gli indici di sommatoria sono muti, si possono rinominare ed in particolare scambiare:

$$\delta\langle H \rangle - \sum_{k,l}^N \lambda_{lk}^* \delta\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = 0$$

che sottratta membro a membro con l'equazione iniziale fornisce:

$$\sum_{k,l}^N (\lambda_{kl} - \lambda_{lk}^*) \delta\langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = 0$$

e poiché la variazione non è nulla per definizione, deve risultare:

$$(\lambda_{kl} - \lambda_{lk}^*) = 0 \quad \forall k, l \neq k \quad \Rightarrow \quad \lambda_{kl} = \lambda_{lk}^* \quad \forall k, l \neq k$$

ovvero, che la matrice  $\lambda_{kl}$  è hermitiana.

Grazie a questa proposizione si può dimostrare che in realtà sono necessari solo  $N$  moltiplicatori di Lagrange. Infatti se la matrice dei moltiplicatori di Lagrange è hermitiana, allora è certamente diagonalizzabile. Per definizione questo significa che esiste una trasformazione unitaria  $\hat{U}$  che applicata alla matrice  $\lambda_{kl}$  la rende diagonale. Si può applicare questa trasformazione a tutti i termini della condizione di minimo, effettuando in pratica un cambio di riferimento. È importante notare che il cambiamento di riferimento in questione è una trasformazione unitaria, e a seguito di una trasformazione unitaria un determinante cambia solo per un fattore di fase ininfluente. E dunque la funzione di prova, che è un determinante, rimane semplicemente moltiplicata per un fattore di fase.<sup>45</sup> Nella sommatoria dell'ultimo termine quindi saranno non nulli solo i termini diagonali in cui compare  $\lambda_{kk}$ . In altri termini, esiste una base in cui le funzioni di singola particella (orbitali) sono ortogonali. Ed in questa base la condizione di ortonormalizzazione diventa una condizione di sola normalizzazione.

Dunque, posto  $\lambda_{kk} = \varepsilon_k$ , la condizione di minimo diventa:

$$\delta\langle H \rangle - \sum_l^N \varepsilon_l \delta\langle \varphi_l | \varphi_l \rangle = 0$$

dove compaiono effettivamente solo  $N$  moltiplicatori di Lagrange.

Si consideri ancora una volta per il momento la sola variazione dell'Hamiltoniana.

$$\begin{aligned} \delta\langle E \rangle = \delta\langle \Phi | H | \Phi \rangle = & \sum_i^N \langle \delta\varphi_i(1) | h_1 | \varphi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \left[ \sum_i^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \delta\varphi_i(1)\varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle + \right. \\ & + \sum_n^N \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \langle \varphi_m(1)\delta\varphi_n(2) | g_{12} | \varphi_m(1)\varphi_n(2) \rangle - \sum_s^N \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq s}}^N \langle \delta\varphi_s(1)\varphi_p(2) | g_{12} | \varphi_p(1)\varphi_s(2) \rangle - \\ & \left. - \sum_r^N \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq r}}^N \langle \varphi_q(1)\delta\varphi_r(2) | g_{12} | \varphi_r(1)\varphi_q(2) \rangle \right] + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

dove si sono separate le sommatorie per chiarezza e con il termine “complessi coniugati” si intendono sempre le variazioni applicate sui *ket*. In analogia a quanto fatto in precedenza, facendo variare una

<sup>45</sup> Infatti si deve moltiplicare (ogni elemento della) matrice del determinante di Slater per la matrice unitaria del cambio di base a destra e a sinistra, ma il determinante di tale matrice è a modulo unitario per definizione, e quindi rimane un fattore di fase.

sola  $\varphi_k$  per volta si ha:

$$\begin{aligned} \delta\langle\Phi | H | \Phi\rangle &= \langle\delta\varphi_k(1) | h_1 | \varphi_k(1)\rangle + \frac{1}{2} \left[ \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle\delta\varphi_k(1)\varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_j(2)\rangle + \right. \\ &+ \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \langle\varphi_m(1)\delta\varphi_k(2) | g_{12} | \varphi_m(1)\varphi_k(2)\rangle - \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq k}}^N \langle\delta\varphi_k(1)\varphi_p(2) | g_{12} | \varphi_p(1)\varphi_k(2)\rangle - \\ &\left. - \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq k}}^N \langle\varphi_q(1)\delta\varphi_k(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_q(2)\rangle \right] + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

che, rinominando gli indici muti delle sommatorie fornisce:

$$\begin{aligned} \delta\langle\Phi | H | \Phi\rangle &= \langle\delta\varphi_k(1) | h_1 | \varphi_k(1)\rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N [\langle\delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_i(2)\rangle + \langle\varphi_i(1)\delta\varphi_k(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_k(2)\rangle - \\ &- \langle\delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_k(2)\rangle - \langle\varphi_i(1)\delta\varphi_k(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_i(2)\rangle] + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

Si noti ora (in maniera analoga a quanto fatto per il metodo di Hartree) che il secondo e terzo termine, come il quarto ed il quinto, cambiano solo per lo scambio delle variabili 1 e 2, che però essendo variabili di integrazione mute si possono rinominare a piacere ed in particolare scambiare tra di loro, mentre l'operatore  $g_{12}$  è simmetrico. Quindi questi termini sono uguali e si possono sommare eliminando il fattore 1/2:

$$\begin{aligned} \delta\langle\Phi | H | \Phi\rangle &= \langle\delta\varphi_k(1) | h_1 | \varphi_k(1)\rangle + \\ &+ \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N [\langle\delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_i(2)\rangle - \\ &- \langle\delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_k(2)\rangle] + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

La condizione di minimo è data dunque da:

$$\begin{aligned} \langle\delta\varphi_k(1) | h_1 | \varphi_k(1)\rangle + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N [\langle\delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_i(2)\rangle - \\ - \langle\delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_k(2)\rangle] - \varepsilon_k \langle\delta\varphi_k | \varphi_k\rangle + \text{complessi coniugati} = 0 \end{aligned}$$

Sempre seguendo la strada vista con il metodo Hartree, si pone:

$$|\psi\rangle = h_1|\varphi_k(1)\rangle + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \langle\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2)\rangle |\varphi_k(1)\rangle - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \langle\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2)\rangle |\varphi_i(1)\rangle - \varepsilon_k |\varphi_k(1)\rangle$$

Si noti che a differenza del metodo di Hartree, nel termine di scambio non si può mettere in evidenza alcun vettore. La condizione di minimo è dunque infine:

$$\langle\delta\varphi_k(1) | \psi\rangle + \text{complessi coniugati} = 0$$

e siccome la variazione  $\delta\varphi_k(1)$  è arbitraria, si può porre  $|\delta\varphi_k(1)\rangle = \delta_\varepsilon |\psi\rangle$  con  $\delta_\varepsilon$  piccolo a piacere. In questo caso, la condizione di minimo diventa:

$$2\delta_\varepsilon \langle\psi | \psi\rangle = 0 \rightarrow |\psi\rangle = |0\rangle$$

ciò:<sup>46</sup>

$$h_1|\varphi_k(1)\rangle + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle |\varphi_i(1)\rangle - \varepsilon_k |\varphi_k(1)\rangle = 0$$

Il sistema costituito dalle  $N$  equazioni ottenute variando  $k$  costituiscono le *equazioni di Hartree-Fock*.

La prima differenza con le equazioni di Hartree è costituita proprio dall'includere nelle sommatorie anche i termini  $i = k$ . Infatti in questo approccio il termine diretto ed il termine di scambio sono uguali per tutte le equazioni di Hartree-Fock, mentre il termine diretto delle equazioni di Hartree era diverso per ognuna delle singole equazioni, proprio perché mancava il termine  $k$ -esimo della sommatoria. La forma di queste equazioni è del tipo "equazione di Schrödinger", nel senso che si tratta di un'equazione agli autovalori per un certo operatore. Per renderla più evidente, si definisce il *potenziale di Hartree-Fock* come segue:

$$V \equiv -\frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_i^{\text{dir}} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_i^{\text{ex}}$$

dove si sono utilizzate le definizioni per l'*Operatore potenziale diretto*:

$$\hat{V}_i^{\text{dir}}|\varphi_{ak}(1)\rangle \equiv \langle \varphi_{ai}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(2) \rangle |\varphi_{ak}(1)\rangle$$

e per l'*Operatore potenziale di scambio*:

$$\hat{V}_i^{\text{ex}}|\varphi_{ak}(1)\rangle \equiv \langle \varphi_{ai}(1) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(1) \rangle |\varphi_{ak}(2)\rangle$$

Come si vede il potenziale diretto è rappresentato da un semplice operatore di moltiplicazione, mentre il potenziale di scambio è rappresentato da un operatore a nucleo integrale. Il termine del potenziale diretto:

$$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle = \left[ e^2 \int_0^\infty \sum_{i=1}^N \frac{|\varphi_i(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \right] \varphi_k(\vec{r}_1)$$

si può leggere come un potenziale esterno in cui sono immersi gli elettroni e che è dovuto alla somma di distribuzioni di carica di elettrone la cui densità è data dal modulo quadro degli orbitali. Notare che, come osservato sopra, la somma si può estendere a tutti gli orbitali, anche il  $k$ -esimo, sarà infatti il termine di scambio ad "aggiustare le cose". Si può dunque dire che questo termine esprime un potenziale dovuto a tutti gli elettroni compreso quello che ne risente. Inoltre, l'operatore tra parentesi non dipende dallo spin: infatti compare lo stesso stato sia come *bra* che come *ket*, mentre l'operatore  $g_{12}$  agisce solo sulla parte spaziale. Quindi le due parti di spin possono essere portate fuori dall'integrale ed essendo normalizzate, danno 1.

Il termine:

$$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle |\varphi_i(1)\rangle$$

si può leggere invece come un operatore a nucleo integrale applicato a  $\varphi_k$ . Questo operatore dipende dallo spin degli stati  $\varphi_k$  e  $\varphi_i$ : infatti, se la parte di spin di  $\varphi_k$  è opposta alla parte di spin di  $\varphi_i$ , poiché si integra su una variabile che comprende la variabile di spin, il risultato è zero. Per tenere conto di ciò, nell'esplicitare tale termine bisogna introdurre una delta di Kroneker:

$$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle |\varphi_i(1)\rangle = \int_0^\infty \left[ \sum_{i=1}^N \delta(m_s^i, m_s^k) \varphi_i^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_2) \right] \varphi_k(\vec{r}_1) d\vec{r}_2$$

<sup>46</sup>Il fatto di escludere  $i = k$  dalla somma è in effetti superfluo in quanto per  $i = k$  il termine diretto e quello di scambio si annullano.



Le equazioni di Hartree-Fock sono più complicate di quelle di Hartree, soprattutto per la presenza del potenziale di scambio che è un potenziale non locale (cioè non è una funzione del punto da moltiplicare semplicemente per lo stato dell'elettrone in questione), ma è un operatore a nucleo integrale che dipende dagli stati di tutti i rimanenti elettroni.

La presenza del potenziale di scambio è tuttavia cruciale per una serie di importanti proprietà delle soluzioni delle equazioni di Hartree-Fock.

È importante notare che ognuna delle equazioni contiene tutte le soluzioni, cioè si tratta di equazioni accoppiate. Un approccio più praticabile prevede di risolverle in maniera ricorsiva mettendo in atto un processo iterativo simile a quello descritto alla fine del metodo di Hartree. Per sommi capi si tratta di ricercare il potenziale (almeno il termine diretto) senza risolvere materialmente le equazioni, ovvero non si risolvono subito le equazioni ma si cerca un "suggerimento" a partire dalla loro forma. Il suggerimento consiste nel fatto che la funzione di prova è un determinante di Slater formato da soluzioni delle equazioni tipo Schrödinger per un atomo idrogenoide (con in più un potenziale che tiene conto dell'interazione). Seguendo questo suggerimento, si prendono delle autofunzioni di atomo idrogenoide e con queste si calcola il termine diretto e il termine di scambio. Con questi potenziali si possono risolvere le equazioni di Hartree-Fock più facilmente in quanto non sono più accoppiate e le soluzioni così ottenute possono essere utilizzate per calcolare nuovamente i due potenziali. Questo processo iterativo si arresta quando due calcoli successivi delle soluzioni portano allo stesso risultato.

Questo metodo (e le osservazioni sui potenziali fatte in precedenza) servono ancora una volta a suffragare l'idea di potenziale medio autoconsistente.

#### 1.6.4 Proprietà delle soluzioni delle equazioni di Hartree-Fock

##### - Proprietà a) (ortogonalità).

Le soluzioni delle equazioni di Hartree-Fock (cioè i singoli orbitali, che poi andranno a comporre i determinanti di Slater che rappresentano lo stato fondamentale del sistema) sono ortogonali tra loro.

L'equazione di Hartree-Fock per l'orbitale k-simo è:

$$h_1|\varphi_k(1)\rangle + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle |\varphi_i(1)\rangle = \varepsilon_k |\varphi_k(1)\rangle$$

l'equazione aggiunta è:

$$\langle \varphi_j(1) | h_1 + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_j(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(1) | \langle \varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle = \langle \varphi_j(1) | \varepsilon_k$$

ora, moltiplicando scalarmente la prima per  $\langle \varphi_j(1) |$  e la seconda per  $|\varphi_k(1)\rangle$  si ottiene:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_j(1) | h_1 | \varphi_k(1) \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_j(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle - \\ - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_j(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle |\varphi_i(1)\rangle = \varepsilon_k \langle \varphi_j(1) | \varphi_k(1) \rangle \end{aligned}$$

e:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_j(1) | h_1 | \varphi_k(1) \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_j(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle - \\ - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_j(2) | \langle \varphi_i(1) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle = \varepsilon_j \langle \varphi_j(1) | \varphi_k(1) \rangle \end{aligned}$$

ora, gli operatori  $h_1$  e  $g_{12}$  sono hermitiani, per cui i primi tre termini sono uguali. Sottraendo quindi membro a membro si ottiene:

$$(\varepsilon_k - \varepsilon_j) \langle \varphi_k(1) | \varphi_j(1) \rangle = 0$$

essendo in principio  $\varepsilon_k \neq \varepsilon_j$ , questa equazione esprime proprio l'ortogonalità tra le  $\varphi$ . Si noti che la presenza del termine di scambio è essenziale per questa proprietà.<sup>47</sup>

- **Proprietà b) (Teorema di Koopman sull'energia di ionizzazione).**

La somma  $\sum_{k=1}^N \varepsilon_k$  non è l'energia totale del sistema, come già notato per il metodo di Hartree. Questa quantità rappresenta piuttosto la *differenza di energia totale tra il sistema studiato e quello con  $N - 1$  elettroni che si ottiene eliminando il  $k$ -esimo, nell'ipotesi che questa modifica non cambi lo stato dei rimanenti elettroni*. In altri termini, rappresenta l'energia di ionizzazione dell'elettrone  $k$ -simo.

Infatti, l'energia totale del sistema è data da:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = & \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(1) | h_1 | \varphi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N [\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle - \\ & - \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle] \quad (1.14) \end{aligned}$$

mentre la somma delle  $\varepsilon_k$  è:

$$\begin{aligned} \sum_{i=k}^N \varepsilon_k = & \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(1) | h_1 | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N [\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle - \\ & - \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle] \end{aligned}$$

Si noti la mancanza del fattore 1/2: se si considera questa come energia totale, è come se si calcolasse due volte il termine diretto e quello di scambio. Questo significa, tra l'altro, che le soluzioni delle equazioni di Hartree-Fock non sono interpretabili come stati di singola particella.

L'energia del sistema nello stato dato dal determinante di Slater  $\Phi$  è data dalla (1.14), la cui  $k$ -esima equazione è:<sup>48</sup>

$$h_1 |\varphi_i(1)\rangle + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k(2) \rangle |\varphi_i(1)\rangle - \varepsilon_k |\varphi_i(1)\rangle = 0$$

Seguendo l'analogia tra questa e un'equazione di Schrödinger di singola particella, si calcola la somma  $\sum_k \varepsilon_k$  moltiplicando scalarmente e sinistra per  $\langle \varphi_k |$  e sommando su  $k$ :

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N \varepsilon_k = & \sum_{k=1}^N \langle \varphi_k(1) | h_1 | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \langle \varphi_k(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle | \varphi_k(1) \rangle - \\ & - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \langle \varphi_k(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle | \varphi_i(1) \rangle \end{aligned}$$

Per alleggerire la notazione, si facciano le posizioni:

$$\begin{aligned} I_k &= \langle \varphi_k(1) | h_1 | \varphi_k(1) \rangle \\ J_{ki} &= \langle \varphi_k(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle | \varphi_k(1) \rangle \\ K_{ki} &= \langle \varphi_k(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle | \varphi_i(1) \rangle \end{aligned}$$

<sup>47</sup>E si noti anche che era stata espressamente richiesta la proprietà di ortogonalità al metodo di Hartree-Fock, cercando un minimo condizionato tramite i moltiplicatori di Lagrange.

<sup>48</sup>Si ricordi che non è necessario escludere i termini  $i = k$  in quanto nulli.

Con le posizioni fatte, l'energia del sistema nel caso contenga  $N + 1$  elettroni è data da:

$$E_{N+1} = \sum_{k=1}^N I_k + I_{N+1} + \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{i=1 \\ i < k}}^N (J_{ki} - K_{ki}) + \sum_{k=1}^N (J_{k(N+1)} - K_{k(N+1)})$$

si noti che in questo caso si è adottata la scelta di scrivere le sommatorie senza il termine  $1/2$  e con la condizione  $i < k$ . Le sommatorie sono poi state spezzate per separare il termine aggiuntivo  $N + 1$ . L'energia totale di un sistema di  $N$  elettroni è data evidentemente da:

$$E_N = \sum_{k=1}^N I'_k + \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{i=1 \\ i < k}}^N (J'_{ki} - K'_{ki})$$

Nella ragionevole ipotesi che:

$$I_k \approx I'_k \quad J_{ki} \approx J'_{ki} \quad K_{ki} \approx K'_{ki}$$

ovvero che la presenza dell'elettrone  $N + 1$  non alteri radicalmente le funzioni d'onda dei rimanenti  $N$  elettroni, si ha che la differenza fra queste due energie è data proprio da:

$$E_{N+1} - E_N = I_{N+1} + \sum_{k=1}^N (J_{k(N+1)} - K_{k(N+1)}) = \varepsilon_{N+1}$$

che è proprio la tesi del teorema di Koopman. Si noti come anche per questa proprietà sia cruciale la presenza del potenziale di scambio.

Per la terza proprietà occorre definire la *sottoshell*.

Per *sottoshell completa* si intende un insieme di elettroni che hanno eguale numero quantico principale  $n$  e orbitale  $l$  e tutti i possibili valori dei numeri quantici magnetico  $m_l$  e di spin  $m_s$ .<sup>49</sup> Bisogna però chiarire in che senso devono essere interpretati questi numeri quantici.

Si ricordi che sia nell'espressione del termine diretto che in quella del termine di scambio compaiono delle sommatorie contententi delle autofunzioni di singola particella in potenziale centrale (orbitali). In particolare gli orbitali sono funzioni di singola particella che compongono la funzione di prova che utilizzata per il metodo variazionale. Queste funzioni si dicono di singola particella anche perché soddisfano le equazioni di Hartree-Fock, che hanno la forma di equazioni di Schrödinger di singola particella. Queste equazioni di Schrödinger hanno come potenziale proprio quello di cui si vuole dimostrare la simmetria sferica.

Si dimostra che le autofunzioni di una particella in un potenziale centrale hanno sempre la forma di una parte radiale (che dipende in generale dall'energia e da  $l$ ) e da una parte angolare rappresentata da armoniche sferiche, che dipende quindi da  $l$  e  $m$ . Allora si può fare proprio questa ipotesi: che la forma di questi orbitali sia effettivamente il prodotto di una parte radiale ed un'armonica sferica. Questa ipotesi è abbastanza verosimile, in quanto significa dire che le autofunzioni di singola particella hanno la forma di funzioni di atomo idrogenoide. In altre parole si ipotizza che gli elettroni in un atomo a molti elettroni si comportano in maniera simile a come si comportano nell'atomo di idrogeno.

Infine, il fatto che le funzioni d'onda di singola particella abbiano la forma di parte radiale moltiplicata una parte angolare suggerisce di interpretare gli indici  $l$  e  $m$  delle armoniche sferiche come numeri quantici associati ai momenti angolari di singola particella.

Dunque per "calcolato su una sottoshell completa" si intende calcolare il valore di aspettazione del potenziale su uno stato rappresentato da un determinante di Slater composto da tutti gli orbitali con un fissato valore di  $n$  ed  $l$  e tutti i possibili valori di  $m$ , cioè quelli che vanno da  $-l$  ed  $l$ .

Si può ora finalmente affermare la

#### - Proprietà c) (sulle sottoshell complete)

Il termine diretto e il termine di scambio hanno delle particolari proprietà se vengono calcolati per delle sottoshell complete. In particolare : 1) Il potenziale diretto, se viene valutato su una sottoshell

<sup>49</sup>Per una definizione più completa si guardi il §1.7.

piena, è a simmetria sferica; 2) Il potenziale di scambio gode della stessa proprietà ed inoltre in questo particolare caso diventa locale.

- *Proprietà 1: Il potenziale diretto su una sottoshell piena è a simmetria sferica.*

La somma dei termini di potenziale diretto per ogni elettrone di una sottoshell piena è:

$$V^{\text{dir}}(\vec{r}_i) = 2 \sum_{m=-l'}^{l'} \langle u_{n',l',m}(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_{n',l',m}(\vec{r}_2) \rangle = 2 \sum_{m=-l'}^{l'} \int_0^\infty \frac{|u_{n',l',m}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2$$

dove il fattore 2 tiene conto dei due possibili stati di spin e dove le funzioni di singola particella hanno ovviamente la forma:

$$u_{n,l,m}(\vec{r}_j) = R_{nl}(r_j) Y_l^m(\theta_j, \phi_j) \quad (1.15)$$

Se ora il potenziale è a simmetria sferica, la parte radiale è data dai polinomi associati di Laguerre e si ha:

$$u_{n,l,m}(\vec{r}_j) = r_j P_{nl}(r_j) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$$

e quindi esplicitando il potenziale diretto si ricava:

$$V^{\text{dir}}(\vec{r}_i) = 2 \sum_{m=-l'}^{l'} \int_0^\infty \frac{|r_j P_{nl}(r_j) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_j = 2 \int_0^\infty |r_j P_{nl}(r_j)|^2 \sum_{m=-l'}^{l'} \frac{|Y_l^m(\theta_j, \phi_j)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_j d\Omega_j$$

sfruttando ora il teorema di addizione delle armoniche sferiche:

$$\sum_{m=-l'}^{l'} |Y_l^m(\theta_j, \phi_j)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}$$

segue:<sup>50</sup>

$$V^{\text{dir}}(\vec{r}_i) = 2 \int_0^\infty |P_{nl}(r_j)|^2 \frac{2l+1}{4\pi} \frac{1}{r_{ij}} dr_j d\Omega_j = 2 \frac{2l+1}{4\pi} \int_0^\infty |P_{nl}(r_j)|^2 \left[ \int_{\odot} \frac{1}{r_{ij}} d\Omega_j \right] dr_j$$

e in analogia all'atomo di elio, sviluppando la quantità  $1/r_{ij}$  in termini di armoniche sferiche:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$$

dove ancora  $r_{<} = \min\{r_1, r_2\}$  e  $r_{>} = \max\{r_1, r_2\}$ . Dunque:

$$\begin{aligned} \int_{\odot} \frac{1}{r_{ij}} d\Omega_j &= \int_{\odot} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) Y_l^m(\theta_j, \phi_j) d\Omega_j = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) \int_{\odot} Y_l^m(\theta_j, \phi_j) d\Omega_j = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) \sqrt{4\pi} \int_{\odot} \frac{1}{4\pi} Y_l^m(\theta_j, \phi_j) d\Omega_j = \end{aligned}$$

tenendo presente che  $\frac{1}{4\pi} = Y_0^0(\theta, \phi)$ :

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) \sqrt{4\pi} \delta_{l,0} \delta_{m,0} = 4\pi \frac{1}{r_{>}} Y_0^{0*}(\theta_i, \phi_i) \sqrt{4\pi} = 4\pi \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{r_{>}}$$

cioè:

$$\int_{\odot} \frac{1}{r_{ij}} d\Omega_j = 4\pi \frac{1}{r_{>}}$$

<sup>50</sup>Con la notazione  $\int_{\odot}$  si intende sempre un integrale esteso alla sfera.

da cui:

$$V^{\text{dir}}(\vec{r}_i) = 2 \frac{2l+1}{4\pi} \int_0^\infty |P_{nl}(r_j)|^2 \frac{4\pi}{r_{>}} dr_j = 2(2l+1) \int_0^\infty |P_{nl}(r_j)|^2 \frac{1}{r_{>}} dr_j$$

e questo rappresenta un operatore che agisce sugli stati di sottoshell caratterizzati da  $n = n$  e  $l = l'$ , cioè sugli autostati:

$$u_{n',l',m}(\vec{r}_j) = R_{n'l'}(r_j) Y_{l'}^m(\theta_j, \phi_j)$$

si noti innanzitutto che questo potenziale è a simmetria centrale. Si noti poi che nella sua espressione non c'è dipendenza da  $m$  e quindi è lo stesso per ogni elettrone della sottoshell completa. Questo significa che per il termine diretto – per il momento, si vedrà che per il potenziale di scambio vale la stessa cosa – l'ipotesi di campo centrale medio è corretta sulle sottoshell complete, infatti il potenziale di interazione è realmente a simmetria sferica ed uguale per tutti gli elettroni. Questo risultato vale tuttavia solo per le sottoshell complete, perché solo in questo caso la sommatoria su  $m$  corre su tutti gli stati  $m$  e quindi compaiono tutte le armoniche sferiche, il che permette di applicare il relativo teorema di somma.

Questo è inoltre il motivo per cui l'interazione elettrostatica residua sarà valutata solo sulle sottoshell incomplete perché su quelle complete tale interazione residua è effettivamente inesistente in quanto l'approssimazione di campo centrale medio autoconsistente non è più in effetti un'approssimazione, ma la descrizione corretta e completa.

- *Proprietà 2: Il potenziale di scambio su una sottoshell piena è a simmetria sferica.*

La somma dei termini di potenziale di scambio per ogni elettrone di una sottoshell piena è:

$$\begin{aligned} V^{\text{ex}}(\vec{r}_i) |u_{n',l',m}(\vec{r}_1)\rangle &= \sum_{m=-l'}^{l'} \langle u_{n',l',m}(\vec{r}_1) | \frac{1}{r_{12}} | u_{n',l',m''}(\vec{r}_2)\rangle |u_{n',l',m}(\vec{r}_1)\rangle = \\ &= \sum_{m=-l'}^{l'} \left[ \int_0^\infty u_{n',l',m}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{n',l',m''}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] u_{n',l',m}(\vec{r}_1) \end{aligned}$$

Si noti che questa volta viene indicato anche il vettore su cui agisce l'operatore. Inoltre il fattore due che tiene conto dei due possibili stati di spin in questo caso non c'è.<sup>51</sup>

È ben noto che le autofunzioni di singola particella in campo centrale (atomo idrogenoide) hanno la forma (1.15), cioè separabili in parte radiale e parte angolare. Si può provare che  $V^{\text{ex}}(\vec{r}_i)$  è a simmetria sferica, cioè che la dipendenza dagli angoli sparisce. Infatti sostituendo l'espressione degli orbitali nell'integrale si ha:

$$\sum_{m=-l'}^{l'} \left[ \int_0^\infty R_{n'l'}^*(r_2) Y_{l'}^{*m}(\theta_2, \phi_2) \frac{1}{r_{12}} R_{n'l'}(r_2) Y_{l'}^{m''}(\theta_2, \phi_2) d\vec{r}_2 \right] R_{n'l'}(r_1) Y_{l'}^m(\theta_1, \phi_1)$$

utilizzando il teorema di addizione delle armoniche sferiche, anche il termine  $1/r_{12}$  può essere riscritto sotto forma di somma di armoniche sferiche. La dimostrazione di ciò non sarà data in dettaglio, ma alla fine di laboriosi calcoli si otterranno degli integrali in cui compaiono tre armoniche sferiche:

$$\int_{\mathcal{O}} Y_{l'}^m(\Omega_2) Y_{l'}^m(\Omega_2) Y_{l'}^{m''}(\Omega_2) d\Omega_2$$

che si dimostra essere proporzionale ad un coefficiente di Clebsch-Gordan. Alla base c'è il fatto che grazie alla presenza dei coefficienti di Clebsch-Gordan, si passa dagli autostati del momento angolare (orbitale e di spin) delle singole particelle agli autovalori del momento angolare (e dello spin) totale. Poiché il numero quantico  $M$  (cioè il numero quantico legato all'autovalore della componente  $z$  del momento angolare totale) è la somma dei numeri quantici  $m$  dei singoli elettroni, se si considera una sottoshell completa tale somma  $M$  fa zero in quanto  $m$  può assumere i valori da  $-l$  a  $l$ , e si considerano tutti gli stati possibili la somma è nulla. Dunque nella rappresentazione dell'autobase del momento angolare totale non c'è più dipendenza dal numero quantico  $M$  e questo significa che il termine di scambio è uguale per tutti gli elettroni della sottoshell completa.

<sup>51</sup> È questa una proprietà particolare dello spin.

Lo stesso discorso lo si può fare per il numero quantico di spin: quello totale è la somma di quelli di singola particella e questi ultimi sono o  $-1/2$  oppure  $1/2$ , se la sottoshell è completa ce ne saranno metà con un segno e metà con l'altro e dunque la somma è zero.

Anche il termine di scambio diventa quindi a simmetria centrale sulle sottoshell complete. Inoltre diventa "locale" e uguale per tutti gli elettroni della sottoshell.

## 1.7 Dalle configurazioni ai termini

Nello sviluppare i metodi di Thomas–Fermi, di Hartree e di Hartree–Fock, si sono sempre rappresentati gli autostati di un sistema costituito da due o più particelle identiche (atomi a più elettroni) usando determinanti di Slater formati da funzioni d'onda di singola particella. Gli stati così rappresentati sono individuati quindi da numeri quantici di singola particella. Si può dire che questa è una rappresentazione "rispetto ai momenti angolari di singola particella".

Tuttavia in genere si ha che l'Hamiltoniana del sistema commuta col modulo quadro del momento angolare totale, sia orbitale che di spin, e con le loro proiezioni lungo un asse ( $z$ ).<sup>52</sup> Gli autostati del sistema possono quindi essere rappresentati anche rispetto a questo nuovo insieme di osservabili compatibili. In altri termini, costruendo opportune combinazioni lineari dei determinanti di Slater (formati da funzioni di singola particella), si possono ottenere degli autostati dell'Hamiltoniana che sono autostati del momento angolare totale sia orbitale che di spin. Si parlerà dunque di *rappresentazione degli orbitali* e *rappresentazione dei momenti angolari totali*, ovvero di *configurazioni* e di *termini*.

La questione in effetti è già stata studiata quando nel contesto dell'addizione dei momenti angolari si è visto che quello che permette il passaggio da una rappresentazione all'altra sono i *coefficienti di Clebsch-Gordan*. Tuttavia in questo contesto si deve tenere in conto anche un'altra questione, ovvero le conseguenze del principio di Pauli e della degenerazione di scambio. Infatti, già nello studio dello stato fondamentale degli atomi a due elettroni si è dovuto escludere lo stato di tripletto perché se i due elettroni si trovano nello stesso stato "orbitale", allora non possono avere anche lo spin parallelo (come prevederebbe appunto lo stato di tripletto). Si tratta dunque di generalizzare questo tipo di considerazioni.

Inoltre, nel caso di due soli elettroni equivalenti, poiché la parte spaziale e la parte di spin risultano a simmetria definita, si possono fare delle considerazioni sulla simmetria di queste due parti e tutto sommato la questione risulta abbastanza semplice. Con 3 o più elettroni invece, la questione diviene rapidamente complessa: ad esempio la parte spaziale può essere simmetrica rispetto allo scambio di una coppia di elettroni, ma antisimmetrica rispetto ad un'altra coppia. Quello che verrà fatto è dunque un metodo di classificazione.

Ecco un riassunto della questione che sarà sviluppata in dettaglio.

**Definizione di sottoshell:** *l'insieme di stati di singola particella che hanno lo stesso valore di  $n$  e  $l$ .* In effetti le sotto-shell sono l'equivalente, nella rappresentazione dei momenti angolari totali, dei multipletti nella rappresentazione degli orbitali. Si considerino dunque due (o più) elettroni che si trovino nella stessa sottoshell, e che si definiscono *equivalenti*. In questo caso, se si considerano le combinazioni possibili di coppie (o terne, o n-ple) di stati, devono essere eliminate evidentemente tutte quelle che violano il principio di Pauli e considerare una volta sola quelle che sono degeneri per scambio di particelle. Passando alla rappresentazione dei momenti angolari totali, se si considerano tutti gli stati previsti dal teorema di addizione dei momenti angolari, occorrerà un criterio che, in corrispondenza di quelli eliminati tramite il principio di Pauli e di degenerazione per scambio, permetta di individuare gli stati che devono essere inaccessibili al sistema.

### Due Elettroni non equivalenti

Si consideri prima un atomo in cui ci sono una o più sottoshell complete e poi due elettroni in due diverse sottoshell incomplete. Per fare un esempio concreto si può pensare all'atomo di carbonio, in cui le sottoshell  $1s$  e  $2s$  sono complete (due elettroni ciascuna), un elettrone nella sottoshell  $2p$  e l'altro nella sottoshell  $3p$  (il numero atomico del carbonio è 6).

#### Configurazioni

<sup>52</sup>Si consulti a tale proposito il paragrafo sull'interazione elettrostatica residua §1.8.

Si cerchino quante configurazioni sono possibili rappresentando gli stati in termini delle funzioni d'onda di singola particella, usando quindi i numeri quantici dei momenti angolari di singola particella. Dire sottoshell  $np$  significa dire numero quantico principale (autovalore dell'energia)  $n$  e numero quantico  $l = 1$ . Dunque il numero quantico  $m_l$  può andare da  $-1$  a  $1$ , e dunque sono possibili 3 valori. Poiché per ognuno di questi orbitali ci sono due possibili stati di spin, ci sono 6 possibili stati per ogni elettrone e dunque  $6 \times 6 = 36$  possibili configurazioni per quest'atomo con i due elettroni non equivalenti (cioè che si trovano in due sottoshell diverse). Questi 36 stati sono descritti dai 36 possibili determinanti di Slater  $2 \times 2$  che si ottengono combinando le 6 possibili autofunzioni di singola particella.

#### Termini

Si noti che gli elettroni che non sono in sottoshell complete sono solo due e dunque, poiché si ignoreranno gli elettroni nelle sottoshell complete, per momento angolare totale si intenderà la somma dei due momenti angolari di questi due elettroni.

Il teorema di addizione dei momenti angolari dice in questo caso che il numero quantico  $L$  del momento angolare orbitale totale può andare da  $|l_1 - l_2|$  a  $(l_1 + l_2)$  variando di un'unità alla volta. Nel caso in questione  $l_1 = l_2 = 1$  e quindi  $L_0 \in \{0, 1, 2\}$ . Occorre ora un altro numero quantico per classificare questi autostati del momento angolare totale. Invece di utilizzare  $M_L$  si può prendere il numero quantico  $S$ , autovalore dell'operatore di spin totale  $S^2$ . Poiché lo spin è un momento angolare, anche per esso valgono le regole di somma viste per il momento angolare orbitale e dunque  $S$  può andare da  $|s_1 - s_2|$  a  $(s_1 + s_2)$ . Essendo entrambe le particelle degli elettroni, nel caso in esame caso  $s_1 = s_2 = 1/2$ , e dunque si ha  $S_0 \in \{0, 1\}$ .

Si osservi che questo risultato è già noto dallo studio dello spin dell'atomo a due elettroni, quando si cercava lo stato di singoletto e gli stati di tripletto. Infatti qui ci sono due valori possibili del numero quantico  $S$ . Per quanto riguarda la degenerazione rispetto all'operatore  $S_z$ , cioè i possibili valori che può assumere il numero quantico  $M_s$  sapendo che questo può assumere valori compresi tra  $-S$  e  $S$ , si vede che nel caso  $S = 0$  un solo valore è possibile per  $M_s$  (singoletto), mentre nell'altro caso sono possibili i tre valori  $-1, 0$ , e  $1$  (tripletto).

Se si fa il conto di quanti stati possibili abbiamo per l'insieme delle due sottoshell incomplete, anche in questa rappresentazione dei momenti angolari totali (orbitale e di spin) si ritrovano 36 stati possibili. Ed infatti, utilizzando la notazione atomica introdotta prima, si ha:

- $^1S$ . Stato con  $L = 0$  (molteplicità orbitale 1) e molteplicità di spin 1 (singoletto). Molteplicità totale 1.
- $^3S$ . Stato con  $L = 0$  (molteplicità orbitale 1) e molteplicità di spin 3 (tripletto). Molteplicità totale 3.
- $^1P$ . Stato con  $L = 1$  (molteplicità orbitale 3) e molteplicità di spin 1 (singoletto). Molteplicità totale 3.
- $^3P$ . Stato con  $L = 1$  (molteplicità orbitale 3) e molteplicità di spin 3 (tripletto). Molteplicità totale 9.
- $^1D$ . Stato con  $L = 2$  (molteplicità orbitale  $2 \times 2 + 1 = 5$ ) e molteplicità di spin 1 (singoletto). Molteplicità totale 5.
- $^3D$ . Stato con  $L = 2$  (molteplicità orbitale  $2 \times 2 + 1 = 5$ ) e molteplicità di spin 3 (tripletto). Molteplicità totale 15.

e sommando le molteplicità si ottiene  $1 + 3 + 3 + 9 + 5 + 15 = 36$

Si noti che volendo calcolare con la teoria delle perturbazioni l'effetto dell'interazione elettrostatica residua, se si passa nel riferimento di questi autovettori si ottiene la notevole semplificazione di avere la perturbazione già diagonalizzata.

#### Due Elettroni equivalenti

Si considererà adesso il caso di due elettroni equivalenti (cioè che si trovano nella stessa sottoshell). È il caso di un atomo di carbonio in cui i due elettroni più esterni si trovano entrambi nella sottoshell  $2p$ .

### Configurazioni

Se si considerano gli autostati di singola particella, in uno stato di tipo  $p$  ( $l = 1$ ) ci sono tre possibili valori di  $m$  ( $-1, 0, 1$ ), quindi la molteplicità orbitale è 3. Ci sono poi due possibili stati di spin ( $-1/2$  e  $1/2$ ) e dunque ci sono 6 possibili stati per ogni particella. Tuttavia ora gli elettroni sono equivalenti e dunque non ci sono 36 stati possibili, bensì solo 15.

I criteri per scartare alcune soluzioni sono: a) poiché i due elettroni hanno lo stesso valore di  $n$  ed  $l$ , si devono scartare le coppie in cui i due elettroni hanno lo stesso valore di  $m_l$  ed  $m_s$ ; b) inoltre la coppia di configurazioni che differisce solo per scambio degli elettroni deve essere considerata solo una volta. In pratica è come se, messi i  $6 \times 6$  stati di singola particella a formare una matrice di 36 elementi, si prendesse solo la parte triangolare al di sotto (o al di sopra) della diagonale principale, per cui  $(36-6)/2 = 15$ .

### Termini

Nella descrizione con i momenti angolari di singola particella per due elettroni equivalenti, è stato facile accorgersi che dai 36 stati possibili se ne dovevano scartare alcuni. Si cerca ora un criterio per scartare gli stati anche nella rappresentazione dei momenti angolari totali.

Si ricordi (§1.3.3) come nello studiare lo stato fondamentale di atomo a due elettroni si è scartato uno stato. Si ricordi infatti che se i due elettroni si trovano entrambi nello stato fondamentale, sono in una sottoshell in cui la scelta di  $m_l$ , e dunque la parte spaziale, è la stessa per entrambi. Lo stato antisimmetrico di tale funzione d'onda è dunque nullo. La parte spaziale deve essere pertanto necessariamente simmetrica e quindi gli stati di spin di tripletto sono proibiti. In notazione atomica si dice che lo stato  $1S$  è permesso e quello  $3S$  è proibito.

È possibile generalizzare questa considerazione utilizzando le proprietà dei coefficienti di Clebsch-Gordan. A tal fine si riporterà come esempio il caso di due elettroni equivalenti.

Si consideri la parte spaziale della funzione d'onda del sistema come prodotto delle due funzioni d'onda di singola particella (rappresentazione dei momenti angolari di singola particella):

$$|n_1, l_1, m_1\rangle \otimes |n_2, l_2, m_2\rangle$$

per passare alla rappresentazione dei momenti angolari bisogna sommare sui coefficienti di Clebsch-Gordan:

$$\Phi_{LM}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\substack{m_1, m_2 = -l \\ m_1 + m_2 = M}}^l \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | L, M \rangle |l_1, m_1\rangle \otimes |l_2, m_2\rangle$$

e scambiando le particelle:

$$\Phi_{LM}^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \sum_{\substack{m_1, m_2 = -l \\ m_1 + m_2 = M}}^l \langle l_2, l_1, m_2, m_1 | L, M \rangle |l_2, m_2\rangle \otimes |l_1, m_1\rangle$$

e dunque gli stati simmetrico e antisimmetrico:

$$\begin{aligned} \Phi^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Phi_{LM}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Phi_{LM}^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \\ \Phi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Phi_{LM}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \Phi_{LM}^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \end{aligned}$$

utilizzando ora la proprietà di simmetria dei coefficienti di Clebsch-Gordan:

$$\langle l_2, l_1, m_2, m_1 | L, M \rangle = (-1)^{L-l_1-l_2} \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | L, M \rangle$$

esplicitando le combinazioni e notando che per elettroni equivalenti  $l_1 = l_2 = l$ :

$$\sum_{\substack{m_1, m_2 = -l \\ m_1 + m_2 = M}}^l \langle l, l, m_1, m_2 | L, M \rangle [1 \pm (-1)^{L-2l}] |n, l, m_1\rangle \otimes |n, l, m_2\rangle$$

quindi se  $L$  è pari (cioè per gli stati  $S$  e  $D$ ) la forma antisimmetrica si annulla e dunque è proibito l'autostato con spin totale simmetrico (tripletto), non si considererà pertanto lo stato  $^3S$  e lo stato



$^3D$ . Viceversa, se  $L$  è dispari (stati  $P$ ), è la forma simmetrica che si annulla e dunque risulta proibito lo stato con spin antisimmetrico (singoletto). Si deve quindi escludere lo stato  $^1P$ . Queste osservazioni si possono facilmente riassumere nella seguente regola: si possono ammettere solo gli autostati per i quali la somma di  $L$  ed  $M_s$  è pari. Nell'esempio, quindi, sono ammessi solo gli stati  $^1S$ ,  $^3P$  e  $^1D$ , la cui molteplicità, sommata, da appunto  $1 + 3 \cdot 3 + 5 = 15$ .

### Più di due Elettroni equivalenti

Se si ha una sottoshell incompleta con più di due elettroni equivalenti, non si riesce a fattorizzare la parte spaziale e la parte di spin a simmetria definita. Infatti le parti spaziali possono essere simmetriche rispetto allo scambio di una certa coppia di particelle ed antisimmetriche rispetto ad un'altra coppia, lo stesso dicasi per le parti di spin. Dunque non si applica il ragionamento sulla simmetria per scambio di particelle appena visto per il caso di due elettroni equivalenti. È possibile però far corrispondere i momenti angolari al gruppo delle rotazioni e le proprietà di simmetria o antisimmetria al gruppo delle permutazioni, quindi il problema va trattato tramite la teoria dei gruppi.

Si può tuttavia applicare il *metodo della classificazione*, più semplice e che fornisce il risultato giusto. Si comincerà con l'applicare questo metodo in un caso di cui si conosce il risultato, cioè quello appena visto di due elettroni equivalenti in una sottoshell  $P$ .

Una sottoshell, caratterizzata da un certo numero quantico  $l$  (di singola particella) ha, per la singola particella,  $2(2l + 1)$  stati possibili (molteplicità di spin per molteplicità orbitale).

Se si devono sistemare due elettroni in questa sottoshell, posto  $X = 2(2l + 1)$ , ci sono  $X^2$  coppie di stati di singola particella (si pensi agli elementi di una matrice  $X \times X$ ). Tuttavia non tutti questi stati una volta visti come stati del sistema complessivo sono accettabili. Infatti il principio di esclusione di Pauli porta ad escludere gli stati totali in cui due particelle si trovano nello stesso stato, mentre il fatto che gli elettroni sono particelle identiche porta ad escludere gli stati che differiscono solo per scambio di particelle. Con questi due criteri si può ricavare un elenco di stati "possibili", individuandoli tramite i numeri quantici delle proiezioni su  $z$  dei momenti angolari orbitale e di spin delle singole particelle e cioè tramite i quattro valori  $m_{1l}$ ,  $m_{2l}$ ,  $m_{1s}$  e  $m_{2s}$ .

Si considerino ora gli stati nella rappresentazione dei momenti angolari totali. Per ottenere l'insieme degli stati possibili si utilizzerà il teorema di addizione dei momenti angolari. Infatti, nella rappresentazione dei momenti totali, si usano i numeri quantici del modulo quadro del momento angolare orbitale totale e del modulo quadro del momento angolare di spin totale.

Poiché  $s_1 = s_2 = 1/2$ , il teorema di addizione dice che (il modulo quadro del)lo spin totale può assumere i valori (in realtà, numeri quantici)  $S_0 \in \{|s_1 - s_2| = 0, s_1 + s_2 = 1\}$  (singoletto e tripletto), mentre per il momento angolare orbitale totale, poiché gli elettroni sono equivalenti,  $l_1 = l_2$  e quindi il valore minimo di  $L$  è sempre  $|l_1 - l_2| = 0$ . Da questo, un'unità alla volta, si arriva al valore massimo  $l_1 + l_2$ . In questo modo si ottiene l'insieme degli stati possibili nella rappresentazione dei momenti totali.

Ad esempio, se la sottoshell in questione è di tipo  $p$  si ha  $L_0 \in \{0, 1, 2\}$ , e quindi gli stati possibili, in notazione atomica sono  $^1S$ ,  $^3S$ ,  $^1P$ ,  $^3P$ ,  $^1D$  e  $^3D$ . In effetti questi non sono singoli stati, ma dei multipletti ognuno con una certa molteplicità. Da questi stati possibili si devono però ora eliminare alcuni stati, ovvero quelli corrispondenti a quelli eliminati nella rappresentazione per orbitali usando il principio di Pauli e il criterio delle particelle identiche.

Per capire quali stati scartare, nella rappresentazione dei momenti totali, si usa la seguente strategia. Si compila una tabella in cui a sinistra si pongono tutti gli stati accettabili, nella rappresentazione per orbitali segnando per ognuno i quattro valori  $m_{1l}$ ,  $m_{2l}$ ,  $m_{1s}$  e  $m_{2s}$ . A destra, in corrispondenza di ognuno di questi stati accettabili, si scrivono i due valori della componente  $z$  del momento angolare orbitale totale e del momento angolare di spin totale, e cioè  $M_L$  e  $M_S$ . Quindi:

Singole Particelle				Momenti Totali	
$m_{1l}$	$m_{2l}$	$m_{1s}$	$m_{2s}$	$M_L$	$M_S$
1	1	1/2	-1/2	2	0
1	0	1/2	1/2	1	1
1	0	1/2	-1/2	1	0
1	-1	1/2	1/2	0	1
1	-1	1/2	-1/2	0	0
1	0	-1/2	1/2	1	0
1	0	-1/2	-1/2	1	-1
1	-1	-1/2	1/2	0	0
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1
0	0	1/2	-1/2	0	0
0	-1	1/2	1/2	-1	1
0	-1	1/2	-1/2	-1	0
0	-1	-1/2	1/2	-1	0
0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1
-1	-1	1/2	-1/2	-2	0

Questo è possibile perché (si veda la teoria dell'addizione dei momenti angolari) per le componenti dei momenti angolari vale l'additività, cioè è facile passare dai numeri quantici dei momenti angolari di singola particella ai numeri quantici dei momenti angolari totali: basta in effetti sommare. Invece, per i moduli quadri dei momenti angolari non è così semplice perché non vale l'additività, anzi c'è degenerazione: fissati i moduli quadri di singola particella non sono fissati i moduli quadri totali.

Si noti che gli stati del tipo  $1, 0, -1/2, 1/2$  e  $1, 0, 1/2, -1/2$  sono da accettare entrambi e non differiscono per scambio di particelle, infatti nel primo stato la particella con  $m_l = 1$  ha lo spin down, mentre nel secondo stato questa ha lo spin up.

Ora, considerando le varie coppie di valori di  $M_L$  ed  $M_S$  dei vari stati si può stabilire quali stati scartare, seguendo il criterio di scartare i multipletti per i quali non ci sono sufficienti stati. In altre parole, se non ci sono stati per costruire un multipletto completo, quel multipletto si scarta.

Questo conto si può fare costruendo una tabella che riporta quanti stati ci sono a disposizione per ogni coppia di valori di  $M_L$  e  $M_S$ :

		$M_L$				
		-2	-1	0	1	2
$M_S$	1	0	1	1	1	0
	0	0	1	2	3	2
	-1	0	1	1	1	0

Si considerano quindi i vari possibili multipletti, nella rappresentazione dei momenti angolari totali, partendo da quelli con i numeri quantici più alti andando a scendere e cercando se ci sono sufficienti stati per costruirli. Il criterio sarà – come detto – che se per un multipletto non ci sono tutti gli stati disponibili, quel multipletto viene scartato, cioè considerato come inaccessibile al sistema.

Si noti che il multipletto  ${}^3D$  ha molteplicità  $3(2 \times 2 + 1) = 15$ , e sarebbe composto da uno stato per ognuna delle coppie di valori di  $M_L$  ed  $M_S$ , ma dalla tabella riassuntiva (o da quella dettagliata) si vede che non è disponibile nessuno stato con  $M_L = \pm 2$  e  $M_S = \pm 1$ , dunque questo multipletto deve essere considerato inaccessibile. Subito dopo viene il multipletto  ${}^1D$ , che ha molteplicità 5, e per il quale sono disponibili tutti gli stati, quelli che nella tabella riassuntiva si trovano nella riga centrale ( $M_S = 0$  e tutti i valori di  $M_L$  da  $-2$  a  $2$ ).

La tabella degli stati a disposizione appare dunque così:

		$M_L$				
		-2	-1	0	1	2
$M_S$	1	0	1	1	1	0
	0	0	1	2	1	0
	-1	0	1	1	1	0

Ripetendo il procedimento, per i nove stati del multipletto  ${}^3P$  e la tabella diventa:

		$M_L$				
		-2	-1	0	1	2
$M_S$	1	0	0	0	0	0
	0	0	0	1	0	0
	-1	0	0	0	0	0

E dunque non esistono stati per il  ${}^3S$ , mentre rimane un unico stato sufficiente per  ${}^1S$ . Si sono dunque ritrovati gli stessi risultati ottenuti prima per altra strada.

### Tre Elettroni equivalenti

Fare i conti per il caso con due elettroni equivalenti era solo una prova, perché in quel caso si può anche usare il fatto che la parte orbitale e quella di spin hanno simmetria definita per cambio di particelle. Più interessante è il caso con tre elettroni equivalenti perché in questo caso il metodo visto è l'unico che si può seguire facilmente. Si consideri dunque l'esempio di tre elettroni equivalenti in una sottoshell di tipo  $p$ .

Singole Particelle						Momenti Totali	
$m_{1l}$	$m_{2l}$	$m_{3l}$	$m_{1s}$	$m_{2s}$	$m_{3s}$	$M_L$	$M_S$
1	1	1	1/2	1/2	-1/2	3	1/2
1	1	1	1/2	-1/2	-1/2	3	-1/2
1	1	0	1/2	1/2	1/2	2	-
1	1	0	1/2	1/2	-1/2	2	-
1	1	0	1/2	-1/2	1/2	2	-
1	1	-1	1/2	1/2	1/2	-	-
1	1	-1	1/2	1/2	-1/2	-	-
1	1	-1	-	-	-	-	-

## 1.8 Interazione elettrostatica residua

Si riconsideri ora il termine di interazione elettrostatica residua che era stato per il momento accantonato.

Si vuole valutare l'interazione elettrostatica residua utilizzando la teoria delle perturbazioni. Per questo, innanzitutto si richiamerà il concetto di *interazione elettrostatica residua*. In seguito, si noterà come, alla luce di certe proprietà delle soluzioni del metodo di Hartree-Fock, sia sufficiente valutare questa perturbazione sulle sottoshell incomplete.

Si dimostrerà poi che l'operatore di momento angolare totale commuta con l'Hamiltoniana completa (e quindi in particolare col termine di interazione elettrostatica residua). L'autobase del momento angolare totale è pertanto la migliore per studiare questa perturbazione, in quanto in questa rappresentazione essa è diagonale (evitando dunque la teoria delle perturbazioni per stati degeneri).

Infine, utilizzando la rappresentazione dei momenti angolari totali studiata precedentemente, sarà possibile valutare perturbativamente l'interazione elettrostatica residua. Questo ultimo fatto verrà solo enunciato, ma non ne saranno svolti i calcoli.

Si è visto che l'Hamiltoniana completa di un sistema a molti elettroni, a differenza del caso a due elettroni, non si può studiare semplicemente dividendola in Hamiltoniana imperturbata del modello a particelle indipendenti e potenziale di interazione tra gli elettroni, e trattando quindi quest'ultimo come perturbazione della prima. Infatti nel caso a molti elettroni il termine di interazione non è piccolo rispetto al resto. Dunque si divide il potenziale di interazione elettrone-elettrone in due parti: da una parte un potenziale a simmetria centrale (potenziale centrale medio), e dall'altra quello che viene denominata *interazione elettrostatica residua*.

Si potrà così adoperare un modello a particelle indipendenti, che però tenga conto anche della presenza degli altri elettroni. Infatti l'Hamiltoniana:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} P_i^2 - \frac{Z}{r_i} + S(r_i)$$

si può scrivere come la somma di Hamiltoniane di singola particella.

Per questa Hamiltoniana valgono le proprietà delle Hamiltoniane con potenziale centrale: le autofunzioni dipendono da  $n$ ,  $l$  ed  $m$  (armoniche sferiche), mentre le energie dipendono da  $n$  ed  $l$ .<sup>53</sup>

La parte rimanente del potenziale di interazione di tipo elettrostatico (interazione elettrostatica residua) si trova per differenza:

$$\text{Interazione Elettrostatica Residua} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i)$$

Per un atomo a più elettroni, l'approssimazione di potenziale centrale medio, uguale per tutti gli elettroni, è ben descritta da un determinante di Slater di autofunzioni di singola particella. Infatti una tale funzione d'onda è autofunzione degli operatori di momento angolare dei singoli atomi, e questi commutano con un'Hamiltoniana che abbia come potenziale un potenziale centrale uguale per tutti gli atomi. Dunque l'Hamiltoniana e tutti gli operatori di momento angolare di singolo elettrone costituiscono un insieme completo di osservabili che commutano.

D'altra parte, l'approssimazione di campo centrale medio autoconsistente, nel quadro di Hartree-Fock, è esatta per sottoshell complete. Infatti, è possibile dimostrare che il potenziale medio che si ottiene col metodo di Hartree-Fock (sia il termine diretto che quello di scambio) valutato su sottoshell complete è a simmetria centrale (§1.6.4, proprietà c).

Tuttavia il metodo di Hartree-Fock è un metodo variazionale approssimato ed inoltre indica l'idea di un potenziale centrale che è uguale solo per tutti gli elettroni di una sottoshell completa.

Se si considera invece l'Hamiltoniana completa dell'atomo a più elettroni, compreso il termine di interazione elettrostatica residua, non si ha un potenziale centrale uguale per tutti gli elettroni. Ogni elettrone, infatti, risente di un potenziale diverso che dipende dalla posizione degli altri elettroni. In questo approccio più completo si vede che i numeri quantici relativi al momento angolare orbitale e di spin dei singoli elettroni (spin-orbitals) non sono dei buoni numeri quantici per tutto il sistema. Invece sono buoni numeri quantici quelli degli autostati del momento angolare orbitale e dello spin totale. Infatti, i numeri quantici delle funzioni di singola particella sono relativi ai momenti angolari delle singole particelle ed è possibile dimostrare che questi operatori di momento angolare non commutano con l'Hamiltoniana completa. Gli operatori che commutano con l'Hamiltoniana completa sono quelli del momento angolare orbitale totale e dello spin totale, in particolare il modulo quadro e proiezione su  $z$ .

Convien dunque passare dalla descrizione degli stati in termini degli autostati di singola particella in campo centrale, i cosiddetti *orbitali*, che sono identificati appunto dai numeri quantici del momento angolare di singola particella, alla descrizione in termini degli autostati del (l'operatore) momento angolare orbitale totale e spin totale di tutto il sistema, cioè le somme dei momenti angolari orbitali e spin di singola particella. Gli autostati del momento angolare totale e dello spin totale (di tutto l'atomo) sono chiamati in fisica atomica *termini*. Si possono ottenere questi autostati del momento angolare totale come una combinazione lineare dei determinanti di Slater composti da autofunzioni di singola particella utilizzati nella teoria di Hartree-Fock ed utilizzando la teoria della somma di momenti angolari.

Si è visto quindi come vi siano due modi per rappresentare gli autostati dell'atomo a più elettroni, ossia mediante un determinante di Slater formato da autofunzioni di singolo elettrone (configurazioni) oppure mediante le autofunzioni dei momenti angolari (orbitale e di spin) totali.

Questi due modi di rappresentare gli autostati dell'atomo sono rilevanti ai fini dell'applicazione della teoria delle perturbazioni.

Si ricordi che si vuole studiare l'interazione elettrostatica residua utilizzando la teoria delle perturbazioni. Se si applica sui termini (invece che sulle configurazioni) la teoria delle perturbazioni si ha un grande vantaggio: non si è obbligati ad utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri, è sufficiente quella per stati non degeneri. Infatti si dimostra che l'operatore momento angolare totale commuta con l'Hamiltoniana completa (in particolare commuta col termine di interazione

<sup>53</sup>L'energia dipende in questo caso anche dal numero quantico  $l$  perché il potenziale è a simmetria sferica, ma non coulombiano.

elettrostatica residua) e dunque autostati dell'uno sono autostati dell'altra. In altre parole, l'Hamiltoniana completa è diagonale nella base delle autofunzioni dell'operatore di momento angolare totale. In particolare sarà diagonale il termine di interazione elettrostatica residua che costituisce la perturbazione.

Gli operatori di momento angolare dei singoli elettroni, invece, non commutano con l'Hamiltoniana completa.

Ricapitolando, poiché gli autovalori dell'energia sono degeneri rispetto agli autostati di singola particella, a rigore si dovrebbe usare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri, ma se si trova una base in cui la perturbazione è diagonale, allora si può utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati non degeneri.

Questo caso si è già verificato nello studio degli stati eccitati dell'atomo a due elettroni. In quel caso si poteva usare la teoria per stati non degeneri grazie alle proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche, in questo caso invece occorre cambiare base.

Si può verificare che l'Hamiltoniana completa commuta con l'operatore di momento angolare totale calcolando esplicitamente il commutatore.

L'Hamiltoniana completa è:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{P_i^2}{2m} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}} \equiv H_0 + H_I$$

mentre per il momento angolare vale ovviamente:

$$\vec{L} = \sum_i^N \vec{l}_i \quad \vec{l}_i = \vec{r}_i \times \vec{p}_i$$

È dunque semplice dimostrare che il momento angolare totale commuta con  $H_0$ : infatti questa è composta da una somma di operatori di momento lineare e un operatore di moltiplicazione (posizione) e lo stesso si può dire per il momento angolare totale. Si noti inoltre che l'Hamiltoniana completa – e soprattutto la parte di interazione elettrone-elettrone  $H_I$  – non commuta con gli operatori di momento angolare di singola particella.

Si vuole dimostrare invece che questo termine commuta col momento angolare totale. Questo si può capire abbastanza semplicemente sul piano fisico. Infatti commutare con un momento angolare significa essere invariante per rotazioni. È semplice capire che l'Hamiltoniana, anche quella completa, è invariante se si ruotano tutti gli elettroni rigidamente, lasciando immutate le distanze relative, mentre se si ruota un solo elettrone ciò non è più vero. Infine si noti che poiché nell'Hamiltoniana non compaiono operatori di spin, essa commuta sia con l'operatore di spin totale che con gli operatori di spin di singola particella.

Dunque:

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

...

Si riprenda la notazione che si usa in fisica atomica per indicare i termini: con una lettera maiuscola, con la solita convenzione, si indica il valore del momento angolare orbitale totale:

Valore di $l$	Lettera	Significato
0	S	<i>sharp</i>
1	P	<i>principal</i>
2	D	<i>diffuse</i>
3	F	<i>fundamental</i>
4	G	segue alfab.
5	H	segue alfab.
...	...	...

in alto si mette un numero che indica la molteplicità di spin:

$$N^{2S+1}L$$

dove  $S = s_1 + s_2 + \dots$  indica il modulo quadro dello spin totale del sistema mentre  $L = l_1 + l_2 + \dots$  è il modulo quadro del momento angolare totale del sistema. Se, ad esempio, si hanno due elettroni, uno nello stato  $1s$  con  $\text{spin}=1/2$  e l'altro nel  $2p$  con  $\text{spin}=-1/2$ , si ha  $L = 0 + 1 = 1$  e  $S = 1/2 - 1/2 = 0$ , quindi la notazione sarà

$$2^1P$$

Riguardo al numero quantico principale  $N$ , poiché gli stati eccitati interessanti sono solo quelli in cui uno dei due elettroni è nello stato fondamentale (effetto Auger), il numero quantico principale è semplicemente quello relativo all'elettrone più energetico.

È possibile dunque utilizzare la teoria delle perturbazioni per calcolare le correzioni agli autovalori dell'energia degli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata (Hamiltoniana con potenziale centrale). A tal fine occorre calcolare il valore di aspettazione (elemento di matrice) del termine di interazione elettrone-elettrone sugli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata con potenziale centrale. Si ricordi ancora una volta che si è dimostrato che su sottoshell complete l'ipotesi di potenziale medio autoconsistente è esatta e per questo motivo sulle sottoshell complete il termine di interazione elettrostatica residua è nullo. Dunque ci si può limitare a calcolare questi valori di aspettazione solo su sottoshell incomplete.

Si è visto che il termine di interazione elettrostatica residua non è diagonale sulle configurazioni, ma è diagonale sui termini. Dunque conviene rappresentare gli autostati dell'energia nella rappresentazione dei momenti angolari totali. Si parte dalla rappresentazione tramite determinanti di Slater (configurazioni). Il termine di interazione elettrone-elettrone è un operatore a due corpi e nello studio preliminare del metodo di Hartree-Fock si è visto che il valore di aspettazione di un operatore a due corpi su un determinante di Slater porta ai due termini denominati termine diretto e termine di scambio. In generale il termine di scambio dipende dallo spin, mentre quello diretto no.

Detto questo, bisogna passare dalle configurazioni ai termini, cioè dalla rappresentazione degli stati per mezzo di determinanti di Slater composti da orbitali di singola particella alla rappresentazione dei momenti angolari totali. In questa rappresentazione, ogni stato è rappresentato da un certo insieme di numeri quantici relativi all'energia e ad altri osservabili, che si possono indicare cumulativamente con  $\gamma$ , e dai quattro numeri quantici relativi al modulo quadro e alla componente  $Z$  del momento angolare orbitale totale e al momento angolare di spin totale:

$$|\gamma, L, S, M_L, M_S\rangle$$

Gli stati in questa rappresentazione sono detti termini, come visto. Un termine rappresenta in realtà un multipletto, cioè l'insieme degli stati che nella rappresentazione dei momenti angolari totali hanno gli stessi numeri quantici  $\gamma$ ,  $L$  e  $S$ , e tutti i possibili valori di  $M_L$  e  $M_S$ . In altre parole, un termine rappresenta una sottoshell rispetto ai momenti angolari totali (orbitale e di spin). Dunque ogni termine ha degenerazione pari a  $(2L + 1)(2S + 1)$ .

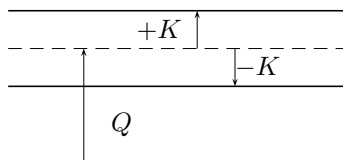
Il motivo per cui si considerano questi autospazi degeneri è che ci si aspetta che lo spettro dell'Hamiltoniana completa (cioè col termine di interazione elettrostatica residua) sia degenere rispetto ai numeri quantici  $M_L$  ed  $M_S$ , cioè tutti gli stati di un termine hanno la stessa energia anche se si tiene conto dell'interazione elettrostatica residua. Detto in altro modo, ci si aspetta che l'interazione elettrostatica residua sia in grado di risolvere la degenerazione rispetto a  $L$  e  $S$ , e che non riesca a risolvere la degenerazione rispetto a  $M_L$  ed  $M_S$ . Il motivo è che l'interazione elettrone-elettrone non ha una direzione privilegiata e quindi deve essere degenere rispetto alla proiezione sull'asse  $Z$  dei momenti angolari totali.

Dunque i livelli energetici dell'Hamiltoniana senza l'interazione elettrostatica residua, che può essere scritta come la somma di tante Hamiltoniane di singola particella con potenziale centrale,<sup>54</sup> sono degeneri rispetto a  $L$  e  $S$  e l'interazione elettrostatica residua risolve questa degenerazione, cioè assegna energie diverse ai termini, lasciando però la degenerazione rispetto a  $M_L$  e  $M_S$  (degenerazione pari a  $(2L + 1)(2S + 1)$ ).

In particolare, quello che succede è che il termine coulombiano risolve la degenerazione rispetto a  $L$  e quello di scambio risolve la degenerazione rispetto a  $S$ , in modo analogo a quanto visto per gli atomi a due elettroni. Si dimostra che il termine diretto  $Q$  è positivo (questo è coerente con

<sup>54</sup>Le Hamiltoniane di singola particella che compaiono nelle equazioni di Hartree-Fock.

l'interpretazione classica: l'energia di interazione di due cariche dello stesso segno è positiva), ed in generale anche il termine di scambio  $K$ , inoltre  $Q$  è più grande di  $K$ . La correzione totale è allora fatta in questo modo (come visto in §1.3.5):



Bisogna fare attenzione al fatto che qui il termine diretto e il termine di scambio non sono quelli che compaiono nel metodo di Hartree–Fock: qui si sta valutando la correzione dell'interazione elettrostatica residua. Tuttavia tale termine è comunque rappresentato da un operatore a due corpi e dunque anche esso darà luogo ad un *termine diretto* e ad un *termine di scambio*.

Può nascere una certa confusione riguardo a quale è l'Hamiltoniana imperturbata e quale è la perturbazione. Si è detto che non si può considerare come Hamiltoniana imperturbata quella che descrive le particelle indipendenti, perché a quel punto il termine di interazione elettrone-elettrone è troppo grande per essere considerato perturbativamente. Per questo motivo è stato introdotto il concetto di potenziale centrale medio: bisogna dunque considerare come Hamiltoniana imperturbata quella che descrive le particelle indipendenti con in più il termine di potenziale centrale medio e come perturbazione la cosiddetta interazione elettrostatica residua.

Tuttavia questa formulazione più corretta non cambia di molto la formulazione tecnica perché l'Hamiltoniana imperturbata è sempre la somma di Hamiltoniane di singola particella, con un potenziale non più coulombiano ma pur sempre centrale, e la perturbazione è sempre un operatore a due corpi che quindi dà origine, nella rappresentazione delle configurazioni, al termine diretto e al termine di scambio.

Si noti che quanto visto nella rappresentazione delle configurazioni, e cioè la forma della perturbazione composta da un termine diretto ed un termine di scambio, è utile anche nella rappresentazione dei termini, in quanto gli stati nella rappresentazione dei termini (ossia nella rappresentazione dei momenti angolari totali) si possono sempre vedere come combinazioni lineari di stati nella rappresentazione delle configurazioni, ovvero nella rappresentazione dei momenti angolari di singole particelle. I coefficienti di queste combinazioni lineari sono i soliti coefficienti di Clebsch–Gordan.

### Regole di Hund

Non si faranno qui esplicitamente i conti per ricavare i livelli, ma si enunceranno due regole che sono state ricavate da Hund sulla base di osservazioni empiriche e che sono di validità abbastanza generale.

**Prima regola di Hund:** *Nell'ambito dei livelli originati dalla stessa sottoshell, gli stati ad energia più bassa sono quelli a più alta molteplicità di spin.*

Per molteplicità di spin si intende la dimensione del multipletto di spin nella rappresentazione dei momenti angolari totali, cioè la quantità  $2S + 1$ .

A parità di molteplicità di spin vale la seconda regola

**Seconda regola di Hund:** *lo stato ad energia più bassa è quello che ha il massimo momento angolare.*

Si tratta di regole empiriche che trovano la loro giustificazione in come sono fatti (ed in particolare il segno) degli integrali coulombiano e di scambio calcolati sui termini (cioè sulle sottoshell). È possibile dare una giustificazione di queste regole sul piano fisico: gli stati con maggiore molteplicità richiedono “maggiore antisimmetria” e l'antisimmetria tende a far stare lontani tra loro gli elettroni. Infatti una funzione antisimmetrica tende ad annullarsi quando i vettori posizione diventano uguali (cioè quando le particelle si avvicinano) e viceversa sarà massima quanto più le particelle si allontanano. Ma elettroni lontani hanno appunto energia d'interazione (coulombiana) minore.

Esempio: il silicio.

Il silicio ha due elettroni nella shell incompleta più esterna. In particolare si tratta della shell  $3p$ . L'orbitale  $3p$  ha una degenerazione pari a 6 per ogni atomo quindi ci sono 36 possibili coppie,

ridotte a 15 dal principio di Pauli e dalla simmetria per scambio. La situazione è del tutto analoga al carbonio. In altri termini, la configurazione della shell è  $3p^2$ .

Passando ai termini, si vede che quelli permessi, analogamente al carbonio, sono  $^1S$ ,  $^1D$  e  $^3P$ .

Per verificare se tornano i conti con la degenerazione, si vede che il primo ha degenerazione 1, il secondo  $2 \cdot 2 + 1 = 5$  ed il terzo  $3 \cdot (2 \cdot 1 + 1) = 9$ . La somma è 15, uguale alla degenerazione della configurazione. Le regole di Hund affermano che il più basso in energia è il  $^3P$ , poi  $^1D$ , ed infine  $^1S$  che è il più alto in energia.

## 1.9 Interazione spin-orbita

Anche tenendo conto dell'interazione elettrostatica residua, in alcuni casi non si ottengono comunque risultati in accordo con i dati sperimentali e dunque bisogna prendere in considerazione altre possibili interazioni. Il fatto è che anche considerando l'interazione elettrostatica residua, si tiene conto solo dell'interazione elettrostatica (appunto) tra gli elementi del sistema atomo in corso di studio.

In generale (con delle eccezioni che saranno trattate in seguito) quella che segue per importanza l'interazione elettrostatica residua è l'interazione tra lo spin degli elettroni e il momento angolare orbitale degli stessi.<sup>55</sup> Ciò che deve essere fatto in genere per ottenere dei risultati più accurati è applicare prima la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua, poi quella dovuta all'interazione di spin-orbita.

In dettaglio quindi i passi sono i seguenti:

- si inizia con l'Hamiltoniana a potenziale centrale e con le sue autofunzioni costituite da determinanti di Slater (configurazioni);
- si passa dalla rappresentazione delle configurazioni alla rappresentazione dei termini;
- con la teoria delle perturbazioni si calcolano le correzioni dovute all'interazione elettrostatica residua per gli autovalori corrispondenti ai termini;
- si aggiunge quindi la perturbazione dovuta all'interazione di spin-orbita.

Si noti che, se si considera la teoria delle perturbazioni approssimata al primo ordine, quando si applica la perturbazione di spin-orbita gli autovalori sono quelli corretti dalla perturbazione elettrostatica residua, ma gli autostati sono quelli dell'Hamiltoniana imperturbata. In questo caso l'Hamiltoniana imperturbata è quella con potenziale centrale (parte a simmetria centrale del potenziale di interazione coulombiana elettrone-elettrone). Si utilizzerà la rappresentazione dei termini perché in realtà si è già applicata la perturbazione elettrostatica residua.

In sostanza, si calcola perturbativamente l'effetto dell'interazione spin-orbita, utilizzando come stati imperturbati gli autostati dell'Hamiltoniana con potenziale centrale nella rappresentazione dei termini. Per un atomo a  $N$  elettroni il termine di interazione spin-orbita ha la forma:

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{S}_i \quad \zeta(r_i) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i}$$

con  $\vec{l}_i$  e  $\vec{S}_i$  rispettivamente il momento angolare e lo spin dell'elettrone  $i$ -esimo di atomo idrogenoide e  $V(r_i)$  è il potenziale centrale.

Una sorta di dimostrazione di questa formula si ottiene considerando l'Hamiltoniana di Dirac (quella che tiene conto anche degli effetti relativistici) per l'atomo di idrogeno. Infatti questo è il termine che si ottiene prendendo in considerazione i contributi all'energia che sono del secondo ordine. Se l'elettrone si trova in un potenziale centrale  $V(r_i)$  invece che nel potenziale coulombiano, si può generalizzare questo risultato.<sup>56</sup>

<sup>55</sup>Questo perché il moto orbitale di un elettrone genera un campo magnetico che interagisce, appunto, con lo spin dell'elettrone stesso.

<sup>56</sup>Fare attenzione al fatto che a volte al posto del potenziale elettrostatico centrale  $V$  si usa l'energia potenziale  $U$ , cambiando il segno.



Si può dimostrare esplicitamente che la forma è questa calcolando l'espressione del campo elettrico prodotto dal nucleo, nel riferimento dell'elettrone, utilizzando le trasformazioni di Lorentz:

$$\begin{aligned}\vec{E}'_{\parallel} &= \vec{E}_{\parallel} & \vec{B}'_{\parallel} &= \vec{B}_{\parallel} \\ \vec{E}'_{\perp} &= \gamma \left( \vec{E}_{\perp} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \right) & \vec{B}'_{\perp} &= \gamma \left( \vec{B}_{\perp} - \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E} \right)\end{aligned}$$

e dove  $\gamma$  è il fattore di Lorentz, che al secondo ordine si può approssimare con 1.

Supponiamo ora che il campo magnetico  $\vec{B}$  sia nullo. Questo implica che:<sup>57</sup>

$$\begin{aligned}\vec{B}' &= -\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E} \\ \vec{E}' &= \vec{E} = -\frac{1}{q} \frac{dV}{d\vec{r}} \frac{\vec{r}}{r}\end{aligned}$$

sostituendo quindi la seconda nella prima si ottiene:

$$\vec{B}' = -\frac{1}{qc} \frac{dV}{d\vec{r}} \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r} = -\frac{1}{mqc} \frac{dV}{d\vec{r}} \frac{\vec{p} \times \vec{r}}{r} = -\frac{1}{mqc} \frac{1}{r} \frac{dV}{d\vec{r}} \vec{l}$$

Questo è il campo magnetico agente sull'elettrone (nel riferimento in cui questo è fermo) a causa del fatto che l'elettrone orbita attorno al nucleo ossia, nel riferimento dell'elettrone, a causa del fatto che il nucleo gli gira intorno.

D'altra parte l'elettrone è dotato di spin e dunque è dotato di un momento magnetico proporzionale allo spin tramite il fattore giromagnetico secondo l'espressione:

$$\vec{\mu}_s = \frac{q}{mc} \vec{s}$$

dunque l'energia di interazione tra il campo magnetico dovuto allo spin dell'elettrone e quello dovuto alla sua orbita (interazione spin-orbita) è dato dal prodotto scalare tra fattore giromagnetico ed il campo magnetico cambiato di segno:

$$-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}' = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{d\vec{r}} \vec{l} \cdot \vec{s}$$

e cioè proprio l'espressione vista prima.<sup>58</sup>

Se si considera l'atomo di idrogeno e ci si limita alla sola interazione coulombiana, ma si passa in un quadro relativistico (equazione di Dirac) si vede che esistono altri contributi che danno origine a delle correzioni perturbative, i quali sono dello stesso ordine di grandezza di questa appena vista. Si tratta della *correzione all'energia cinetica* e del *termine di Darwin*. Questi termini dovrebbero quindi essere considerati sullo stesso piano.

Le cose cambiano se invece del potenziale coulombiano si considera un potenziale centrale non coulombiano. In questo caso allora il termine di interazione di spin-orbita diventa quello più rilevante. Le cose non sono tuttavia semplici, perché quest'ultima affermazione è vera solo per atomi pesanti, cioè con un numero atomico abbastanza alto. Per questi atomi pesanti però subentrano ancora altre complicazioni.

*Quello che si può affermare è che per atomi leggeri, come l'idrogeno o l'elio, non è corretto considerare solo l'interazione di spin-orbita, perché esistono altre due interazioni dello stesso ordine di grandezza. È abbastanza corretto considerare la sola interazione di spin-orbita per atomi a metà della tavola periodica. Per atomi molto pesanti invece, quello che accade è che addirittura l'interazione di spin-orbita diventa più rilevante dell'interazione elettrostatica residua.*

Allora in questi casi bisogna cambiare schema e calcolare (perturbativamente) prima gli effetti dell'interazione spin-orbita e poi quelli dell'interazione elettrostatica residua.

<sup>57</sup>Si è sfruttato il fatto che il campo elettrico è la derivata del potenziale e la carica è negativa.

<sup>58</sup>Si noti che il due che compare al denominatore è dovuto ad una correzione delle trasformazioni di Lorentz, detta *moto di precessione di Thomas*. Infatti bisogna tenere conto del fatto che le trasformazioni di Lorentz sono tra due sistemi in moto uniforme l'uno rispetto all'altro, mentre invece l'elettrone si muove rispetto al nucleo di moto accelerato.

Il termine di interazione spin-orbita è un operatore a un corpo, mentre l'interazione elettrostatica residua è rappresentata da un operatore a due corpi  $\sum_{i,j}^N 1/r_{ij} - V(r)$ . Nello studio preliminare al metodo di Hartree-Fock, si è visto che il valore di aspettazione di un operatore a un corpo su un singolo determinante di Slater (cioè su una configurazione) è diagonale, nel senso che basta sommare i valori di aspettazione dei singoli operatori a un corpo sulle funzioni d'onda di singola particella. Ai fini dei calcoli, quindi, è più semplice calcolare prima la correzione di spin-orbita e poi la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua.

Lo spin-orbita è diagonale rispetto alle configurazioni, ma non lo è rispetto ai termini, mentre per l'interazione elettrostatica residua succede l'inverso: è diagonale sui termini, ma non sulle configurazioni. Quindi le due perturbazioni sono competitive, nel senso che se domina lo spin-orbita conviene calcolare prima la correzione di spin-orbita, e sulle configurazioni corrette dallo spin-orbita calcolare la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua.

Se invece i termini dell'interazione elettrostatica residua e dell'interazione spin-orbita sono dello stesso ordine di grandezza, non si potrà mai utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati non degeneri perché se si passa in un sottospazio (in una rappresentazione) in cui è diagonale una perturbazione, l'altra non lo è.

Nella trattazione degli atomi esistono due approcci che schematizzano i due casi estremi. Il primo, detto *schema di accoppiamento l-s*, va bene per atomi abbastanza leggeri. In tal caso l'interazione spin-orbita è abbastanza più piccola dell'interazione elettrostatica residua e dunque si può applicare prima la perturbazione dell'interazione elettrostatica residua (sui termini) e poi, di seguito, la perturbazione dovuta allo spin-orbita. Il secondo, detto *schema di accoppiamento j-j* va bene per atomi abbastanza pesanti. Per questi atomi l'effetto dello spin-orbita diventa più rilevante e quindi bisogna fare il contrario: applicare la perturbazione di spin-orbita alle configurazioni, cioè a determinanti di Slater, i cui orbitali sono autofunzioni di  $l^2$ ,  $s^2$ ,  $l_z$  e  $s_z$ , i momenti angolari dei singoli elettroni. Da questi si ottengono i nuovi orbitali i cui autovalori sono modificati dalla perturbazione di spin-orbita e su questi nuovi orbitali (autovalori) si applica infine la perturbazione dovuta all'interazione elettrostatica residua.

Per applicare l'interazione elettrostatica residua in questo caso conviene passare dall'autobase comune a  $l^2$ ,  $s^2$ ,  $l_z$  e  $s_z$ , all'autobase comune a  $l^2$ ,  $s^2$ ,  $j^2$  e  $j_z$  (dalle configurazioni ai termini): infatti il termine di interazione elettrostatica residua  $\sum_{i,j}^N 1/r_{ij} - V(r)$  è diagonale nella seconda autobase e non nella prima.

Si vedrà che lo schema *l-s* va bene in effetti per la maggior parte degli atomi, pertanto questo sarà l'approccio studiato in dettaglio nel seguito.

Si vogliono calcolare gli elementi di matrice di  $H_{SO}$  sui termini, in quanto la perturbazione dovuta all'interazione elettrostatica residua si considera già applicata. Si applicherà, inoltre, la perturbazione di spin-orbita solo agli elettroni equivalenti delle sottoshell incomplete (che sono le sottoshell più alte in energia). Il motivo è che, come sarà dimostrato fra breve, la perturbazione di spin-orbita sulle sottoshell complete è nulla.

Tutti gli elettroni avranno pertanto lo stesso numero quantico  $n$  e  $l$ . Anche se il calcolo sarà effettuato sui termini invece che sui determinanti di Slater delle configurazioni, si tenga presente che i termini si possono sempre scrivere come combinazioni lineari di determinanti di Slater, cioè di configurazioni. Calcolando quindi la correzione perturbativa dovuta al termine di spin-orbita, e cioè il valore di aspettazione del termine di spin-orbita sui termini, questo sarà la somma di valori di aspettazione dello stesso operatore calcolato su determinanti di Slater (configurazioni).

Trattandosi di un operatore a un corpo, è noto a sua volta che il suo valore di aspettazione su un determinante di Slater è la somma dei valori di aspettazione dell'operatore di singola particella sugli stati di singola particella. Ognuno di questi valori di aspettazione calcolati sulle funzioni di singola particella può essere suddiviso in un integrale sulla parte radiale e un integrale sulla parte angolare.

L'integrale sulla parte radiale ha la forma:

$$\xi_{n,l} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \int_0^\infty R_{n,l}^2(r_i) \frac{1}{r_i} \frac{dV}{dr_i} r_i^2 dr_i \quad (1.16)$$

e poiché gli elettroni si trovano nella stessa sottoshell (equivalenti), la parte radiale è uguale per tutti e può essere messa in evidenza.

Si dà la seguente proposizione.

**La correzione di spin-orbita sulle shell complete è nulla**

Il termine che rappresenta una sottoshell chiusa (cioè completa) può avere solo  $M_L = M - S = 0$ . Infatti questi due numeri quantici sono la somma di quelli di singola particella che, se la sottoshell è completa, assumono tutti i valori possibili e quindi si annullano. Deve allora essere anche  $L = S = 0$  e dunque una sottoshell chiusa è sempre rappresentata da un termine  $^1S$ , cioè uno stato di singoletto di tipo  $S$ . La degenerazione di questo termine è 1, e dunque si tratta di un unico determinante di Slater. La correzione di spin-orbita per una sottoshell chiusa è data da:

$$\langle ^1S | H_{SO} | ^1S \rangle$$

che è un operatore a un corpo valutato su un solo determinante di Slater. Si sa che un tale valore di aspettazione è dato dalla somma dei valori di aspettazione degli operatori di singola particella che compongono l'operatore a un corpo, valutati sugli stati di singola particella. Gli operatori di singola particella sono proporzionali a  $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$  e si può utilizzare la nota relazione:

$$\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \frac{1}{2}(l_{i+}s_{i-} + l_{i-}s_{i+}) + l_{iz}s_{iz}$$

da cui:

$$\sum_{i=1}^N \langle ^1S | \frac{1}{2}(l_{i+}s_{i-} + l_{i-}s_{i+}) + l_{iz}s_{iz} | ^1S \rangle$$

dunque si tratta di calcolare il valore di aspettazione di questo operatore sugli stati di singola particella, ossia gli elementi di matrice diagonali. È facile capire che i primi due termini sono tutti nulli, perché se gli elementi di matrice sono diagonali vuol dire che a destra e sinistra c'è lo stesso stato e siccome gli operatori gradino ne innalzano o ne abbassano uno, rimane un prodotto scalare tra autostati ortogonali. L'unico contributo è dunque dato dal terzo termine, il cui valore di aspettazione è il prodotto dei numeri quantici  $m_{l_i}$  e  $m_{s_i}$ . Ma quando si effettua la somma i valori si annulleranno a vicenda perché la sottoshell è completa e quindi ci saranno tutti i valori possibili:

$$\langle ^1S | H_{SO} | ^1S \rangle = \sum_{i=1}^N \langle ^1S | l_{iz}s_{iz} | ^1S \rangle = \xi_{n,l} \sum_{i=1}^N m_{l_i} m_{s_i} = 0$$

Abbiamo appena dimostrato che, se ci si limita alla teoria delle perturbazioni al prim'ordine come nel caso dell'interazione elettrostatica residua, ci si può limitare a valutare la correzione dovuta all'interazione spin-orbita solo sulle sottoshell incomplete. Si proseguirà dunque con il calcolo della correzione perturbativa dovuta al termine di interazione spin-orbita valutata sui termini che rappresentano sottoshell incomplete. Saranno utilizzati i termini con già la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua. La correzione ha pertanto la forma:

$$\langle \gamma, L, S, M'_L, M'_S | H_{SO} | \gamma, L, S, M'_L, M'_S \rangle = \xi_{n,l} \sum_{i=1}^N \langle \gamma, L, S, M'_L, M'_S | \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i | \gamma, L, S, M'_L, M'_S \rangle$$

ci si deve aspettare che questa correzione dovuta all'interazione spin-orbita non dipenda, cioè sia degenere, rispetto a  $L_z$  ed  $S_z$ . Infatti sarebbe illogico che l'interazione tra i campi magnetici dovuti allo spin e al momento angolare orbitale dell'elettrone avessero una direzione privilegiata.<sup>59</sup> Ognuno dei termini ha una degenerazione pari a  $(2L+1)(2S+1)$ . Ora, come fatto per la sottoshell chiusa, si dovranno valutare questi elementi di matrice di operatori di singola particella, esplicitando i termini come combinazioni lineari di determinanti di Slater. Tuttavia è possibile utilizzare una via più semplice, che è un caso particolare del teorema di Wigner-Eckart.<sup>60</sup>

<sup>59</sup> È possibile naturalmente dimostrare esplicitamente questo fatto, ma non sarà fatto in questa sede.

<sup>60</sup> Così come per calcolare le correzioni dovute all'interazione elettrostatica residua si è utilizzata la rappresentazione dei termini in cui la perturbazione era diagonale, così per studiare le correzioni di spin-orbita conviene passare alla rappresentazione nell'autobase comune di  $L_2$ ,  $S_2$ ,  $J_2$  e  $J_z$ , dove  $J_2$  e  $J_z$  sono il modulo quadro e la componente  $z$  del momento angolare totale, somma del momento angolare orbitale totale e momento angolare di spin totale.

Si consideri quindi preliminarmente un caso particolare di questo teorema.  
Sia  $\hat{A}$  un operatore vettoriale tale che:

$$[\hat{A}_\alpha, J_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{A}_\gamma$$

vale allora:

$$\langle \lambda', J, M_J' | \hat{A}_\alpha | \lambda, J, M_J \rangle = k(\lambda, \lambda', J) \langle J, M_J' | \hat{A}_\alpha | J, M_J \rangle$$

dove gli stati sono autostati dell'operatore di momento angolare totale, e  $k(\lambda, \lambda', J)$  è un parametro, detto *elemento di matrice ridotto*, che dipende da  $\lambda, \lambda'$  e  $J$ . In parole, l'elemento di matrice di una certa componente dell'operatore vettoriale  $\hat{A}$ , nell'autobase del momento angolare  $\vec{J}$ , è proporzionale allo stesso elemento di matrice della componente omologa dell'operatore  $\vec{J}$  di momento angolare tramite un fattore di proporzionalità che dipende solo dal numero quantico  $J$  e non da  $M_J$  (cioè è uguale su tutta una sottoshell).

Il teorema di Wigner-Eckart non sarà dimostrato in questa sede (si veda in Appendice A).

È evidente peraltro che le componenti dei momenti angolari di singola particella  $\vec{l}_i$  e  $\vec{s}_i$  soddisfano le condizioni del teorema rispetto all'operatore di momento angolare totale e di spin totale. Infatti:

$$[l_{ix}, L_y] = [l_{ix}, \sum_{j=1}^N l_j l_{iy}] = [l_{ix}, l_{iy}] = il_z$$

e analogamente per lo spin.

Si può quindi applicare il teorema al calcolo della correzione spin-orbita. Si può, in altri termini, calcolare l'elemento di matrice dello spin-orbita sostituendo  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  al posto di  $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ :

$$\begin{aligned} \langle \lambda, L, L, M_L', M_S' | H_{SO} | \lambda, L, L, M_L, M_S \rangle &= \\ &= \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{i=1}^N \xi_{n_i, l_i} \alpha_i \beta_i \langle \lambda, L, L, M_L', M_S' | \vec{L} \cdot \vec{S} | \lambda, L, L, M_L, M_S \rangle \end{aligned}$$

dove  $\alpha_i$  e  $\beta_i$  sono rispettivamente gli elementi di matrice ridotti relativi al momento angolare orbitale e di spin di ogni singola particella e  $\xi_{n_i, l_i}$  è la costante che compare nell'interazione di spin-orbita relativa ad ogni particella. La somma si intende estesa solo agli stati di singola particella di sottoshell incomplete.<sup>61</sup>

Si consideri il momento angolare totale dell'atomo, somma del momento angolare orbitale totale e del momento angolare di spin totale:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

dove:

$$\begin{aligned} J^2 &= \vec{J} \cdot \vec{J} = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = (L_x + S_x)^2 + (L_y + S_y)^2 + (L_z + S_z)^2 = \\ &= L_x^2 + S_x^2 + 2L_x S_x + L_y^2 + S_y^2 + 2L_y S_y + L_z^2 + S_z^2 + 2L_z S_z = \\ &= L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \end{aligned}$$

per cui:

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

Allora la correzione di spin orbita conviene calcolarla non nell'autobase comune a  $L_x, S_x, L_y, S_y, L_z, S_z$ , ma in quella comune a  $L^2, S^2, J^2$  e  $J_z$ :

$$\frac{1}{4m^2c^2} \xi_{n, L, S} \langle \lambda, L, S, J, M_J' | J^2 - L^2 - S^2 | \lambda, L, S, J, M_J \rangle$$

<sup>61</sup>Si noti che potrebbe esistere più di una sottoshell incompleta, ad esempio nel caso di due elettroni non equivalenti.

dove  $\gamma_{L,S}$  è la somma degli elementi di matrice ridotti, che dipende solo da  $L$  ed  $S$ . In questa base la cose sono molto semplici perché gli operatori sono diagonali, e quindi si ricava immediatamente la correzione per il termine di spin-orbita:

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\xi_{n,L}\gamma_{L,S}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]}$$

dove  $\xi_{n,l}$  è data dalla (1.16) e  $\gamma_{L,S}$  è la somma degli elementi di matrice ridotti. Questa espressione della correzione ci conferma il fatto che l'interazione spin-orbita non dipende dalle proiezioni su  $z$  dei momenti angolari.

Si vede che questa correzione di spin-orbita rimuove parzialmente la degenerazione che aveva lo spettro atomico, anche dopo aver considerato l'effetto dell'interazione elettrostatica residua, cioè la degenerazione dei termini. Infatti prima l'energia era degenera, ed uguale per tutti gli stati appartenenti ad un termine, e ogni termine aveva una degenerazione pari a  $(2L+1)(2S+1)$ . Invece in questo caso, stati di uno stesso termine ma con valori diversi di  $J$  hanno energie diverse.

Per fissare le idee, si consideri come esempio il termine  ${}^3P$ . Questo termine è caratterizzato dai numeri quantici del momento angolare orbitale totale e di spin totale  $L=1$  e  $S=1$ , e quindi la sua degenerazione in energia è  $3 \times 3 = 6$  prima della correzione di spin-orbita. Il teorema di addizione dei momenti angolari ci dice che il numero quantico di spin totale può assumere i valori  $J=0, 1, 2$ , dunque l'interazione di spin-orbita riesce a separare l'unico livello energetico corrispondente al termine 6 volte degenera in tre livelli distinti. Per distinguere i livelli che corrispondono ai diversi valori di  $J$  si adotterà la notazione dei termini, aggiungendo in pedice il valore di  $J$ . I tre livelli corrispondenti al  ${}^3P$  verranno quindi indicati con  ${}^3P_0$ ,  ${}^3P_1$  e  ${}^3P_2$ .

Si studierà ora come sono disposti in energia questi stati.

Si consideri la differenza in energia tra due livelli consecutivi appartenenti alla stessa sottoshell:

$$\begin{aligned} E_{SO}(J) - E_{SO}(J-1) &= \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\xi_{n,L}\gamma_{L,S}\{[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \\ &\quad - [(J-1)(J-1+1) - (L-1)(L-1+1) - (S-1)(S-1+1)]\} = \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\xi_{n,L}\gamma_{L,S}[J(J+1) - J(J-1)] = \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\xi_{n,L}\gamma_{L,S}(J^2 + J - J^2 + J) = \\ &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\xi_{n,L}\gamma_{L,S}2J \end{aligned}$$

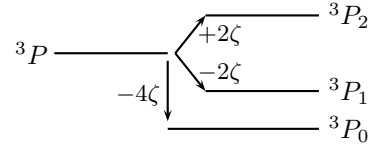
Questa è la cosiddetta *regola dell'intervallo di Landé*, e si può enunciare dicendo che l'intervallo tra due livelli successivi appartenenti alla stessa sottoshell cresce proporzionalmente a  $J$ . Questa è una caratteristica comune a tutti i sistemi la cui Hamiltoniana è proporzionale a  $J^2$ , come ad esempio il rotatore rigido. Si vedrà, fra l'altro, a suo tempo che questa è una caratteristica dello spettro delle molecole, in quanto anche la loro Hamiltoniana è proporzionale a  $J^2$  (spettro rotazionale).

Ora, per il termine  ${}^3P$  vale  $L=1$  e  $S=1$ , quindi la correzione dovuta allo spin-orbita è:

$$E_{SO} = \zeta[J(J+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = \zeta[J(J+1) - 4] \quad \zeta \equiv \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\xi_{n,L}\gamma_{L,S}$$

Dunque, per  $J=0$  si ha una correzione di  $-4\zeta$ , per  $J=1$  si ha una correzione di  $-2\zeta$  e per  $J=2$  si ha una correzione di  $+2\zeta$ .

Poiché in generale la derivata di  $V(r)$  rispetto a  $r$  è positiva, si ha che il termine  $\xi_{n,L}$  è positivo. Inoltre anche il momento di matrice ridotto è positivo, per cui  $\zeta$  è positiva e si può dunque concludere che in genere la disposizione degli stati è la seguente:



Si vede che la regola dell'intervallo di Landé è verificata, infatti l'intervallo tra i livelli cresce al crescere del valore di  $J$ . Nei casi in cui la derivata del potenziale, e dunque  $\zeta$ , è negativa si ottiene un multipletto invertito, in cui i livelli energetici all'interno della stessa sottoshell sono ordinati in energia per  $J$  decrescenti e non crescenti. Nel primo caso si parla di *multipletto regolare*, nel caso opposto si parla di *multipletto invertito*.

Resta ora da calcolare esplicitamente l'elemento di matrice ridotto per ottenere l'espressione completa della correzione di spin-orbita. Questa sarà calcolata nella rappresentazione delle configurazioni.

Poiché si è visto che l'interazione spin-orbita non dipende dalle componenti  $z$  dei momenti angolari, nell'ambito di una sottoshell si può calcolare la correzione di spin-orbita su uno stato col valore di  $m$  più comodo. Si sceglie innanzitutto una sottoshell che abbia il massimo valore di molteplicità di spin, cioè il massimo valore di  $S$ . In questa sottoshell si calcola la correzione di spin-orbita sulla configurazione col massimo valore di  $M_S$ . In altre parole si sceglie la configurazione (rappresentata da un determinante di Slater di autostati di singola particella) in cui tutti gli elettroni hanno la stessa orientazione dello spin.

La correzione di spin è dunque data da:

$$\langle H_{SO} \rangle = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{n,L} \sum_{k=1}^N \langle \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} | \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k | \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} \rangle$$

siccome vale:

$$\begin{aligned} \vec{l} \cdot \vec{s} &= l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z = l_x s_x + l_y s_y - i l_x s_y + i l_y s_x + l_z s_z = \\ &= (l_x + i l_y)(s_x - i s_y) + l_z s_z = l_+ s_- + l_z s_z \end{aligned}$$

e quindi:

$$\begin{aligned} \langle H_{SO} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \xi_{n,L} \sum_{k=1}^N \langle \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} | l_{+k} s_{-k} + l_{zk} s_{zk} | \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \xi_{n,L} \sum_{k=1}^N m_{l_k} m_{s_k} \end{aligned}$$

siccome tutti gli  $m_s$  sono uguali a  $1/2$ , e quindi possono essere messi in evidenza, mentre la somma degli  $m_l$  è per definizione pari a  $M_L$ , si ha:

$$\langle H_{SO} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \xi_{n,L} M_L \quad (1.17)$$

Adesso si può calcolare la correzione di spin-orbita passando alla rappresentazione dei termini e da quella, nella rappresentazione di  $J^2$ , facendo comparire l'elemento di matrice ridotto si ricava:

$$\begin{aligned} \langle H_{SO} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \xi_{n,L} \gamma_{L,S} \langle \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} | \vec{L} \cdot \vec{S} | \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \xi_{n,L} \gamma_{L,S} \langle \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} | L_+ S_- + L_z S_z | \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \xi_{n,L} \gamma_{L,S} M_L M_S \end{aligned}$$

ma  $M_S$  ha il valore massimo possibile  $M_S = S$ , quindi:

$$\langle H_{SO} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \xi_{n,L} \gamma_{L,S} M_L S$$

che confrontata con la (1.17) fornisce:

$$\gamma_{L,S} = \frac{1}{2S}$$

Con questo si è dunque dimostrato che l'elemento di matrice ridotto è positivo e che quindi, nella maggior parte dei casi, i livelli energetici all'interno di una sottoshell sono effettivamente ordinati in energia per valori crescenti di  $J$ .

Si dimostrerà ora che il segno della correzione di spin orbita per una sottoshell meno che semipiena ha sempre segno opposto della correzione per una sottoshell più che semipiena. Infatti:

$$\sum_{\substack{k=1 \\ \text{stati occupati}}}^N \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k = \left[ \sum_{\substack{k=1 \\ \text{tutta la sottoshell}}}^N - \sum_{\substack{k=1 \\ \text{stati vuoti}}}^N \right] \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k = - \sum_{\substack{k=1 \\ \text{stati vuoti}}}^N \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k$$

dove si è sfruttato il fatto già dimostrato in precedenza che la correzione su una sottoshell piena è nulla. Corollario di questa proposizione è che *anche la correzione per una sottoshell semipiena è nulla*.

Un altro corollario è che *se la derivata del potenziale (e dunque  $\zeta$ ) è positiva, una sottoshell meno che semipiena dà luogo ad un multipletto normale (dove i livelli energetici sono ordinati in energia per valori di  $J$  crescenti) mentre una sottoshell più che semipiena darà luogo a multipletti invertiti*.

#### Considerazioni finali sulla correzione elettrostatica residua e di spin-orbita.

Si ricorda ora per sommi capi come esistano due modi di studiare le perturbazioni di interazione elettrostatica residua e di spin-orbita. L'Hamiltoniana che tenga conto dell'interazione elettrostatica residua e dell'interazione di spin-orbita consta di tre parti:

$$H_0 + V_1 + V_2$$

dove la prima è l'Hamiltoniana di campo centrale, la seconda rappresenta l'interazione elettrostatica residua e la terza l'interazione di spin-orbita. Abbiamo anche visto che  $V_1$  e  $V_2$  sono diagonali in basi diverse (la prima nell'autobase di  $L^2 S^2 L_z$  e  $S_z$ , mentre la seconda nella base di  $L_2 S_2 J_2$  e  $J_z$ ), quindi se si volessero considerare contemporaneamente si dovrebbe usare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri.

È più semplice dunque calcolare le due correzioni una di seguito all'altra, mettendosi ogni volta nella base in cui le due interazioni sono diagonali. Esistono dunque due possibili schemi di calcolo, a seconda di quale delle due interazioni è applicata per prima. La scelta è guidata dalla grandezza delle due interazioni. Nella maggior parte degli atomi l'interazione elettrostatica residua è più grande e quindi va calcolata prima. Questo è lo schema che si è appena visto (schema  $l-s$ ).

Tuttavia, per atomi abbastanza pesanti, l'interazione di spin-orbita è più grande. Se si guarda l'espressione dell'interazione di spin-orbita per un atomo idrogenoide infatti si vede che va come  $Z^4$ . In un atomo a molti elettroni gli elettroni interni hanno interazione nulla, per questo l'affermazione non è esattamente corretta, in ogni caso risulta più grande.<sup>62</sup> Bisogna in questo caso adottare l'altro schema, detto schema  $j-j$ . Questo schema consiste nel calcolare la correzione di spin-orbita sugli autostati dell'Hamiltoniana di campo centrale, cioè le configurazioni. Come si è visto, calcolare la correzione di spin-orbita consiste nel calcolare il valore di aspettazione di  $\vec{l} \cdot \vec{s}$ , e si è visto che conviene rappresentare le configurazioni, cioè gli autostati di singolo elettrone, nell'autobase di  $l^2 s^2 j^2$  e  $j_z$ :

$$\langle H_{SO} \rangle = \sum_{k=1}^N \langle n, l, s, j, m_j | \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k | n, l, s, j, m_j \rangle$$

<sup>62</sup>Nei nuclei questo effetto non c'è e lo spin-orbita è l'interazione più forte, tale da vincere addirittura la repulsione tra i nucleoni.

Queste correzioni rimuovono la degenerazione rispetto a  $j$ , in modo che l'unico livello energetico relativo a tutte le configurazioni di ogni sottoshell si divida in diversi livelli a seconda del valore di  $J$ . Su questi stati andrà in seguito valutata l'interazione elettrostatica residua.

Anche in questo caso, se si ha a che fare con due o più elettroni equivalenti, il postulato di simmetrizzazione e la degenerazione di scambio fanno in modo che non tutti gli stati (e quindi valori di  $J$ ) siano fisicamente accettabili, sebbene permessi dal teorema di addizione dei momenti angolari.

## 1.10 Effetto Zeeman anomalo

Si è visto come l'interazione spin-orbita rimuova solo parzialmente la degenerazione rispetto al momento angolare totale  $\vec{J}$  che rimane anche dopo aver tenuto conto dell'interazione elettrostatica residua. La degenerazione è rimossa parzialmente sia nello schema  $l-s$  che nello schema  $j-j$ . Nel primo schema si applica prima l'interazione elettrostatica residua, che dà origine a degli stati che sono autostati di  $|L^2, S^2, L_z, S_z\rangle$ .<sup>63</sup> Poi, per applicare lo spin-orbita si cambia base, passando all'autobase comune di  $L^2, S^2, J^2, J_z$  in cui lo spin-orbita è diagonale.<sup>64</sup> Lo spin-orbita rimuove la degenerazione rispetto a  $J^2$ , ma rimane la degenerazione rispetto a  $J_z$  che è pari a  $2J + 1$ .

Si vuole ora studiare cosa accade se l'atomo è immerso in un campo magnetico costante (*effetto Zeeman*). Si farà questo studio nello schema  $l-s$ .

Si è visto dunque che il momento angolare totale e lo spin totale si accoppiano con il campo magnetico esterno dando origine ad un termine di interazione. Questo termine di interazione è già stato studiato nel caso di un atomo idrogenoide, ottenendo  $\mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}$  (i momenti angolari sono misurati in unità  $\hbar$ ,  $\mu_B$  è il magnetone di Bohr). Se si suppone che il campo magnetico abbia componente solo lungo  $z$ , questo termine diventa:

$$\mu_B(L_z + 2S_z)B = \mu_B(L_z + S_z + S_z)B = \mu_B(J_z + S_z)B$$

Se si suppone che prima di applicare questa perturbazione si sia applicata la perturbazione di spin-orbita al sistema, gli stati del sistema sono rappresentati nell'autobase comune degli operatori  $L^2, S^2, J^2, J_z$ , e dunque in questa base l'operatore  $S_z$  non è diagonale. Questo problema può essere risolto utilizzando il teorema di Wigner Eckart. Infatti le componenti dello spin totale hanno delle regole di commutazione col momento angolare totale tali da soddisfare proprio le ipotesi del teorema di Wigner Eckart. Si ottiene quindi:

$$\langle L, S, J, M_J | S_z | L, S, J, M_J \rangle = k \langle L, S, J, M_J | J_z | L, S, J, M_J \rangle = kM_J$$

dove  $k$  rappresenta l'elemento di matrice ridotto. L'interazione diventa allora  $\mu_B J_z(1 + k)B$  e la correzione corrispondente, in forma implicita, diventa:

$$\mu_B M_J(1 + k)B \quad (1.18)$$

La questione è quindi ora quella di calcolare l'elemento di matrice ridotto. Si consideri il seguente elemento di matrice:

$$\langle L, S, J, M_J | \vec{S} \cdot \vec{J} | L, S, J, M_J \rangle = \langle L, S, J, M_J | S_x J_x + S_y J_y + S_z J_z | L, S, J, M_J \rangle$$

Se si applica ora il teorema di Wigner Eckart alle tre componenti dello spin totale, si dimostra che l'elemento di matrice ridotto è lo stesso per tutte e quindi uguale a quello per  $S_z$ . Si può dunque mettere in evidenza l'elemento di matrice ridotto ottenendo:

$$k \langle L, S, J, M_J | J_x J_x + J_y J_y + J_z J_z | L, S, J, M_J \rangle = k \langle L, S, J, M_J | J^2 | L, S, J, M_J \rangle = kJ(J + 1)$$

Per conoscere l'elemento di matrice ridotto si calcolerà questo elemento di matrice anche in un altro modo, più diretto.

<sup>63</sup>Perché l'Hamiltoniana completa commuta con questi operatori.

<sup>64</sup>Si usa il teorema di Wigner-Eckart per trasformare l'interazione da  $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$  a  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  e poi, sviluppando  $J^2$ , si arriva ad esprimerla con  $L^2, S^2, J^2$ .



È possibile scrivere in un altro modo il prodotto scalare in questione:

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = \vec{S} \cdot (\vec{L} + \vec{S}) = \vec{L} \cdot \vec{S} + S^2$$

ma anche:

$$\begin{aligned} J^2 &= J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = (L_x + S_x)^2 + (L_y + S_y)^2 + (L_z + S_z)^2 = \\ &= L_x^2 + S_x^2 + 2L_x S_x + L_y^2 + S_y^2 + 2L_y S_y + L_z^2 + S_z^2 + 2L_z S_z = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \end{aligned}$$

da cui:

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

e quindi:

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

e l'elemento di matrice è pertanto:

$$\begin{aligned} \langle L, S, J, M_J | \vec{S} \cdot \vec{J} | L, S, J, M_J \rangle &= \\ \langle L, S, J, M_J | J^2 - L^2 + S^2 | L, S, J, M_J \rangle &= \\ = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] \end{aligned}$$

ed uguagliando i due risultati:

$$kJ(J+1) = \frac{1}{2} [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] \rightarrow k = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

sostituendo questa espressione nella correzione (1.18) si ottiene quindi:

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

dove  $g$  viene definito *fattore di Landé*. Se lo spin totale è nullo, si ha  $S = 0$  e  $J = L$ , quindi  $g = 1$ . Se invece  $L = 0$  si ha  $J = S$ , la frazione vale 1 e quindi  $g = 2$ .

Questi risultati sono coerenti col fatto che il fattore giromagnetico per il momento angolare orbitale vale 1, mentre per lo spin vale 2. Tuttavia, in generale, quando sono non nulli sia il momento angolare orbitale che lo spin, il fattore di Landé è un numero non intero e non costante.

Dunque a differenza dell'effetto Zeeman per atomo idrogenoide (*effetto Zeeman normale*), l'intervallo in energia dei livelli non è costante, e questo ha delle conseguenze sullo spettro dei livelli energetici di un atomo immerso in un campo magnetico. Si noti che è determinante il fatto che si applica questa perturbazione sui livelli già perturbati dall'interazione di spin-orbita.

### Richiami sull'effetto Zeeman normale

Il caso appena visto è diverso da quello dell'atomo idrogenoide (effetto Zeeman normale). Infatti in quel caso si applicava la perturbazione del campo magnetico direttamente sugli auto-stati imperturbati (e degeneri rispetto a  $L^2$ ,  $S^2$  e  $J^2$ ) dell'atomo idrogenoide. Dunque si poteva usare l'espressione in  $L_z$  e  $S_z$  della perturbazione, in quanto entrambi questi operatori erano diagonali. Allora la correzione era  $\mu_B B(m_l + 2m_s)$ , e poiché sia  $m_l$  che  $m_s$  variano di un'unità alla volta si ottengono dei livelli equispaziati.

Considerando poi le regole di selezione, in quel caso si avevano solo tre righe di emissione (*tripletto di Lorentz*).

Si noti anche che in presenza di un campo magnetico forte (dell'ordine di  $Z^4$ ), il termine di interazione col campo magnetico diventa maggiore del termine di interazione spin-orbita e dunque si ritorna ad una situazione simile a quella appena descritta per l'atomo idrogenoide, e cioè al cosiddetto effetto Zeeman normale. In quel caso si parlerà di *effetto Paschen-Back*.

Il caso più frequente è quello in cui bisogna applicare le correzioni dovute al termine di interazione col campo magnetico dopo quelle dello spin-orbita. In tal caso la correzione ai livelli energetici, che contiene il fattore di Landé, è tale per cui i livelli che ne risultano non sono più equispaziati, come nel caso dell'effetto Zeeman normale. In altre parole, anche nel caso in esame l'interazione con il campo magnetico rimuove la degenerazione rispetto a  $J_z$ , ma a differenza dell'effetto Zeeman normale viene rimossa in maniera diversa per ciascuno dei livelli. Questo si vede dal fatto che il fattore di Landé è una funzione di  $J$ , di  $L$  e di  $S$ . Riguardo poi le righe di emissione, l'effetto Zeeman anomalo produce dei multipletti di righe invece del tripletto di Lorentz.

Per illustrare l'effetto Zeeman anomalo, si prenderà come esempio l'atomo di Sodio.

Il sodio è un metallo alcalino e, come tutti i metalli alcalini, ha un solo elettrone nella shell più esterna (*elettrone ottico*). In particolare, nello stato fondamentale quest'unico elettrone si trova nella sottoshell  $3s$ , che è due volte degenera. Si possono poi considerare gli stati eccitati del sodio nei quali questo elettrone si trova nella sottoshell  $3p$ , la cui degenerazione è  $2(2 \cdot 1 + 1) = 6$ .

Si sa che per una Hamiltoniana con potenziale coulombiano tutti gli stati di entrambe le sottoshell avrebbero la stessa energia. Dunque in quel caso è tutta la shell che ha un unico livello energetico  $2 \cdot 3^2 = 18$  volte degenera. Tuttavia, l'elettrone ottico dei metalli alcalini risente del potenziale coulombiano del nucleo schermato dagli elettroni interni e quindi globalmente è un potenziale non centrale. Come visto, lo si divide quindi in un potenziale centrale ma non coulombiano (che si trova con i metodi di Thomas-Fermi o di Hartree-Fock) ed in una parte non sferica (l'interazione elettrostatica residua). Il fatto che il potenziale centrale sia non coulombiano risolve la degenerazione rispetto a  $l$  mentre l'interazione elettrostatica residua risolve ulteriormente la degenerazione.

L'interazione elettrostatica residua, infatti, separa in energia i termini con diverso valore di  $L$  ed  $S$ .<sup>65</sup> Per quello che riguarda l'atomo di sodio, si noti che poiché si considera solo l'elettrone ottico i momenti angolari totali coincidono con quelli di singola particella. Infatti, poiché la correzione elettrostatica residua è nulla sulle sottoshell complete, si può tenere conto solo delle sottoshell incomplete e dunque "totale" consiste solo di queste ultime.

Successivamente, applicando la perturbazione dovuta all'interazione di spin-orbita, si ottiene un'ulteriore separazione in energia, in base al valore del modulo quadro del momento angolare totale  $\vec{J}$ .

*Rimozione della degenerazione dovuta all'interazione elettrostatica residua:* La sottoshell  $3s$  è caratterizzata dal valore  $L = 0$ , mentre lo spin vale  $S = 1/2$ , quindi la molteplicità di spin è 2. Si noti che c'è un unico elettrone e quindi i momenti angolari totali, orbitale e di spin, coincidono con quelli della singola particella. Il termine corrispondente è quindi uno solo, cioè  $^2S$ . La degenerazione di questo livello è  $3(\text{orbita}) \cdot 2(\text{spin}) = 6$ . La sottoshell  $3p$  è invece caratterizzata dal valore  $L = 1$ , mentre lo spin vale  $S = 1/2$ , e quindi la molteplicità di spin è 2. Il termine corrispondente è quindi anche in questo caso uno solo, cioè  $^2P$ . La degenerazione di questo livello è  $1(\text{orbita}) \cdot 2(\text{spin}) = 2$ . Dunque l'interazione elettrostatica residua produce un solo livello energetico per ognuna delle sottoshell.

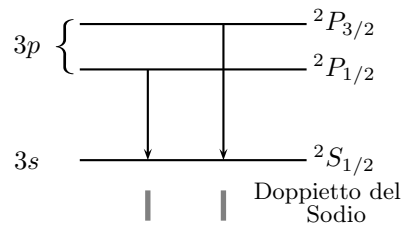
Riguardo alla degenerazione, se si tenesse conto anche della terza sottoshell, la  $3d$  (la quale fra l'altro completa la shell) con  $L = 2$  e quindi degenerazione  $2(2 \cdot 2 + 1) = 10$ , si avrebbe una degenerazione totale di  $2 + 6 + 10 = 18$ , coerente col conto precedente.

*Rimozione della degenerazione dovuta all'interazione spin-orbita:* L'interazione spin-orbita separa ulteriormente in energia i termini, assegnando energie diverse ai termini che hanno diversi valori del momento angolare totale (somma di quello angolare e di spin). Per il termine  $^2S$  si ha  $L = 0$ ,  $S = 1/2$  e poiché il teorema di addizione dei momenti angolari dice che il modulo quadro del momento angolare totale va da  $|L - S| = |0 - 1/2| = 1/2$  a  $|L + S| = 0 + 1/2 = 1/2$ , c'è un solo valore possibile per  $J$ , ovvero  $J = 1/2$ . Per il termine  $^2P$ , invece, si ha  $L = 1$ ,  $S = 1/2$ , quindi  $J$  va da  $|L - S| = |1 - 1/2| = 1/2$  a  $L + S = 1 + 1/2 = 3/2$  e si hanno pertanto due distinti livelli energetici.

Riguardo i due livelli superiori che originano dalla sottoshell  $3p$ , poiché la sottoshell è meno che semipiena, il livello con  $J = 1/2$  sarà più basso in energia di quello con  $J = 3/2$  (si veda la figura sotto). Da notare inoltre che il fatto che il termine  $^2S$  è più basso in energia del  $^2P$  non è in contraddizione con la seconda regola di Hund, in quanto sono termini che hanno origine da due

<sup>65</sup>Si faccia attenzione che rimane comunque una certa degenerazione.

sottoshell diverse.<sup>66</sup> In definitiva, tenuto conto dell'interazione elettrostatica residua e di spin-orbita, ecco lo schema dei livelli energetici:



I due livelli superiori provengono dalla sottoshell  $3p$ , mentre quello inferiore proviene dalla sottoshell  $3s$ .

Se l'elettrone ottico viene eccitato dalla sottoshell  $3s$  alla sottoshell  $3p$ , può trovarsi in uno dei due stati di energia differente. Diseccitandosi e ritornando allo stato  $3s$  può quindi emettere due diverse frequenze, che corrispondono al famoso doppietto del sodio. Per la cronaca, le due lunghezze d'onda sono  $\lambda_1 = 5890 \text{ \AA}$  e  $\lambda_2 = 5895.9 \text{ \AA}$ .

Si cercherà ora di comprendere cosa accade a questi livelli energetici (e cosa accade di conseguenza allo spettro di emissione) se si applica all'atomo un campo magnetico esterno uniforme. Innanzitutto, la correzione dovuta al termine di interazione con il campo magnetico è data da  $B\mu_B M_J g_{LSJ}$  dove  $g_{LSJ}$  è il fattore di Landé calcolato in precedenza che vale:

$$g_{LSJ} = \left[ 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right]$$

Occorre quindi calcolare il fattore di Landé per i vari livelli.

**Termine  $2P_{3/2}$ :**

Per questo termine si ha  $L = 1$ ,  $S = 1/2$  e  $J = 3/2$ , quindi:

$$g_{1,1/2,3/2} = \left[ 1 + \frac{\frac{3}{2}(\frac{3}{2} + 1) - 1(1 + 1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}{2 \cdot \frac{3}{2}(\frac{3}{2} + 1)} \right] = 1 + \frac{\frac{15}{4} - 2 + \frac{3}{4}}{2 \cdot \frac{15}{4}} = 1 + \frac{10}{4} \frac{4}{30} = 1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3}$$

La correzione dipende anche da  $M_J$  che, essendo  $J = 3/2$ , per questo termine può assumere i valori  $M_J = \{3/2, 1/2, -1/2, -3/2\}$ . Dunque, l'unico livello energetico del termine  $2P_{3/2}$  viene splittato dal campo magnetico in quattro livelli corrispondenti alle seguenti quattro correzioni:

$$+2\mu_B B \quad +\frac{2}{3}\mu_B B \quad -\frac{2}{3}\mu_B B \quad -2\mu_B B$$

**Termine  $2P_{1/2}$ :**

Per questo termine si ha  $L = 1$ ,  $S = 1/2$  e  $J = 1/2$ , quindi:

$$g_{1,1/2,1/2} = \left[ 1 + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - 1(1 + 1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}{2 \cdot \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \right] = 1 + \frac{\frac{3}{4} - 2 + \frac{3}{4}}{2 \cdot \frac{3}{4}} = 1 - \frac{2}{4} \frac{4}{6} = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$$

Inoltre, essendo  $J = 1/2$ ,  $M_J$  può assumere i valori  $M_J = \{1/2, -1/2\}$ . Dunque, l'unico livello energetico del termine  $2P_{1/2}$  viene splittato dal campo magnetico in due livelli corrispondenti alle seguenti due correzioni:

$$+\frac{1}{3}\mu_B B \quad -\frac{1}{3}\mu_B B$$

**Termine  $2S_{1/2}$ :**

Per questo termine si ha  $L = 0$ ,  $S = 1/2$  e  $J = 1/2$ , e dunque:

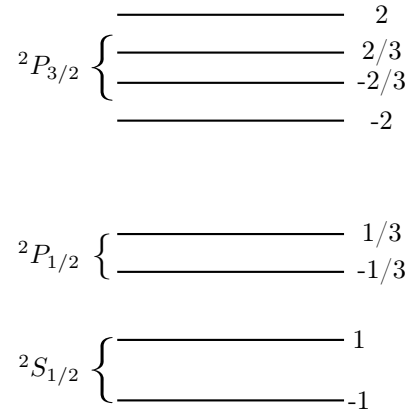
$$g_{0,1/2,1/2} = \left[ 1 + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - 0(0 + 1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}{2 \cdot \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \right] = 1 + \frac{\frac{3}{4} + \frac{3}{4}}{2 \cdot \frac{3}{4}} = 1 + \frac{3}{2} \frac{2}{3} = 1 + 1 = 2$$

<sup>66</sup>O configurazioni diverse.

Inoltre essendo  $J = 1/2$ ,  $M_J$  può assumere i valori  $M_J = \{1/2, -1/2\}$ . Dunque, l'unico livello energetico del termine  ${}^2S_{1/2}$  viene splittato dal campo magnetico in due livelli corrispondenti alle seguenti due correzioni:

$$+\mu_B B \qquad -\mu_B B$$

È quindi possibile tracciare uno schema dei livelli energetici (non strettamente in scala):

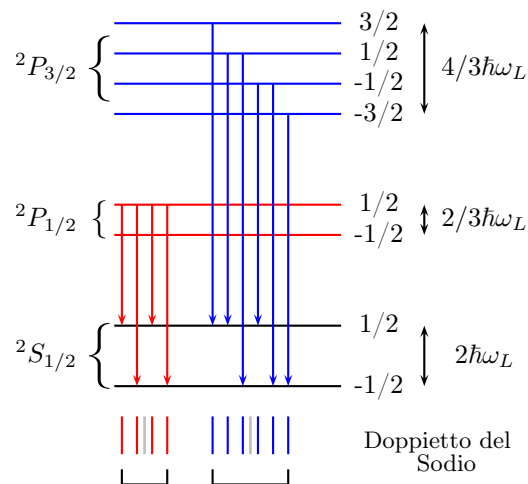


Sulla destra sono indicate le correzioni in unità  $\mu_B B$ . Da notare anche che la separazione dei livelli è pari a  $g\mu_B B$ , in quanto  $M_J$  varia di un'unità alla volta. Sussiste inoltre la relazione  $\omega_L = \frac{B\mu_B}{\hbar}$ , dove  $\omega_L$  è detta *frequenza di Larmor*.

Per studiare lo spettro di emissione, occorre trovare ora delle regole di selezione. Nell'approssimazione di dipolo elettrico, queste regole permettono solo le transizioni per le quali:

$$\Delta S = 0 \qquad \Delta J = \pm 1 \qquad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

quest'ultima sembra essere in realtà essere in contraddizione con le regole di selezione di dipolo elettrico (che saranno trattate qui successivamente), il problema in realtà si risolve considerando una polarizzazione circolare. Lo spin è  $1/2$  per tutti i livelli e per le transizioni tra i livelli  $P$  e i livelli  $S$  si ha  $\Delta J = 1$ . Due di queste transizioni non soddisfano tuttavia l'ultima regola (quella su  $M_J$ ) e non sono pertanto permesse. Per vedere quali, ecco lo schema delle transizioni ammesse con indicato accanto a ciascuno il valore di  $M_J$  :



Si vede che sono proibite le transizioni tra il livello più alto del termine  ${}^2P_{3/2}$  e quello più basso del termine  ${}^2S_{1/2}$  e tra il livello più basso del termine  ${}^2P_{3/2}$  e quello più alto del termine  ${}^2S_{1/2}$ , perché avrebbero un  $\Delta M_J$  rispettivamente di  $-2$  e  $2$ .

In basso, nella stessa figura, sono riportate le righe spettrali. Poiché, come è ovvio, la separazione dei livelli è diversa a seconda del termine da cui originano, le frequenze emesse da ogni transizione sono diverse. In particolare l'effetto Zeeman anomalo consiste per il sodio nello splittare la prima riga del doppietto in quattro e la seconda in sei.

*L'effetto Zeeman anomalo è una evidenza sperimentale dell'esistenza dello spin. Se infatti lo spin fosse nullo il fattore di Landé varrebbe 1, coincidendo col fattore giromagnetico del momento angolare orbitale. In tal caso si osserverebbe l'effetto Zeeman normale, ossia il tripletto di Lorentz.*

### Effetto Zeeman in campo magnetico forte

Se si applica un campo magnetico abbastanza forte, il termine di interazione con il campo magnetico diventa più grande del termine di interazione spin-orbita. In questo caso si riottiene l'effetto Zeeman normale. Infatti, applicando prima le correzioni dovute al termine di interazione con il campo magnetico, si riottiene proprio lo schema dei livelli dell'effetto Zeeman normale. Quando successivamente si applicano le correzioni dovute allo spin-orbita, queste, essendo uguali per tutti gli elementi di uno stesso termine, non alterano lo schema. Questo caso prende il nome di *Effetto Paschen-Back*.

### Effetto Zeeman in campo intermedio

Quando invece i due termini di interazione di spin-orbita e di interazione con il campo magnetico sono dello stesso ordine di grandezza, si ha una situazione intermedia tra l'effetto Zeeman anomalo e il caso di campo magnetico forte. In questo caso intermedio non è possibile valutare la correzione dovuta ad un termine e sugli autostati corretti, cambiando rappresentazione, quelle dovuta all'altro. Occorre valutare invece *contemporaneamente* la perturbazione di entrambi i termini. Poiché, come abbiamo visto, i due termini di interazione in questione non ammettono un'autobase comune, si dovrà effettivamente utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri.

Per semplicità si tratteranno solo i metalli alcalini, modellizzandoli come un solo elettrone che risente di un potenziale centrale medio. L'Hamiltoniana di un tale sistema è dunque costituita da una parte imperturbata:

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} - eV(r)$$

e da una perturbazione formata dai due termini di interazione di spin-orbita e di interazione col campo magnetico:<sup>67</sup>

$$W = W_1 + W_2 = \frac{e\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d[-V(r)]}{dr} + B\mu_B(L_z + 2S_z)$$

Si deve ora scegliere quale base utilizzare per rappresentare gli stati, cioè quale delle due perturbazioni rendere diagonale.

Si scelga l'autobase comune a  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $L_z$  e  $S_z$ . Se si fissano  $L$  e  $S$  (termini) gli stati sono caratterizzati dagli autovalori di  $L_z$  e  $S_z$ , cioè  $M_L$  e  $M_S$ :  $|L, S, M_L, M_S\rangle$ . Poiché si sta trattando un sistema ad un solo elettrone, lo spin totale è sempre  $1/2$ , e dunque la molteplicità di spin è sempre  $2 \times 1/2 + 1 = 2$ .

Fissato  $L$ , per ogni valore di  $M_L$  si hanno due possibili stati, caratterizzati dai due valori  $M_S = \pm 1/2$ :  $|L, S, M_L, M_S = 1/2\rangle$  e  $|L, S, M_L, M_S = -1/2\rangle$ . Siccome però si deve trattare anche l'interazione spin-orbita, che è diagonale su  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J^2$  e  $J_z$ , conviene esprimere  $M_L$  in funzione di  $M_J$ , utilizzando la relazione:

$$M_J = M_L + M_S \quad \Rightarrow \quad M_L = M_J - M_S$$

quindi i due stati di prima (i due stati di ogni termine, caratterizzati dallo stesso valore di  $M_L$ ) si rappresentano  $|L, S, M_J - 1/2, M_S = 1/2\rangle$  e  $|L, S, M_J + 1/2, M_S = -1/2\rangle$ . Si ricordi che questi sono i due stati corrispondenti alla sola degenerazione di spin, cioè quelli caratterizzati dallo stesso valore di  $L$ ,  $S$ , e  $M_L$ . Ma fissare  $M_L$  equivale a fissare  $M_J$ , infatti una volta fissato  $S$  i due sono legati univocamente.

<sup>67</sup>Sempre nel caso di campo magnetico diretto lungo l'asse  $z$ .

Si noti che tramite i coefficienti di Clebsch-Gordan si può passare da questi autovettori agli autovettori di  $J^2$  e  $J_z$ . Ma in questo studio ci si interessa solo agli autovalori e non all'espressione degli autovettori.

Occorre quindi ricercare come sono rappresentati in questo sottospazio a due dimensioni i due termini di interazione.

Il termine di interazione con il campo magnetico è diagonale perché contiene  $L_z$  e  $S_z$ . Questo termine è pertanto semplice, essendo infatti funzione solo di  $L_z$  e  $S_z$  gli elementi di base sono suoi autovettori e quindi, essendo ortonormali, si ha la seguente rappresentazione:

$$\begin{aligned} B\mu_B \begin{pmatrix} M_L + 2M_S & 0 \\ 0 & M_L + 2M_S \end{pmatrix} &= \\ B\mu_B \begin{pmatrix} (M_J - M_S) + 2M_S & 0 \\ 0 & (M_J - M_S) + 2M_S \end{pmatrix} &= \\ = B\mu_B \begin{pmatrix} M_J - \frac{1}{2} + 2\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & M_J + \frac{1}{2} + 2(-\frac{1}{2}) \end{pmatrix} &= \end{aligned}$$

ovvero:

$$\boxed{B\mu_B \begin{pmatrix} M_J + \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & M_J - \frac{1}{2} \end{pmatrix}}$$

Invece il termine di spin-orbita contenendo il prodotto scalare, e quindi anche  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $S_x$  e  $S_y$ , non è diagonale. Lo si scriva in questa forma:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (L_- S_+ + S_- L_+) + L_z S_z$$

Si consideri l'azione sui due vettori di base che saranno indicati per alleggerire la notazione con  $|M_J - 1/2, 1/2\rangle$  e  $|M_J + 1/2, -1/2\rangle$ .

Se questo operatore agisce sul primo vettore  $|M_J - 1/2, 1/2\rangle$ , la prima coppia di operatori gradino, che contiene  $S_+$ , lo annichila perché lo spin è massimo. Per valutare l'azione della seconda coppia di operatori gradino bisogna ricordare il valore della costante di normalizzazione relativa all'azione dell'operatore  $L_+$ , ovvero  $\sqrt{L(L+1) - M_L(M_L+1)}$ .<sup>68</sup> In questo caso la costante può essere riscritta come:

$$\sqrt{L(L+1) - \left(M_J - \frac{1}{2}\right) \left(M_J + \frac{1}{2}\right)} = \sqrt{L^2 + L - \left[M_J^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right]} = \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2}$$

e l'azione del terzo termine è banale, in quanto il vettore ne è un autovettore. Vale allora:

$$\begin{aligned} \vec{L} \cdot \vec{S} |M_J - 1/2, 1/2\rangle &= \\ = |0\rangle + \frac{1}{2} \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L+1)} |M_J + 1/2, -1/2\rangle + M_L M_S |M_J - 1/2, 1/2\rangle &= \\ = \frac{1}{2} \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} |M_J + 1/2, -1/2\rangle + \frac{1}{2} \left(M_J - \frac{1}{2}\right) |M_J - 1/2, 1/2\rangle \end{aligned}$$

Riguardo al secondo vettore, il primo prodotto di operatori gradino genera una costante di normalizzazione pari a  $\sqrt{L(L+1) - M_L(M_L-1)}$  che nel caso presente assume lo stesso valore calcolato in precedenza:

$$\sqrt{L(L+1) - \left(M_J + \frac{1}{2}\right) \left(M_J - \frac{1}{2}\right)} = \sqrt{L^2 + L - \left[M_J^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right]} = \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2}$$

<sup>68</sup>Con la convenzione, beninteso, di misurare i momento angolari in unità  $\hbar$ .

Il secondo prodotto di operatori gradino annulla il vettore, mentre il terzo è diagonale. In definitiva si ha:

$$\begin{aligned}\vec{L} \cdot \vec{S} |M_J + 1/2, -1/2\rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} |M_J - 1/2, 1/2\rangle - \frac{1}{2} \left(M_J + \frac{1}{2}\right) |M_J + 1/2, -1/2\rangle\end{aligned}$$

Posto ora:

$$K = \frac{e\hbar^2}{2m^2c^2} \int_0^\infty \frac{d[-V(r)]}{dr} r R_{nl}(r) dr$$

con  $R_{nl}(r)$  parte radiale degli autostati, la matrice rappresentativa del termine di interazione con campo magnetico, tenendo conto dell'ortonormalità dei vettori di base, è:

$$\frac{K}{2} \begin{pmatrix} M_J - \frac{1}{2} & \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} \\ \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} & -M_J - \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Avendo ottenuto la rappresentazione matriciale delle due perturbazioni, si può ora applicare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri.

Prima di proseguire con i calcoli delle correzioni, è utile effettuare un controllo per verificare se il risultato ottenuto per la perturbazione di spin-orbita è coerente con quello ottenuto nella base  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J^2$  e  $J_z$  in cui è diagonale.

In altre parole si diagonalizza la matrice che rappresenta il solo termine di spin-orbita nella base utilizzata qui:<sup>69</sup>

$$\begin{pmatrix} M_J - \frac{1}{2} & \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} \\ \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} & -M_J - \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

l'equazione agli autovalori per questa matrice è data da:<sup>70</sup>

$$\begin{aligned}\left(M_J - \frac{1}{2} - x\right) \left(-M_J - \frac{1}{2} - x\right) - \left[\sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2}\right]^2 &= 0 \quad \rightarrow \\ -\left[M_J - \left(\frac{1}{2} + x\right)\right] \left[M_J + \left(\frac{1}{2} + x\right)\right] - \left[\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2\right] &= 0 \quad \rightarrow \\ M_J^2 - \left(\frac{1}{2} + x\right)^2 + \left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2 &= 0 \quad \rightarrow \\ \frac{1}{4} + x + x^2 - \left(L + \frac{1}{2}\right)^2 &= 0 \quad \rightarrow \\ x_{1,2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 - 4 \left[\frac{1}{4} - \left(L + \frac{1}{2}\right)^2\right]}}{2} = \frac{-1 \pm \sqrt{4 \left(L + \frac{1}{2}\right)^2}}{2}\end{aligned}$$

da cui:

$$x_{1,2} = \begin{cases} -\frac{1}{2} + L + \frac{1}{2} = L \\ -\frac{1}{2} + L - \frac{1}{2} = -(L + 1) \end{cases}$$

Dunque nell'autobase di questa matrice il termine di spin-orbita è diagonale e le correzioni sono date proprio da questi due autovalori. Si sa che l'interazione di spin-orbita non può dipendere dalla componente  $z$  del momento angolare e infatti queste correzioni sono indipendenti da  $M_J$ .

<sup>69</sup>Si badi bene che questa *non* è la base che si è utilizzata in precedenza (§1.9), in cui questo termine è diagonale.

<sup>70</sup>Si ricordi che denotata con  $\mathbf{A}$  una matrice, l'equazione agli autovalori è data da  $\det[\mathbf{A} - x\mathbb{I}] = 0$ .

Occorre ora confrontare questi risultati con quelli ottenuti a suo tempo studiando lo spin-orbita nella base  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J^2$ ,  $J_z$ , in cui è diagonale (§1.9). In quel caso si era ottenuta per la correzione l'espressione:

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

In questo caso lo spin vale  $S = 1/2$  e dunque il teorema di addizione dei momenti angolare dice che  $J = \pm 1/2$ . Allora per il segno  $+$  si ottiene la correzione:

$$\frac{K}{2} \left[ \left( L + \frac{1}{2} \right) \left( L + \frac{3}{2} \right) - L(L+1) - \frac{3}{4} \right] = \frac{K}{2} \left[ L^2 + \frac{1}{2}L + \frac{3}{4}L + \frac{3}{4} - L^2 - L - \frac{3}{4} \right] = \frac{K}{2}L$$

mentre per il segno  $-$  si ottiene:

$$\frac{K}{2} \left[ \left( L - \frac{1}{2} \right) \left( L + \frac{1}{2} \right) - L(L+1) - \frac{3}{4} \right] = \frac{K}{2} \left[ L^2 + \frac{1}{2}L - \frac{1}{2}L - \frac{1}{4} - L^2 - L - \frac{3}{4} \right] = -\frac{K}{2}(L+1)$$

riottenendo gli stessi risultati, come in effetti deve essere, indipendentemente dalla rappresentazione.

Si noti che la sottoshell è meno che semipiena, il multipletto è quindi normale perciò ordinato in energia per  $J$  crescenti. Ed infatti il livello corrispondente al  $J$  più basso ( $L - 1/2$ ) è il più basso in energia.

### Trattazione nel caso generale di campo magnetico qualunque

Avendo trattato separatamente i tre casi in cui l'interazione spin-orbita è maggiore dell'interazione col campo magnetico (effetto Zeeman anomalo), quello in cui l'interazione con il campo magnetico è maggiore dell'interazione spin-orbita (effetto Paschen-Back) ed il caso intermedio, si può adesso trattare compiutamente il caso generale, in cui il campo magnetico ha un'intensità qualunque. Inoltre si mostrerà come i due casi limite si riottengano a partire da questo caso generale.

Si consideri dunque complessivamente la perturbazione, ovvero la somma dei due termini di interazione di spin-orbita e di interazione col campo magnetico:

$$\begin{aligned} & \frac{K}{2} \begin{pmatrix} M_J - \frac{1}{2} & \sqrt{(L + \frac{1}{2})^2 - M_J^2} \\ \sqrt{(L + \frac{1}{2})^2 - M_J^2} & -M_J - \frac{1}{2} \end{pmatrix} + B\mu_B \begin{pmatrix} M_J + \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & M_J - \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \\ & = \begin{pmatrix} \frac{K}{2}(M_J - \frac{1}{2}) + B\mu_B(M_J + \frac{1}{2}) & \frac{K}{2}\sqrt{(L + \frac{1}{2})^2 - M_J^2} \\ \frac{K}{2}\sqrt{(L + \frac{1}{2})^2 - M_J^2} & -\frac{K}{2}(M_J + \frac{1}{2}) + B\mu_B(M_J - \frac{1}{2}) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Si deve ora applicare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri, di trovare dunque i due autovalori di questa matrice. L'equazione agli autovalori è data da:

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{K}{2} \left( M_J - \frac{1}{2} \right) + B\mu_B \left( M_J + \frac{1}{2} \right) - x \right] \times \\ & \times \left[ -\frac{K}{2} \left( M_J + \frac{1}{2} \right) + B\mu_B \left( M_J - \frac{1}{2} \right) - x \right] - \frac{K^2}{4} \left[ \left( L + \frac{1}{2} \right)^2 - M_J^2 \right] = 0 \end{aligned}$$

e sviluppando:

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{K^2}{4} \left( M_J^2 - \frac{1}{4} \right) + \frac{K}{2} B\mu_B \left( M_J - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{K}{2} \left( M_J - \frac{1}{2} \right) x - \right. \\ & \left. \frac{K}{2} B\mu_B \left( M_J + \frac{1}{2} \right)^2 + B^2 \mu_B^2 \left( M_J^2 - \frac{1}{4} \right) - B\mu_B \left( M_J + \frac{1}{2} \right) x + \right. \\ & \left. \frac{K}{2} \left( M_J - \frac{1}{2} \right) x - B\mu_B \left( M_J - \frac{1}{2} \right) x + x^2 \right] - \frac{K^2}{4} \left( L + \frac{1}{2} \right)^2 - M_J^2 = 0 \end{aligned}$$



e raggruppando e riordinando i termini:

$$x^2 + \left[ -\frac{K}{2} \left( M_J - \frac{1}{2} \right) - B\mu_B \left( M_J + \frac{1}{2} \right) + \frac{K}{2} \left( M_J + \frac{1}{2} \right) - B\mu_B \left( M_J - \frac{1}{2} \right) \right] x - \frac{K^2}{4} \left( M_J^2 - \frac{1}{4} \right) + \frac{K}{2} B\mu_B \left( M_J - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{K^2}{4} \left( L + \frac{1}{2} \right)^2 - M_J^2 = 0$$

ovvero, infine:

$$x^2 + \left[ -\left( \frac{K}{2} + B\mu_B \right) \left( M_J - \frac{1}{2} \right) + \left( \frac{K}{2} - B\mu_B \right) \left( M_J + \frac{1}{2} \right) \right] x - \frac{K^2}{4} \left( M_J^2 - \frac{1}{4} \right) + \frac{K}{2} B\mu_B \left( M_J - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{K^2}{4} \left( L + \frac{1}{2} \right)^2 - M_J^2 = 0$$

che ha le due soluzioni:

$$-\frac{K}{4} + B\mu_B M_J \pm \frac{1}{2} \sqrt{K^2 \left( L + \frac{1}{2} \right)^2 + B\mu_B M_J K + B^2 \mu_B^2}$$

le quali rappresentano pertanto le due correzioni. Si noti che  $L$  può variare, rimuovendo la degenerazione fra i livelli.

Si mostrerà ora che questo caso generale restituisce effettivamente i risultati dei due casi limite (effetto Zeeman anomalo e effetto Paschen-Back) se uno dei due termini della perturbazione è trascurabile.

Se il termine di interazione col campo magnetico è trascurabile rispetto allo spin-orbita, si dovrebbe ritrovare l'effetto Zeeman anomalo. Ed infatti, in questo caso si ha  $B\mu_B \ll K$  e quindi nell'espressione delle correzioni si può trascurare il terzo termine sotto la radice, usando l'espressione approssimata:

$$-\frac{K}{4} + B\mu_B M_J \pm \frac{1}{2} \sqrt{K^2 \left( L + \frac{1}{2} \right)^2 + B\mu_B M_J K}$$

dopodiché con un po' di algebra:<sup>71</sup>

$$-\frac{K}{4} + B\mu_B M_J \pm \frac{K}{2} \left( L + \frac{1}{2} \right) \sqrt{1 + \frac{B\mu_B M_J K}{K^2 \left( L + \frac{1}{2} \right)^2}}$$

Si può quindi sviluppare in serie di Taylor la radice rispetto a  $B\mu_B/K$ . Posto quindi  $\varepsilon \equiv B\mu_B/K$ , si ottiene:

$$\begin{aligned} \sqrt{1 + \frac{M_J}{\left( L + \frac{1}{2} \right)^2} \varepsilon} &\simeq \sqrt{1 + \frac{M_J}{\left( L + \frac{1}{2} \right)^2} \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} + \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{M_J}{\left( L + \frac{1}{2} \right)^2} \varepsilon \right)^{-1/2} \frac{M_J}{\left( L + \frac{1}{2} \right)^2} \Big|_{\varepsilon=0} = \\ &= 1 + \frac{M_J}{\left( L + \frac{1}{2} \right)^2} \varepsilon \end{aligned}$$

la correzione è data pertanto da:

$$\begin{aligned} \delta E &= -\frac{K}{4} + B\mu_B M_J \pm \frac{K}{2} \left( L + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 + \frac{B\mu_B M_J}{K \left( L + \frac{1}{2} \right)^2} \right] = \\ &= -\frac{K}{4} + B\mu_B M_J \pm \frac{K}{2} \left( L + \frac{1}{2} \right) \pm \frac{B\mu_B M_J}{2 \left( L + \frac{1}{2} \right)^2} \end{aligned}$$

<sup>71</sup>Si mette in evidenza nel radicando il primo termine, e poi lo si porta fuori della radice.

Si considerino quindi i due casi separatamente:

$$\begin{aligned}\delta E_+ &= -\frac{K}{4} + B\mu_B M_J + \frac{K}{2}L + \frac{K}{4} + \frac{B\mu_B M_J}{2L+1} \\ &= \frac{K}{2}L + B\mu_B M_J \left(1 + \frac{1}{2L+1}\right) = \frac{K}{2}L + B\mu_B M_J \left(\frac{2L+2}{2L+1}\right)\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\delta E_- &= -\frac{K}{4} + B\mu_B M_J - \frac{K}{2}L - \frac{K}{4} - \frac{B\mu_B M_J}{2L+1} \\ &= -\frac{K}{2}(L+1) + B\mu_B M_J \left(1 - \frac{1}{2L+1}\right) = -\frac{K}{2}L + B\mu_B M_J \left(\frac{2L}{2L+1}\right)\end{aligned}$$

si ricordi poi l'espressione della correzione per l'effetto Zeeman anomalo:

$$B\mu_B M_J \left(1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}\right)$$

calcolando allora il fattore di Landé per i due casi in questione, cioè per  $S = \pm 1/2$ , ovvero  $J = L \pm 1/2$ , si ha:

$$\begin{aligned}g_{1/2, L(L-1/2)} &= 1 + \frac{(L - \frac{1}{2})(L + \frac{1}{2}) - L(L+1) + \frac{3}{4}}{2(L - \frac{1}{2})(L + \frac{1}{2})} = \\ &= 1 + \frac{L^2 - \frac{1}{4} - L^2 - L + \frac{3}{4}}{(L - \frac{1}{2})(2L+1)} = 1 - \frac{L - \frac{1}{2}}{(L - \frac{1}{2})(2L+1)} = \\ &= 1 - \frac{1}{2L+1} = \frac{2L}{2L+1}\end{aligned}$$

la prima correzione risulta quindi proprio:

$$\delta E_- = B\mu_B M_J \frac{2L}{2L+1}$$

per  $J = L + 1/2$ , procedendo in maniera analoga, si ottiene lo stesso risultato:

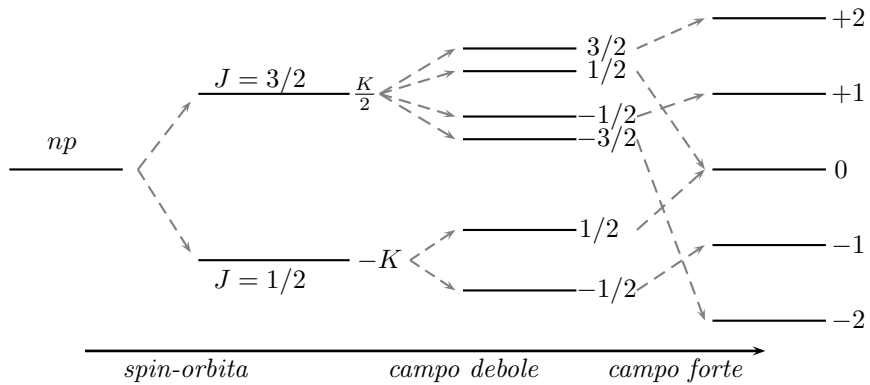
$$\delta E_+ = B\mu_B M_J \frac{2L+2}{2L+1}$$

Quindi, in entrambi i casi, nel limite in cui l'interazione con il campo magnetico è molto più piccola dell'interazione di spin-orbita è possibile considerare prima quest'ultima agente sugli stati corretti dalla sola interazione elettrostatica residua, e successivamente la considerare la perturbazione dovuta al campo magnetico, riottenendo i risultati dell'effetto Zeeman anomalo.

Si vedrà ora l'altro caso limite, cioè il caso in cui l'interazione col campo magnetico è molto maggiore di quella di spin-orbita, caso in cui si deve riottenere l'effetto Paschen-Back. Sebbene sia possibile fare uno sviluppo in serie come fatto nel caso precedente, i conti risultano qui più complessi. Si può nondimeno trattare questo caso limite escludendo brutalmente il termine di interazione di spin-orbita, che – si ricordi – se fatta agire prima corregge i livelli mantenendone la struttura. Dunque come unico termine perturbativo rimane quello di interazione col campo magnetico:

$$B\mu_B(L_Z + 2S_z)$$

Ecco riportato infine uno schema dei livelli in funzione dell'intensità del campo magnetico:



I numeri sulla destra dei livelli indicano le correzioni, in unità  $K$ , rispetto al livello  $np$  iniziale. In particolare per gli ultimi livelli, i numeri sulla destra sono i valori di  $M_L + 2M_S$ . Come accadeva in precedenza, lo stato centrale con correzione nulla è due volte degenerato. Gli stati ottenuti invece da un campo magnetico piccolo non sono degenerati, cioè un campo magnetico meno intenso riesce a rimuovere completamente la degenerazione (da cui il nome di effetto Zeeman “anomalo”). Si noti che quando si è studiato l’effetto Paschen-Back si sono considerati sia gli stati  $s$  che gli stati  $p$ , mentre ora si sono presi in considerazione solo stati  $p$ .

