

1 Atomi a molti elettroni

Iniziamo con il trascurare interazioni spin-orbita, spin-spin, masse finite del nucleo, effetti relativistici. La Hamiltoniana che consideriamo per un sistema di N elettroni (in unita' atomiche $m = 1$, $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$) e'

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

Nel caso di molti elettroni, il termine $\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ non puo' essere trattato perturbativamente, perche' puo' essere dello stesso ordine di grandezza del termine $\sum_{i=1}^N \frac{Z}{|\mathbf{r}_i|}$

Occorre dunque definire una strategia differente. Inoltre, bisogna ricordare che la funzione d'onda deve essere antisimmetrica per scambio di particelle (sia spaziali che spin).

L'idea storicamente vincente e' stata quella della approssimazione di campo centrale, in cui si definisce un potenziale a simmetria sferica $V(r)$ sentito in modo uguale da tutti gli elettroni che rinormalizza l'interazione con il nucleo, includendo un effetto medio dovuto alla presenza degli altri $N - 1$ elettroni. Per piccoli e grandi distanze

$$V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r} \quad r \rightarrow 0$$

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

Per un atomo neutro ($Z = N$) $V(r) \rightarrow -\frac{1}{r}$ per $r \rightarrow \infty$. Naturalmente, questo potenziale efficace $V(r)$ dipendera' dallo stato elettronico e dunque sara' diverso per lo stato fondamentale e per i vari livelli eccitati.

Utilizzando questo potenziale (che impareremo dopo a calcolare) possiamo scrivere l'Hamiltoniana (sommando e sottraendo $\sum_{i=1}^N V(|\mathbf{r}_i|)$)

$$H = \sum_i h_i + H_1 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V(|\mathbf{r}_i|) \right) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \left(V(|\mathbf{r}_i|) + \frac{Z}{|\mathbf{r}_i|} \right)$$

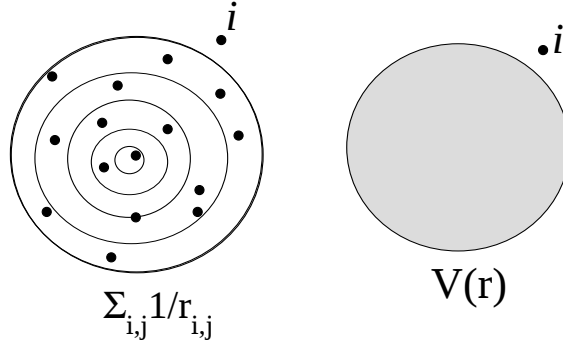
dove

$$h_i \equiv \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V(|\mathbf{r}_i|) \right)$$

e

$$H_1 = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \left(V(|\mathbf{r}_i|) + \frac{Z}{|\mathbf{r}_i|} \right)$$

e dove ora H_1 (che contiene la parte non sferica del potenziale) puo' essere pensata come una perturbazione. H_1 prende il nome di contributo di correlazione.



1.1 L' Hamiltoniana imperturbata

Concentriamoci per ora solo su $H = \sum_i h_i$. In questo limite, la Hamiltoniana e' somma di Hamiltoniane indipendenti identiche, e dunque la funzione d'onda sara' il prodotto di funzioni d'onda del singolo elettrone e l'energia sara' la somma delle energie.

Le autofunzioni di singola particella soddisferanno

$$h_i u_{lmn}(\mathbf{r}) = E_{nl} u_{lmn}(\mathbf{r})$$

e la funzione d'onda del sistema sara' scrivibile come

$$\psi_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = u_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1) u_{\alpha_2}(\mathbf{r}_2) \dots u_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N)$$

Infatti, poiche' il campo e' centrale, $u_{lmn}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega)$, e

$$\nabla^2 = \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}$$

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

e naturalmente l' energia del sistema sara' data da

$$E = \sum_{i=1}^N (E_{nl})_i$$

1.2 Determinante di Slater

Occorre ora trovare una maniera conveniente di antisimmetrizzare la funzione d'onda, in modo che essa descriva propriamente l'aspetto fermionico del sistema. Utilizzando le proprieta' dei determinanti, che cambiano segno per scambio di riga e/o colonna, scriviamo

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

La funzione d'onda e' dunque scritta come il determinante di una matrice che ha come colonne i diversi orbitali (n, l, m_l, m_s) e come righe l' indice della particella. Il termine $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ garantisce la normalizzazione. E' facile convincersi che per 2 particelle la funzione d'onda sara' data da 2 termini (ad-bc), per 3 particelle da 6 termini (3 minori 2x2), per 4 particelle da 24 termini (4 minori 3x3) etc. Una maniera equivalente di scrivere la funzione d'onda antisimmetrizzata e' data dalla scrittura

$$\psi(q_1, q_2 \dots q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_1^{N!} (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\gamma(q_N)$$

dove P indica una delle possibili $N!$ permutazioni delle N coordinate q . Ad esempio, per $N = 3$, P include

$$123, 213, 321, 132, 231, 312$$

e

$$\psi(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} (1 - P_{12} - P_{13} - P_{23} + P_{23}P_{12} + P_{23}P_{13}) u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) u_\gamma(q_3)$$

e la funzione d' onda e'

$$\begin{aligned} \psi(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} [& u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) u_\gamma(q_3) - u_\alpha(q_2) u_\beta(q_1) u_\gamma(q_3) - \\ & u_\alpha(q_3) u_\beta(q_2) u_\gamma(q_1) - u_\alpha(q_1) u_\beta(q_3) u_\gamma(q_2) + u_\alpha(q_2) u_\beta(q_3) u_\gamma(q_1) + u_\alpha(q_3) u_\beta(q_1) u_\gamma(q_2)] \end{aligned}$$

1.2.1 Un po' di esercizio

Per far esperienza, calcoliamo il valore medio di h_1 nel caso di $N = 3$. Poiche' $\psi(q_1, q_2, q_3)$ e' composta da 6 termini, il valore medio $\langle \psi(q_1, q_2, q_3) | h_1 | \psi(q_1, q_2, q_3) \rangle$ e' composto da 36 termini. L' operatore h_1 agisce solo sulla coordinata 1. L'azione di h_1 sui tre stati e'

$$h_1 u_\alpha(q_1) = E_\alpha u_\alpha(q_1)$$

$$h_1 u_\beta(q_1) = E_\beta u_\beta(q_1)$$

$$h_1 u_\gamma(q_1) = E_\gamma u_\gamma(q_1)$$

Dei 36 termini, solo 6 sono non nulli (quelli identici a destra e a sinistra). In due di questi l' elettrone 1 e' in u_α , in due e' in u_β ed in due e' in u_γ . Quindi il valore medio di h_1 e'

$$\langle h_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \frac{1}{\sqrt{3!}} (2E_\alpha + 2E_\beta + 2E_\gamma) = \frac{1}{3} (E_\alpha + E_\beta + E_\gamma)$$

L' energia del sistema imperturbata $H = h_1 + h_2 + h_3 = E_\alpha + E_\beta + E_\gamma$.

Se volessimo calcolare il valore medio di $1/r_{12}$ gli unici contributi con integrali non nullo sono quelli in cui l'elettrone 3 e' nello stesso stato. Restano solo 12 dei 36 termini. Per esempio, la prima permutazione (123) contribuirà solo con (123) e (213). La seconda (213) solo con (213) e (123) etc. Per ciascuna delle sei combinazioni, solo 2 contribuiscono per un totale di 12 termini, a due a due uguali (123-123 == 213-213)

Nello specifico avremo sei integrali di tipo Coulomb (a due a due uguali)

$$\begin{aligned} \langle \psi(q_1, q_2, q_3) | 1/r_{12} | \psi(q_1, q_2, q_3) \rangle = & \frac{1}{6} (\\ & \langle u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) | 1/r_{12} | u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \rangle + \\ & \langle u_\alpha(q_1) u_\gamma(q_2) | 1/r_{12} | u_\alpha(q_1) u_\gamma(q_2) \rangle + \\ & \langle u_\beta(q_1) u_\alpha(q_2) | 1/r_{12} | u_\beta(q_1) u_\alpha(q_2) \rangle + \\ & \langle u_\beta(q_1) u_\gamma(q_2) | 1/r_{12} | u_\beta(q_1) u_\gamma(q_2) \rangle + \\ & \langle u_\gamma(q_1) u_\alpha(q_2) | 1/r_{12} | u_\gamma(q_1) u_\alpha(q_2) \rangle + \\ & \langle u_\gamma(q_1) u_\beta(q_2) | 1/r_{12} | u_\gamma(q_1) u_\beta(q_2) \rangle \end{aligned}$$

e sei di tipo scambio (col segno $-$, poiche' c'e' una permutazioni di differenza), anche questi a due a due uguali

$$\begin{aligned} - & \langle u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) | 1/r_{12} | u_\alpha(q_2) u_\beta(q_1) \rangle - \\ & \langle u_\alpha(q_1) u_\gamma(q_2) | 1/r_{12} | u_\alpha(q_2) u_\gamma(q_1) \rangle - \\ & \langle u_\beta(q_1) u_\alpha(q_2) | 1/r_{12} | u_\beta(q_2) u_\alpha(q_1) \rangle - \\ & \langle u_\beta(q_1) u_\gamma(q_2) | 1/r_{12} | u_\beta(q_2) u_\gamma(q_1) \rangle - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle u_\gamma(q_1)u_\alpha(q_2)|1/r_{12}|u_\gamma(q_2)u_\alpha(q_1) \rangle - \\ & \langle u_\gamma(q_1)u_\beta(q_2)|1/r_{12}|u_\gamma(q_2)u_\beta(q_1) \rangle \end{aligned}$$

Unendo i contributi uguali (a due a due) e considerando il fattore $\frac{1}{3!}$ troviamo

$$\begin{aligned} & \langle \frac{1}{r_{12}} \rangle = \\ & \frac{1}{3} \left(\sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{(\lambda > \mu)} \langle u_\lambda(q_1)u_\mu(q_2)|\frac{1}{r_{12}}|u_\lambda(q_1)u_\mu(q_2) \rangle - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{(\lambda > \mu)} \langle u_\lambda(q_1)u_\mu(q_2)|\frac{1}{r_{12}}|u_\lambda(q_2)u_\mu(q_1) \rangle \right) \end{aligned}$$

Se volessimo calcolare $\langle \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \rangle$, troviamo 3 volte il risultato precedente e dunque

$$\begin{aligned} & \langle \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \rangle = \\ & \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{(\lambda > \mu)} \langle u_\lambda(q_1)u_\mu(q_2)|\frac{1}{r_{12}}|u_\lambda(q_1)u_\mu(q_2) \rangle - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{(\lambda > \mu)} \langle u_\lambda(q_1)u_\mu(q_2)|\frac{1}{r_{12}}|u_\lambda(q_2)u_\mu(q_1) \rangle \end{aligned}$$

Notate che la sommatoria $\sum_{\lambda} \sum_{\mu(\lambda > \mu)}$ contiene, per il caso di 3 particelle, solo 3 termini.

1.3 Proprieta' del campo centrale

Poiche' il potenziale efficace contenuto in H_c e' radiale, il sistema e' isotropo e dunque si conserva il momento angolare totale. Non essendoci interazioni di spin, si conserva anche il momento totale di spin. Si puo' mostrare dunque che

$$[H_c, \mathbf{L}] = 0 \quad \mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i$$

e che

$$[H_c, \mathbf{S}] = 0 \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i$$

Il determinante di Slater e' espresso in termini di orbitali che sono autofunzioni di L_z e S_z , ma non necessariamente di L^2 e S^2 . In questi casi e' necessario costruire combinazioni lineari di determinanti di Slater che siano autofunzioni di L^2 e S^2 .

2 Il ground state degli atomi

Sulla base di quanto discusso fin ad ora, possiamo scrivere la funzione d'onda dello stato fondamentale per atomi con diverso numero di elettroni. Lo stato fondamentale sara' dato dal riempimento progressivo degli orbitali u_α , soluzione della equazione $h_i u_\alpha = E_\alpha u_\alpha$. Sebbene il problema vada risolto caso per caso per trovare $V(r)$, possiamo qualitativamente gia' esaminare i possibili stati, sulla base della degenerazioni in m_l e m_s e sulla base del fatto che in buona approssimazione E_{nl} cresce al crescere della somma $n + l$ (anche se questa regola non e' soddisfatta da tutti gli atomi), determinando una inversione, la prima arrivando al livello 4,0. Questo effetto e' dovuto ancora una volta al fatto che elettroni con basso l sono tendenzialmente piu' vicini al nucleo e dunque sentono una carica netta sferica maggiore. Per esempio, il livello 4,0, in cui l'elettrone avendo $l = 0$ e' vicino al nucleo, e dunque e' meno schermato e dunque ha una energia piu' bassa, tanto piu' bassa da diventare popolato prima del 3,2

La seguente tabella mostra i possibili stati, la notazione spettroscopica e il numero massimo di elettroni nella shell.

Table 7.1 The ordering of the individual energy levels E_{nl} . The energy increases from bottom to top, the brackets enclosing levels which have so nearly the same energy that their order can vary from one atom to another. Also given is the spectroscopic notation for the subshell (nl) and the maximum number $2(2l + 1)$ of the electrons allowed in a subshell

<i>Quantum numbers</i> n, l	<i>Spectroscopic notation for subshell</i> (nl)	<i>Maximum number of electrons allowed in the subshell</i> $= 2(2l + 1)$
[6,2	[6d	10
5,3	5f	14
[7,0	[7s	2
6,1	6p	6
[5,2	[5d	10
4,3	4f	14
[6,0	[6s	2
5,1	5p	6
[4,2	[4d	10
5,0	5s	2
4,1	4p	6
[3,2	[3d	10
4,0	4s	2
3,1	3p	6
3,0	3s	2
2,1	2p	6
2,0	2s	2
1,0	1s	2

La notazione che usa e' n indica la shell, l indica la sub-shell. Elettroni appartenenti

alla stessa sub-shell (cioe' stessi n e l). Una shell chiusa richiede $2n^2$ elettroni, una sub-shell chiusa o completa $2(2l + 1)$.

2.1 Degenerazione dello stato fondamentale

Poiche' l' energia e' solo funzione di n e l , ci si potrebbe aspettare che la degenerazione fosse pari al numero di elettroni nella sub-shell incompleta, moltiplicato per $2(2l+1)$ per tenere conto della degenerazione rispetto a m_l e m_s . Ma per il principio di Pauli elimina tutte le configurazioni con gli stessi indici. Dunque il numero di stati d_i per un sistema con ν_i elettroni nella subshell l (che ha $\delta_i = 2(2l + 1)$ stati e' calcolabile come

$$d_i = \frac{(\delta_i)(\delta_i - 1) \dots (\delta_i - \nu_i)}{\nu_i!}$$

in cui il numeratore esprime il fatto che il primo elettrone puo' essere messo in δ_i stati, il secondo in $\delta_i - 1$ etc. ed il denominatore normalizza per la indistinguibilita' delle particelle. Semplificando

$$d_i = \frac{\delta_i!}{\nu_i!(\delta_i - \nu_i)!}$$

2.1.1 Esempio: il carbonio

Il carbonio ha sei elettroni, $1s^2, 2s^2, 2p^2$. $l = 1$ e dunque $\delta = 2(2l+1) = 6$. La degenerazione e' dunque

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

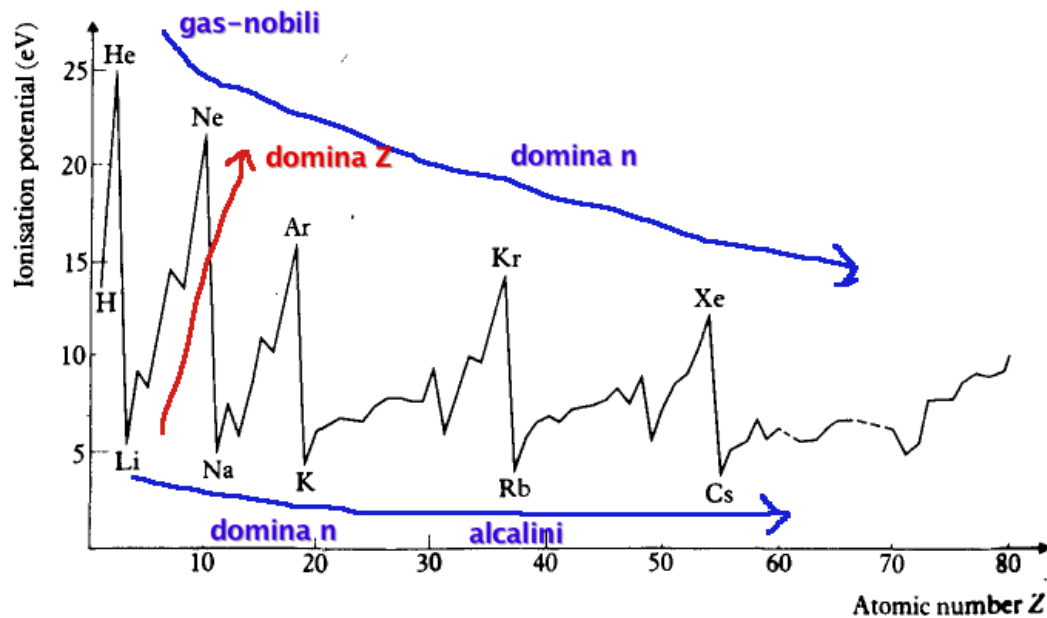
3 Potenziale di ionizzazione

Il potenziale di ionizzazione (l'energia minima richiesta per estrarre un elettrone da un atomo nello stato fondamentale) riflette la struttura a shell. Shell complete sono molto stabili e il costo di estrarre un elettrone e' alto. Tra gli atomi con shell complete (gas nobili), e' piu' costoso estrarre un elettrone quanto piu' piccolo e' n (He > Argon > Krypton > Xenon), visto che piu' piccolo e' n piu' vicino al nucleo e' l'elettrone da estrarre. Questo contributo e' dominante rispetto al fatto che la carica nucleare cresca con Z , cosi' come le repulsioni tra elettroni.

La stessa dipendenza si osserva per atomi affini, per esempio atomi alcalini con un solo elettrone nella shell esterna (Li > Na > K > Rb > Cs). Sebbene la dipendenza da n non sia molto pronunciata, il potenziale di ionizzazione leggermente diminuisce dal Li al Cs. Anche qui, si spiega con la maggiore lontananza dal nucleo.

All' interno di una shell, diventa sempre piu' costoso estrarre elettroni, man mano che si completa la shell. Si puo' interpretare questo trend pensando che elettroni nella stessa

sub-shell hanno le stesse funzioni d'onda radiali e quindi non c'è significativo aumento dello screening, mentre c'è un aumento progressivo della carica nucleare Z .



7.1 The ionisation potential as a function of the atomic number Z . The maxima occur at $Z = 2$ (He), $Z = 10$ (Ne), $Z = 18$ (Ar), $Z = 36$ (Kr), $Z = 54$ (Xe) and (not shown) $Z = 86$ (Rn).

3.1 La tavola periodica - Mendeleev (1869!)

Table 7.3 The periodic table of the elements

[illegible]

4 Hartree-Fock

Il metodo Hartree-Fock e' un metodo variazionale in cui la funzione di prova e' un determinante di Slater (in modo da includere il principio di Pauli) e nel quale si determinano in modo autoconsistente gli orbitali e, di conseguenza, il potenziale centrale $V(r)$.

L' Hamiltoniana e'

$$H = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

dove gli indici 1 e 2 indicano la dipendenza dal numero di particelle.

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$$

con

$$\hat{h}_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i}$$

e

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Scegliamo come funzione di prova un determinante di Slater

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

in cui α rappresenta (n, l, m_l, m_s) . Gli orbitali u sono ortonormali, cioe' soddisfano

$$\langle u_\lambda u_\mu \rangle = \int dq u_\lambda^*(q) u_\mu(q) = \delta_{\lambda\mu}$$

Per comodita' scriviamo il determinante come

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_1^{N!} (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\gamma(q_N) \equiv \sqrt{N!} \mathcal{A} \Phi_H$$

dove la funzione d'onda di Hartree e'

$$\Phi_H(q_1, q_2, \dots, q_N) = u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\gamma(q_N)$$

e abbiamo definito un operatore di Antisimmetrizzazione

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_1^{N!} (-1)^P P$$

L' operatore $\mathcal{A}$ applicato a Φ_H genera le $N!$ permutazioni della medesima funzione, ciascuna moltiplicata per $\frac{1}{N!}$. Se ora applichiamo di nuovo $\mathcal{A}$, la prima permutazione verra' ricreata $N!$ volte. La sua "ampiezza" risultante sara' dunque $\frac{1}{N!} * \frac{1}{N!} * N!$ e dunque la stessa di prima. Questo vale per ciascuna delle $N!$ permutazioni distinte e dunque $\mathcal{A}$ e' un operatore di proiezione (hermitiano)

$$\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$$

Poiche' sia $\hat{H}_1$ che $\hat{H}_2$ sono invarianti per scambio di particelle,

$$[\hat{H}_1, \mathcal{A}] = [\hat{H}_2, \mathcal{A}] = 0$$

4.1 Calcolo della energia media

Possiamo ora iniziare col calcolare il valore medio dell'energia per la funzione di prova $E[\Phi]$

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H}_1 | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H}_2 | \Phi \rangle$$

Iniziamo con $\hat{H}_1$. Sfruttando il fatto che $H_1 A | \Psi \rangle = A H_1 | \Psi \rangle$ o scrivendo i corrispondenti ket $\langle A \Psi | H_1 = \langle \Psi | A H_1 = \langle \Psi | H_1 A$

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{H}_1 | \Phi \rangle &= \langle \sqrt{N!} \mathcal{A} \Phi_H | \hat{H}_1 \sqrt{N!} \mathcal{A} \Phi_H \rangle = N! \langle \mathcal{A} \Phi_H | \hat{H}_1 \mathcal{A} \Phi_H \rangle = N! \langle \Phi_H | \hat{H}_1 \mathcal{A} \mathcal{A} \Phi_H \rangle \\ &= N! \langle \Phi_H | \hat{H}_1 \mathcal{A} \Phi_H \rangle = \sum_i N! \langle \Phi_H | h_i \mathcal{A} \Phi_H \rangle = N! \frac{1}{N!} \sum_{\mu} I_{\mu} \end{aligned}$$

dove ho definito

$$I_{\mu} = \langle u_{\mu}(q_1) | \hat{h}(1) | u_{\mu}(q_1) \rangle$$

Il motivo per cui si trova questo risultato e' che $\hat{H}_1$ e' la somma di hamiltoniane identiche e che $\mathcal{A}$ (a parte il fattore $1/N!$) genera tutte le permutazioni. Ma solo la permutazione identita' sara' tale da garantire che gli $N - 1$ orbitali rimanenti siano gli stessi di $|\Phi_H\rangle$. Quindi, per ciascun $\hat{h}_i$ c'e' un solo contributo. In altre parole $h_i \mathcal{A} = h_i / N!$ (dove $1/N!$ viene dalla definizione di $\mathcal{A}$).

Esaminiamo il secondo termine

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{H}_2 | \Phi \rangle &= \langle \sqrt{N!} \mathcal{A} \Phi_H | \hat{H}_2 \sqrt{N!} \mathcal{A} \Phi_H \rangle = N! \langle \mathcal{A} \Phi_H | \hat{H}_2 \mathcal{A} \Phi_H \rangle = N! \langle \Phi_H | \hat{H}_2 \mathcal{A} \mathcal{A} \Phi_H \rangle \\ &= N! \langle \Phi_H | \hat{H}_2 \mathcal{A} \Phi_H \rangle = \end{aligned}$$

Questa volta, di tutte le permutazioni in $\mathcal{A}$, solo quelle che lasciano $N - 2$ orbitali immutati sono diverse da zero. Quindi,

$$h_{ij}\mathcal{A} = h_{ij}\frac{1}{N!}(1 - P_{i,j})$$

(il segno meno viene dalla antisimmetria per scambio di due particelle) per cui

$$\langle \Phi | \hat{H}_2 | \Phi \rangle = \sum_{i < j} \langle \Phi_H | h_{ij}(1 - P_{i,j}) \Phi_H \rangle = \sum_{i < j} (\langle \Phi_H | h_{ij} | \Phi_H \rangle - \langle \Phi_H | h_{ij} P_{i,j} | \Phi_H \rangle)$$

dove la somma si estende su $N(N-1)/2$ coppie. Possiamo passare ad una somma indicizzata sugli orbitali ottenendo

$$\langle \Phi | \hat{H}_2 | \Phi \rangle = \sum_{\text{coppie } \lambda, \mu} \left(\langle u_\mu(q_1) u_\lambda(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_\mu(q_1) u_\lambda(q_2) \rangle - \langle u_\mu(q_1) u_\lambda(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_\mu(q_2) u_\lambda(q_1) \rangle \right)$$

e poichè quando $\lambda = \mu$ i due termini sono uguali, e dunque il contributo è nullo, possiamo anche scrivere

$$\langle \Phi | \hat{H}_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \left(\langle u_\mu(q_1) u_\lambda(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_\mu(q_1) u_\lambda(q_2) \rangle - \langle u_\mu(q_1) u_\lambda(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_\mu(q_2) u_\lambda(q_1) \rangle \right)$$

e definendo un termine diretto

$$J_{\lambda\mu} = \langle u_\mu(q_1) u_\lambda(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_\mu(q_1) u_\lambda(q_2) \rangle$$

e uno di scambio

$$K_{\lambda\mu} = \langle u_\mu(q_1) u_\lambda(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_\mu(q_2) u_\lambda(q_1) \rangle$$

$$\langle \Phi | \hat{H}_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu})$$

ed infine

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

4.2 Calcolo variazionale

Assumendo che gli orbitali sono ortogonali tra loro, occorre ora minimizzare $E[\Phi]$ rispetto a variazioni degli orbitali. Occorre quindi risolvere l'equazione

$$\delta E - \sum_{\gamma} E_{\gamma} \delta \langle u_{\gamma} | u_{\gamma} \rangle = 0$$

dove E_{γ} agisce come moltiplicatore di Lagrange.

$$\delta \left[\sum_{\gamma} I_{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \sum_{\mu} (J_{\gamma\mu} - K_{\gamma\mu}) \right] - \sum_{\gamma} E_{\gamma} \delta \langle u_{\gamma} | u_{\gamma} \rangle$$

Calcoliamo ora la variazione dell' energia per un generico orbitale λ ed isoliamo la variazione in δu_λ nel bra prima e nel ket dopo. Per quel che riguarda $\hat{H}_2$, le somme sono su tutte le coppie di γ e μ . Di queste, quelle che contengono l' orbitale λ sono $\sum_\mu (K_{\lambda,\mu} - J_{\lambda,\mu})$ (possiamo includere $\mu = \lambda$ tanto nella somma tanto verra' cancellato dal termine equivalente di scambio). Nel termine H_1 contribuirà solo invece solo I_λ

$$\begin{aligned}
& \langle \delta u_\lambda(q_1) | h_1 | u_\lambda(q_1) \rangle + \sum_\mu \langle \delta u_\lambda(q_1) u_\mu(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_\lambda(q_1) u_\mu(q_2) \rangle - \\
& \sum_\mu \langle \delta u_\lambda(q_1) u_\mu(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_\lambda(q_2) u_\mu(q_1) \rangle - E_\lambda \langle \delta u_\lambda(q_1) | u_\lambda(q_1) \rangle \\
& \langle u_\lambda(q_1) | h_1 | \delta u_\lambda(q_1) \rangle + \sum_\mu \langle u_\lambda(q_1) u_\mu(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | \delta u_\lambda(q_1) u_\mu(q_2) \rangle - \\
& \sum_\mu \langle u_\lambda(q_1) u_\mu(q_2) | \frac{1}{r_{12}} | \delta u_\lambda(q_2) u_\mu(q_1) \rangle - E_\lambda \langle u_\lambda(q_1) | \delta u_\lambda(q_1) \rangle = 0
\end{aligned}$$

Mettendo in evidenza δu_λ^* e δu_λ abbiamo

$$\begin{aligned}
& \int dq_1 \delta u_\lambda^*(q_1) \left[h_1 u_\lambda(q_1) + \sum_\mu \int dq_2 u_\mu^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} u_\lambda(q_1) u_\mu(q_2) - \int dq_2 \sum_\mu u_\mu^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} u_\mu(q_1) u_\lambda(q_2) - E_\lambda u_\lambda(q_1) \right] + \\
& \int dq_1 \left[u_\lambda^*(q_1) h_1 + \sum_\mu \int dq_2 u_\lambda^*(q_1) u_\mu^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} u_\mu(q_2) + \sum_\mu \int dq_2 u_\lambda^*(q_1) u_\mu^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} u_\mu(q_1) - E_\lambda u_\lambda^*(q_1) \right] \delta u_\lambda(q_1) = 0
\end{aligned}$$

Ciascuna della quantita' dentro parentesi quadra deve essere nulla, essendo δu_λ una variazione arbitraria. Dunque, la condizione di minimo diviene, per ognuno degli N orbitali

$$\boxed{h_1 u_\lambda(q_1) + \sum_\mu \left[\int dq_2 u_\mu^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} u_\mu(q_2) \right] u_\lambda(q_1) - \sum_\mu \left[\int dq_2 u_\mu^*(q_2) \frac{1}{r_{12}} u_\lambda(q_2) \right] u_\mu(q_1) - E_\lambda u_\lambda(q_1) = 0}$$

o nella sua equivalente forma spaziale

$$\boxed{\left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} \right] u_\lambda(\mathbf{r}_1) + \sum_\mu \left[\int d\mathbf{r}_2 u_\mu^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_\mu(\mathbf{r}_2) \right] u_\lambda(\mathbf{r}_1) - \sum_\mu \delta_{m_s^\mu, m_s^\lambda} \left[\int d\mathbf{r}_2 u_\mu^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_\lambda(\mathbf{r}_2) \right] u_\mu(\mathbf{r}_1) - E_\lambda u_\lambda(\mathbf{r}_1) = 0}$$

4.3 Potenziale efficace di HF

Tornando alle equazioni, possiamo definire un potenziale diretto

$$V_{\mu}^{diretto}(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 u_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\mu}(\mathbf{r}_2)$$

e attraverso un potenziale non locale un potenziale di scambio la cui azione su u_{λ} e'

$$V_{\mu}^{scambio}(\mathbf{r}_1) u_{\lambda}(\mathbf{r}_1) = \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\lambda}(\mathbf{r}_2) \right] u_{\mu}(\mathbf{r}_1)$$

Sommando su tutti gli orbitali si definiscono un potenziale diretto ed uno di scambio globali

$$V^{diretto}(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mu} V_{\mu}^{diretto}(\mathbf{r}_1)$$

e

$$V^{scambio}(\mathbf{r}_1) u_{\lambda}(\mathbf{r}_1) = \sum_{\mu} \delta_{m_s \lambda m_s \mu} V_{\mu}^{scambio}(\mathbf{r}_1) u_{\mu}(\mathbf{r}_1)$$

Si definisce infine un potenziale di HF come

$$\mathcal{V} = -\frac{Z}{r_i} + V^{diretto}(\mathbf{r}_1) - V^{scambio}(\mathbf{r}_1)$$

rispetto al quale le equazioni di HF assumono un aspetto apparentemente (c'e' la non-localita' e la dipendenza di $\mathcal{V}$ dagli orbitali) semplice

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + \mathcal{V}(q_i) \right) u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i)$$

4.4 Significato di E_{λ} (noto come teorema di Koopmans)

Moltiplicando a sinistra per $u_{\lambda}(\mathbf{r}_1)$ ed integrando su $d\mathbf{r}_1$ l'equazione di HF, troviamo

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

Se sommiamo su tutti i λ

$$\sum_{\lambda} E_{\lambda} = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \sum_{\mu, \lambda} J_{\lambda\mu} - \sum_{\mu, \lambda} K_{\lambda\mu} = E[\Phi_{HF}] + \frac{1}{2} \left[\sum_{\mu, \lambda} J_{\lambda\mu} - \sum_{\mu, \lambda} K_{\lambda\mu} \right]$$

quindi la somma di E_λ NON e' l'energia del sistema. Pero' la differenza tra un sistema con N elettroni ed un sistema con $N - 1$ elettroni (con orbitali congelati, cioe' che non cambiano eliminando un elettrone) e' (eliminando l'orbitale ν)

$$E[\Phi_{HF}]_N - E[\Phi_{HF}]_{N-1} = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}) - \left(\sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu}^{\nu} (J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}) \right) =$$

$$I_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (J_{\lambda\nu} - K_{\lambda\nu}) + \frac{1}{2} \sum_{\mu} (J_{\nu\mu} - K_{\nu\mu}) = E_{\nu}$$

Quindi (con il caveat degli orbitali ghiacciati) E_{ν} puo' essere considerata come l'energia di ionizzazione.

4.5 Altre proprieta' delle soluzioni HF

- Gli orbitali sono ortogonali $\langle u_{\lambda} | u_{\lambda'} \rangle = \delta_{\lambda, \lambda'}$. Si dimostra partendo dalle equazioni HF per u_{λ} e $u_{\lambda'}$ e effettuandone il prodotto scalare per rispettivamente u'_{λ} e $u'_{\lambda'}$. Per l' hermitianita' della hamiltoniana, questo determina, sottraendo le due equazioni membro a membro

$$(E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \langle u_{\lambda} | u_{\lambda'} \rangle = 0$$

4.6 Altre proprieta' delle soluzioni HF: potenziale sferico per sub-shell completa

Calcoliamo $V^{diretto}$ e $V^{scambio}$ per una sub-shell completa.

$$V_{n,l}^{diretto}(\mathbf{r}_1) = \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \sum_{m=-l}^l V_{nlm}^{diretto}(\mathbf{r}_1) = 2 \sum_{m=-l}^l \int d\mathbf{r}_2 u_{nlmm_s}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{nlmm_s}(\mathbf{r}_2) =$$

$$2 \sum_{m=-l}^l \int d\mathbf{r}_2 R_{nl}^*(\mathbf{r}_2) Y_{lm}^*(\Omega_2) \frac{1}{r_{12}} R_{nl}(\mathbf{r}_2) Y_{lm}(\Omega_2) = 2 \int d\mathbf{r}_2 R_{nl}^*(\mathbf{r}_2) R_{nl}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2)$$

Per il teorema dell' addizione delle armoniche sferiche

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2) = \frac{2l+1}{4\pi}$$

Quindi, prima ancora di integrare su Ω_2 impariamo che l'unica dipendenza da Ω_2 e' in $\frac{1}{r_{12}}$. Dunque

$$V_{n,l}^{diretto}(\mathbf{r}_1) = 2 \frac{2l+1}{4\pi} \int d\mathbf{r}_2 R_{nl}^*(\mathbf{r}_2) R_{nl}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}}$$

Ricordiamo ora che l'inverso della distanza relativa si puo' scrivere come

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

dove $r_{<} (r_{>})$ e' il piu' piccolo (grande) tra il modulo di $\mathbf{r}_1$ e di $\mathbf{r}_2$

L'integrazione su Ω_2 ci fa capire che solo $l = 0, m = 0$ interviene nella espressione di $1/r_{ij}$. Dunque

$$V_{n,l}^{diretto}(\mathbf{r}_1) = 2 \frac{2l+1}{4\pi} \int d\mathbf{r}_2 R_{nl}^*(\mathbf{r}_2) R_{nl}(\mathbf{r}_2) 4\pi \frac{1}{r_{>}} Y_{00}^*(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_2) = 2(2l+1) \int r_2^2 dr_2 R_{nl}^*(\mathbf{r}_2) R_{nl}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{>}}$$

che non ha alcuna residua dipendenza dall' angolo.

Per il potenziale di scambio

$$V^{scambio}(\mathbf{r}_1) u_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}_1) = \sum_{m'=-l}^l \sum_{m_s'=-1/2}^{1/2} \delta_{m_s m_s'} \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{nlm' m_s'}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}_2) \right] u_{nlm' m_s'}(\mathbf{r}_1)$$

sommando sugli stati di spin

$$\begin{aligned} V^{scambio}(\mathbf{r}_1) u_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}_1) &= \sum_{m'=-l}^l \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{nlm' m_s}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}_2) \right] u_{nlm' m_s}(\mathbf{r}_1) = \\ &V^{scambio}(\mathbf{r}_1) Y_{lm}(\Omega_1) R_{nl}(\mathbf{r}_1) = \\ &\sum_{m'=-l}^l \left[\int d\mathbf{r}_2 Y_{lm'}(\Omega_2)^* R_{nl}(\mathbf{r}_2) \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^l \frac{4\pi}{2l''+1} \frac{(r_{<})^{l''}}{(r_{>})^{l''+1}} Y_{l''m''}(\Omega_1) Y_{l''m''}^*(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2) R_{nl}(\mathbf{r}_2) \right] Y_{lm'}(\Omega_1) R_{nl}(\mathbf{r}_1) = \\ &\sum_{m'=-l}^l \left[\int d\mathbf{r}_2 R_{nl}(\mathbf{r}_2) R_{nl}(\mathbf{r}_2) \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^l \frac{4\pi}{2l''+1} Y_{l''m''}(\Omega_1) \frac{(r_{<})^{l''}}{(r_{>})^{l''+1}} d\Omega_2 Y_{lm'}(\Omega_2)^* Y_{l''m''}^*(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2) \right] Y_{lm'}(\Omega_1) R_{nl}(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

Focalizziamoci sulla parte angolare

$$A \equiv \sum_{m'=-l}^l \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^l \frac{4\pi}{2l''+1} \left[\int d\Omega_2 Y_{lm'}^*(\Omega_2) Y_{l''m''}^*(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2) \right] [Y_{l''m''}(\Omega_1) Y_{lm'}(\Omega_1)] \frac{(r_{<})^{l''}}{(r_{>})^{l''+1}}$$

Ricordandosi che $Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l,-m}$, l' integrale su $d\Omega_2$ diviene

$$B = \int d\Omega_2 Y_{lm'}^*(\Omega_2) Y_{l''m''}^*(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2) =$$

$$\int d\Omega_2 Y_{lm'}^*(\Omega_2) Y_{l''m''}^*(\Omega_2) (-1)^m Y_{l,-m}^*(\Omega_2) =$$

$$(-1)^m \left[\int d\Omega_2 Y_{lm'}(\Omega_2) Y_{l''m''}(\Omega_2) Y_{l,-m}(\Omega_2) \right]^*$$

ed utilizzando la regola per l'integrale del prodotto di 3 armoniche sferiche

$$\int d\Omega Y_{l_1 m_1}(\Omega) Y_{l_2 m_2}(\Omega) Y_{l_3 m_3}(\Omega) = (-1)^{m_3} \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)} \right]^{1/2} \langle l_1 l_2 00 | l_3 0 \rangle \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l_3 -m_3 \rangle$$

$$B = (-1)^m (-1)^{-m} \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2l+1)} \right]^{1/2} \langle l'' 00 | l 0 \rangle \langle l'' m' m'' | l m \rangle =$$

$$\left[\frac{(2l'+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \langle l'' 00 | l 0 \rangle \langle l'' m' m'' | l m \rangle$$

Il termine in Ω_1

$$C \equiv [Y_{l''m''}(\Omega_1) Y_{lm'}(\Omega_1)] =$$

$$\sum_{l_4=|l''-l|}^{l''+l} \sum_{m_4=-l_4}^{l_4} \left[\frac{(2l''+1)(2l+1)}{4\pi(2l_4+1)} \right]^{1/2} \langle l'' l 00 | l_4 0 \rangle \langle l'' l m'' m' | l_4 m_4 \rangle Y_{l_4 m_4}(\Omega_1)$$

ora, guardando al prodotto $B * C$, vediamo che c'è un termine

$$\sum_{m'=-l'}^{l'} \sum_{m''=-l''}^{l''} \langle l'' m' m'' | l m \rangle \langle l'' l m'' m' | l_4 m_4 \rangle = \delta_{m,m_4} \delta_{l,l_4}$$

quindi il termine C di fatto contiene solo $l = l_4$ e $m = m_4$, cioè

$$C = \left[\frac{(2l''+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \langle l'' l 00 | l 0 \rangle \langle l'' l m'' m' | l m \rangle Y_{lm}(\Omega_1)$$

La parte angolare dunque si semplifica in

$$A \equiv \sum_{l''=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l''+1} \left[\frac{(2l'+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \langle l'' 00 | l 0 \rangle \left[\frac{(2l''+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \langle l'' l 00 | l 0 \rangle Y_{lm}(\Omega_1)$$

Gia' qui si vede che l'operatore $V^{scambio}$ su una sub-shell chiusa restituisce una funzione angolare identica a quella su cui agisce. Dunque e' un operatore radiale.

4.7 Lo stato fondamentale dell' elio, $1s^2$

Iniziamo con scrivere il determinante di Slater per un sistema a 2 elettroni, scegliendo come orbitali delle funzioni radiali da determinare. Indichiamo i 2 orbitali con i nomi $u_{1s\uparrow}, u_{1s\downarrow}$ fissando dunque la parte angolare e di spin.

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{1s\uparrow}(q_1) & u_{1s\downarrow}(q_1) \\ u_{1s\uparrow}(q_2) & u_{1s\downarrow}(q_2) \end{vmatrix}$$

Dobbiamo risolvere le equazioni

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + \mathcal{V}(q_i) \right) u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i)$$

Per l'orbitale $1s \uparrow$

$$\left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{2}{r_1} \right] u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) + \boxed{\sum_{\mu} \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\mu}(\mathbf{r}_2) \right]} u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) - \boxed{\sum_{\mu} \delta_{m_s^{\mu}, \uparrow} \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_2) \right]} u_{\mu}(\mathbf{r}_1) = E_{1s} u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1)$$

dove sono stati chiusi in un rettangolo il potenziale diretto e quello di scambio. Poiche' la parte radiale dei due orbitali e' identica, il termine diretto da 2 integrali uguali, mentre il termine di scambio da solo un integrale, quello con $\lambda = \mu = 1s \uparrow$. L' altro contributo e' nullo per via di ortogonalita' dello spin. Il termine di scambio annulla uno dei due termini diretti, dando come risultato finale

$$\left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{2}{r_1} \right] u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) + \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{1s\uparrow}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_2) \right] u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) = E_{1s} u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1)$$

Per l'orbitale $1s$, l' armonica sferica e' $Y_{0,0}$ e dunque $\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{r_{>}}$. L'integrale rimanente e' solo radiale (va via anche lo spin) ed indicando con $u(r)$ la parte radiale della funzione — cioe' $u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}) = u(r)Y_{0,0}(\theta, \phi)\xi(\uparrow)$ —

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{2}{r} + \int 4\pi r_2^2 dr_2 u^*(r_2) \frac{1}{r_{>}} u(r_2) \right] u(r) = E_{1s} u(r)$$

che fa capire quale sia il potenziale efficace (autoconsistente) che controlla la forma dell' orbitale.

La soluzione numerica della precedente equazione puo' essere ben rappresentata dalla seguente approssimazione

$$u(r) = \frac{1}{4\pi} (2.60505e^{-1.41r} + 2.08144e^{-2.61r})$$

e predice una energia per lo stato fondamentale $2E_{1s} = -2.86167$ a.u. (rispetto al valore esatto -2.904).

Se avessimo effettuato lo stesso calcolo per lo ione H^- , avremmo trovato le stesse equazioni ma con $-\frac{1}{r}$ invece che $-\frac{2}{r}$. In questo caso l'energia dello stato fondamentale trovata sarebbe -0.514 a.u., predicendo correttamente l'esistenza di uno stato legato (lo stato dissociato $H + e^-$ ha energia -0.5 a.u.).

4.8 Lo stato eccitato di tripletto dell'elio $1s2s$

Nello stato di tripletto abbiamo 3 diversi stati, con $M_S = 1, 0, -1$. Lo stato $M_S = 1$ e' descritto dal determinante di Slater

$$\psi(M_S = 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{1s\uparrow}(q_1) & u_{2s\uparrow}(q_1) \\ u_{1s\uparrow}(q_2) & u_{2s\uparrow}(q_2) \end{vmatrix}$$

Se ora applichiamo S_- ci accorgiamo che servono due determinanti di Slater, uno generato da S_{1-} e l'altro generato da S_{2-} .

$$\psi(M_S = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{1s\downarrow}(q_1) & u_{2s\uparrow}(q_1) \\ u_{1s\downarrow}(q_2) & u_{2s\uparrow}(q_2) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{1s\uparrow}(q_1) & u_{2s\downarrow}(q_1) \\ u_{1s\uparrow}(q_2) & u_{2s\downarrow}(q_2) \end{vmatrix} \right\}$$

Il terzo stato ($M_S = -1$) sara' infine

$$\psi(M_S = -1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{1s\downarrow}(q_1) & u_{2s\downarrow}(q_1) \\ u_{1s\downarrow}(q_2) & u_{2s\downarrow}(q_2) \end{vmatrix}$$

Questo esempio mostra che un singolo determinante di Slater non sempre e' una autofunzione del momento di spin totale. Analoga considerazione vale per il momento angolare totale. Occorrono, alcune volte, combinazioni lineari di determinanti di Slater per avere autofunzioni di S e L .

4.9 Lo stato fondamentale del Berillio, $1s^2 2s^2$

Iniziamo con scrivere il determinante di Slater per un sistema a 4 elettroni, scegliendo come orbitali delle funzioni radiali da determinare per armoniche sferiche. Indichiamo i 4 orbitali con i nomi $u_{1s\uparrow}, u_{1s\downarrow}, u_{2s\uparrow}, u_{2s\downarrow}$, fissando dunque la parte angolare e di spin.

$$\psi(q_1, q_2, q_3, q_4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} u_{1s\uparrow}(q_1) & u_{1s\downarrow}(q_1) & u_{2s\uparrow}(q_1) & u_{2s\downarrow}(q_1) \\ u_{1s\uparrow}(q_2) & u_{1s\downarrow}(q_2) & u_{2s\uparrow}(q_2) & u_{2s\downarrow}(q_2) \\ u_{1s\uparrow}(q_3) & u_{1s\downarrow}(q_3) & u_{2s\uparrow}(q_3) & u_{2s\downarrow}(q_3) \\ u_{1s\uparrow}(q_4) & u_{1s\downarrow}(q_4) & u_{2s\uparrow}(q_4) & u_{1s\downarrow}(q_4) \end{vmatrix}$$

Dobbiamo risolvere le equazioni

$$\left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + \mathcal{V}(q_i) \right) u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i)$$

Per l'orbitale $1s \uparrow$

$$\left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} \right] u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) + \boxed{\sum_{\mu} \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{\mu}(\mathbf{r}_2) \right]} u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) - \boxed{\sum_{\mu} \delta_{m_s^{\mu}, \uparrow} \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{\mu}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_2) \right]} u_{\mu}(\mathbf{r}_1) = E_{1s} u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1)$$

dove sono stati chiusi in un rettangolo il potenziale diretto e quello di scambio.

Il termine $\mu = 1s \uparrow$ si annulla, essendo presente in entrambe le sommatorie con segno opposto. Inoltre si annullano i termini con spin opposti. Quindi

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} \right] u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) + \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{1s\downarrow}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{1s\downarrow}(\mathbf{r}_2) \right] u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) + \\ & \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{2s\uparrow}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} u_{2s\uparrow}(\mathbf{r}_1) \right] u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) + \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{2s\downarrow}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{2s\downarrow}(\mathbf{r}_2) \right] u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) - \\ & \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{2s\uparrow}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_2) \right] u_{2s\uparrow}(\mathbf{r}_1) = E_{1s} u_{1s\uparrow}(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

I due integrali diretti sugli stati $2s$ sono uguali. Non scrivendo lo stato di spin, e sostituendo $Z = 4$ troviamo

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{4}{r_1} \right] u_{1s}(\mathbf{r}_1) + \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{1s}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{1s}(\mathbf{r}_2) \right] u_{1s}(\mathbf{r}_1) + \\ & 2 \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{2s}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{2s}(\mathbf{r}_2) \right] u_{1s}(\mathbf{r}_1) - \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{2s}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{1s}(\mathbf{r}_2) \right] u_{2s}(\mathbf{r}_1) = E_{1s} u_{1s}(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

L' espressione per il livello $1s \downarrow$ e' identica alla precedente. Analogamente per il $2s$ abbiamo

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{4}{r_1} \right] u_{2s}(\mathbf{r}_1) + 2 \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{1s}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{1s}(\mathbf{r}_2) \right] u_{2s}(\mathbf{r}_1) + \\ & \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{2s}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} u_{2s}(\mathbf{r}_1) \right] u_{2s}(\mathbf{r}_1) - \left[\int d\mathbf{r}_2 u_{2s}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{1s}(\mathbf{r}_2) \right] u_{1s}(\mathbf{r}_1) = E_{2s} u_{2s}(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

Scrivendo $u_{1s}(\mathbf{r}_2) = R_{10}(r_2)Y_{00}(\Omega_2) = \frac{1}{r}P_{10}(r)Y_{00}$ le equazioni si semplificano ulteriormente. Per $l = 0$, $\nabla^2 = \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} \frac{1}{r}$. Ricordando ancora una volta che

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

dove $r_{<}$ ($r_{>}$) e' il piu' piccolo (grande) tra il modulo di $\mathbf{r}_1$ e di $\mathbf{r}_2$ la parte angolare del termine diretto diviene

$$\int d\Omega_2 Y_{00}^*(\Omega_2) Y_{00}(\Omega_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = Y_{00}(\Omega_2) \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}} Y_{lm}^*(\Omega_1) \delta_{l0} \delta_{m0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{4\pi}{r_>} = \frac{1}{r_>}$$

La parte angolare del termine di scambio e' nel caso del Berillio (essendo entrambi gli orbitali angolari Y_{00}) identica. Troviamo cosi' per l' $1s$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{4}{r} \right] P_{10}(r) + \left[\int dr_2 P_{10}(r_2) \frac{1}{r_>} P_{10}(r_2) \right] P_{10}(r) +$$

$$2 \left[\int dr_2 P_{20}(r_2) \frac{1}{r_>} P_{20}(r_2) \right] P_{10}(r) - \left[\int dr_2 P_{20}(r_2) \frac{1}{r_>} P_{10}(r_2) \right] P_{20}(r) = E_{1s} P_{10}(r)$$

ed una espressione analoga per il $2s$.

4.10 Metodologia

La risoluzione numerica delle Equazione di Schroedinger in una dimensione viene comunemente effettuata (fissate le condizioni al contorno $P(0) = 0$ e $P(\infty) = 0$) con la seguente procedura:

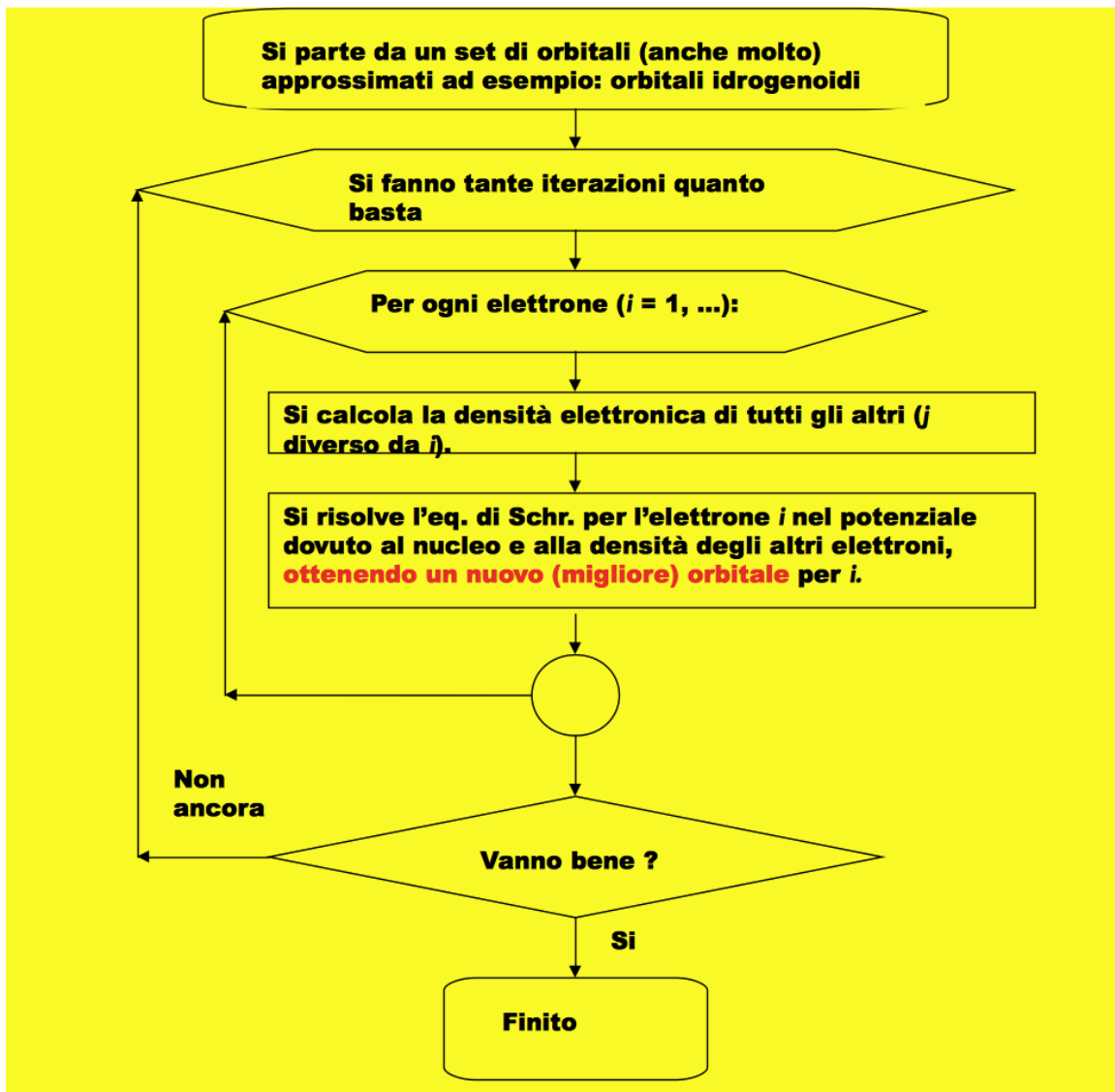
- Discretizzazione dello spazio in un numero N finito di punti ($r \rightarrow r_i, i = 1, N$)
- Discretizzazione dell' operatore d^2/dr^2 , nel caso piu' semplice scritto come

$$\frac{d^2 P(r_i)}{dr^2} = \frac{P(r_{i+1}) + P(r_{i-1}) - 2P(r_i)}{\Delta r^2}$$

- Definizione dell' integrale discreto. Nel caso piu' semplice (per esempio si puo' usare l'algoritmo di Simpson)
- Trasformazione del problema in un sistema di N equazioni lineari risolvibile numericamente

Poiche' va anche calcolato l' autovalore, la soluzione dell' equazione differenziale si prova per una griglia di valori di E (metodo *shooting*). Imponendo solo la condizione al contorno in 0, per alcuni valori di E , $P(r_N) > 0$, per altri $P(r_N) < 0$. Tra due valori di E per cui P_N cambia segno si raffina il calcolo fino a convergere verso l' autovalore corrispondente.

Nel caso nostro, occorre anche iterare il processo affinche' simultaneamente convergano anche gli operatori diretto e di scambio. Uno schema iterativo e' mostrato nella figura seguente



4.11 Densità di probabilità

Per scopi pratici si fa spesso uso di orbitali dalle forme funzionali fissate pesati da coefficienti da determinare. Una forma spesso adottata è offerta dagli orbitali (normalizzati) di Slater

$$\chi_{nlm} = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

L'orbitale HF viene scritto come

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i \chi(\mathbf{r})$$

Nel caso del Neon si usano circa 10 funzioni ξ , con armoniche sferiche spazialmente simmetriche Y_{00} per stati s e Y_{10} per stati p.

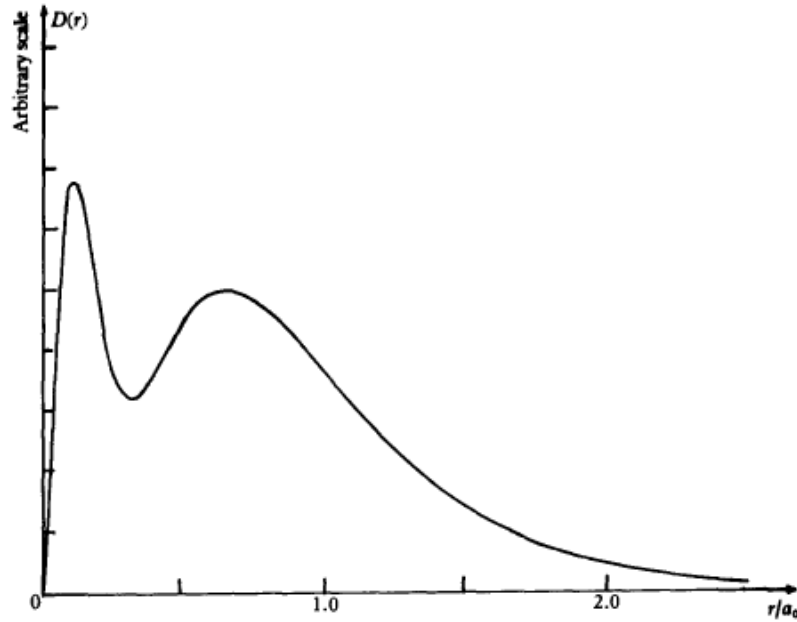
Ad esempio per lo stato 1s si usano 6 funzioni del tipo χ_{000} con differenti valori di α

$$u_{1s} = r^{-1} P_{1s}(r) Y_{00}(\theta, \phi) = \sum_{i=1}^6 c_i \chi_{0,0,0,\alpha(i)}(\mathbf{r})$$

E' illustrativo guardare la dipendenza spaziale dei singoli orbitali $P_{nl} = r u_{nl}$ e la somma totale su tutti gli orbitali $D(r) = \sum_{nl} q_{nl} |P_{nl}|^2$ dove q_{nl} e' il numero di elettroni equivalenti nella shell n, l . Nel caso del neon, $D(r) = 2|P_{1s}|^2 + 2|P_{2s}|^2 + 6|P_{2p}|^2$ Si nota un picco di probabilita' per la shell $n = 1$ ed uno per la shell $n = 2$

7.4

The Hartree-Fock method and self-consistent field



7.6 The radial density function $D(r)$ for neon.

4.12 Correzioni alla Hamiltoniana HF

Due contributi principali vanno aggiunti alla soluzione trovata con la teoria HF. Un contributo origina essenzialmente da tutto quello che non si e' riuscito a mettere nel campo

sferico e prende il nome di energia di correlazione. L'errore associato al trascurare gli effetti di correlazione e' dell' ordine dell' un per cento. La correzione e' sempre negativa, essendo HF un metodo variazionale e quindi sicuramente sovrastima l'energia del ground state. Si puo' migliorare usando combinazioni lineari di determinanti di Slater (metodo CI, Configuration-interaction) o usando la teoria del funzionale densita'.

L' altro contributo origina dalle interazioni fini, che abbiamo trascurato in partenza. Poiche' l'interazione spin-orbita cresce con Z^4 mentre gli effetti di correlazione sono proporzionali a Z ($< 1/r_{12} > \sim Z$) per atomi a molti elettroni (grandi Z), oltre al considerare gli effetti di correlazione, occorre considerare i contributi di spin-orbita La perturbazione, rispetto a HF, e' scrivibile come

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

ed e' nulla per sub-shell complete. Quindi la somma su i corre solo su gli elettroni di valenza.

Sono presenti anche altre interazioni piu' deboli:

1. Interazioni magnetiche spin-spin. Questa interazione e' importante nel caso dell' Elio, dove lo spin-orbita e' piccolo. Assume la forma tipica di interazione tra due dipoli

$$V_s(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4\mu_B^2}{\hbar^2} \left[\frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right]$$

2. orbita-orbita $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j$ ($i \neq j$). (legata alla seconda regola di Hund, vedi dopo)
3. spin-altra orbita. $\mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_j$ ($i \neq j$). Questo termine, in accoppiamento LS, produce un termine addizionale $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, quindi ubbidisce ancora alla regola di Lande'.

Quale perturbazione occorre considerare per prima ? Correlazione o Spin-Orbita? Il caso in cui le due perturbazioni sono dello stesso ordine di grandezza e' difficile risolvere il problema ed identificare la sequenza energetica dei vari termini. Nel caso in cui uno dei due contributi e' dominante, e' possibile individuare gli osservabili che si conservano e determinare il ground state.

4.13 Accoppiamento LS

Quando il termine dominante e' il termine di correlazione, i momenti angolari totali $\mathbf{J}$, $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ sono conservati. Quindi possiamo classificare lo stato del sistema definendo L e S . Quando sommiamo i momenti angolari degli elettroni che occupano una shell chiusa troviamo $\mathbf{L} = 0$ e $\mathbf{S} = 0$. Quindi il valore finale di $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ e' completamente determinato dagli elettroni esterni.

Dal punto di vista di HF (H_c) tutte le combinazioni con $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ compatibili con gli orbitali trovati (cioe' con Ψ_{HF}) sono ugualmente valide. Il termine di correlazione pero' separa i vari termini determinando la stabilita' di uno di loro, consentendo di identificare lo stato fondamentale dell' atomo.

4.14 Le regole empiriche di Hund per lo stato fondamentale e per elettroni equivalenti

- Termini con il massimo valore di S hanno la piu' bassa energia. Questo nasce dal fatto che grandi S sono associati a valori uguali di m_s e dunque, a causa del Fermi hole, a minore repulsione.
- A parita' di S , stati con L massimo hanno energia piu' bassa. Per ricordarlo si puo' pensare che con L massimo gli elettroni girano nella stessa direzione e si incontrano con minore probabilita'.
- Se la shell e' piena meno della meta', gli stati con minimo J sono piu' stabili. Se la shell e' piena' piu' di meta', l' opposto.

Dunque, riassumendo, per trovare la struttura dei livelli di un atomo a molti elettroni (in accoppiamento LS) occorre

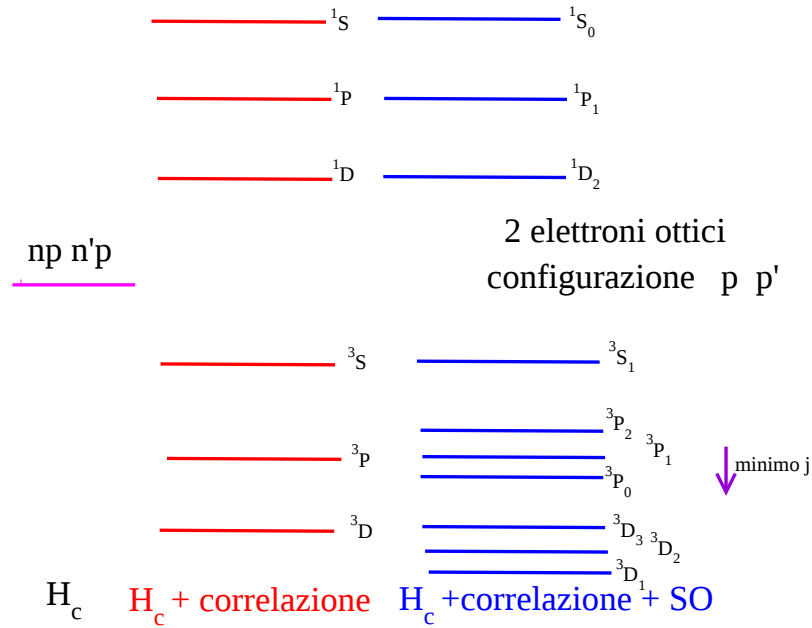
- Determinare i termini ^{2S+1}L possibili a partire dai valori $n_i l_i$ dei singoli orbitali. Nel far questo occorre distinguere tra elettroni ottici equivalenti ed elettroni ottici non equivalenti. Se sono non equivalente tutti i termini sono possibili. Se equivalenti solo quelli compatibili con il principio di Pauli.
- Applicare le regole di Hund ed ordinare progressivamente i termini secondo
 1. Valore di S
 2. Valore di L a parita' di S
 3. Valore di J a parita' di L

4.14.1 Esempio: due elettroni non equivalenti np e n'p

In questo caso $l_1 = 1$ e $l_2 = 1$. Quindi i valori possibili di $|l_1 - l_2| < L < l_1 + l_2$ sono 2, 1, 0. I possibili valori di S sono 1, 0. Dunque possiamo avere i seguenti stati

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

La figura seguente mostra la struttura dei livelli associata a questi termini, nelle varie approssimazioni.

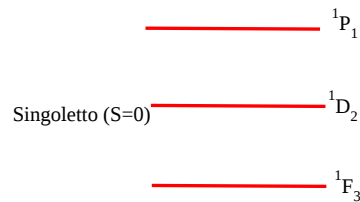


4.14.2 Esempio: due elettroni non equivalenti np e n'd

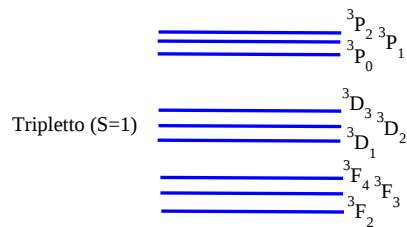
In questo caso $l_1 = 1$ e $l_2 = 2$. Quindi i valori possibili di $|l_1 - l_2| < L < l_1 + l_2$ sono 3, 2, 1. I possibili valori di S sono 1, 0. Dunque possiamo avere i seguenti stati

$${}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^1F, {}^1D, {}^1P$$

La figura seguente mostra i corrispondenti livelli sulla base delle regole di Hund, con incluse le correzioni spin-orbita.



2 elettroni ottici
configurazione p^2



4.14.3 Esempio: tre elettroni non equivalenti np , $n'p$, e $n''d$

Sommando i primi due elettroni $l_1 = l_2 = 1$ abbiamo che i possibili valori di L sono 2, 1, 0 e i possibili valori di S sono 1, 0. I termini del sistema con due elettroni non equivalenti p come visto prima sono 3D , 3P , 3S , 1D , 1P , 1S

Ora, a ciascuno dei termini trovati per i primi due elettroni dobbiamo sommare il terzo elettrone $l_3 = 2$ e $s_3 = 1/2$. Sommando gli spin troveremo, se i primi due elettroni avevano $S=1$, i casi $S = 1/2$ e $S = 3/2$. Se i primi due elettroni avevano $S = 0$, S diverrà $S = 1/2$. I termini possibili sono (indicando anche la provenienza) sono dunque

$$^3D \rightarrow ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^4S, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$$

$$^3P \rightarrow ^4F, ^4D, ^4P, ^2F, ^2D, ^2P$$

$$^3S \rightarrow ^4D, ^2D$$

$$^1D \rightarrow ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$$

$$^1P \rightarrow ^2F, ^2D, ^2P$$

$$^1S \rightarrow ^2D$$

che vanno poi ordinati secondo le regole di Hund.

4.14.4 Elettroni Equivalenti: Il caso semplice ns^2

Due elettroni con $l = 0$, se non ci fosse Pauli, potrebbero dare vita a $L = 0$, $S = 1, 0$, e quindi a termini 3S e 1S . Il termine 3S e' vietato da Pauli (entrambi gli elettroni dovrebbero poter avere $m_s = 1/2$) e resta solo 1S .

4.14.5 Elettroni Equivalenti: Il caso np^2

La degenerazione dello stato np^2 e' stata gia' calcolata precedentemente. Primo elettrone in $3x2$ stati, il secondo in $3x2-1$, diviso per 2 per la indistinguibilita' dei due elettroni, per un totale di $6x5/2=15$ stati. Per identificare i termini, si listano in tabella tutti i possibili valore di $m_{l1}, m_{l2}, m_{s1}, m_{s2}$, la somma $M_L = m_{l1} + m_{l2}$ e $M_S = m_{s1} + m_{s2}$ e si cercano i valori maggiori di M_L e i possibili valori di M_S . Nel caso specifico (vedi tabella) $M_L = 2$ $M_S = 0$. Questo e' indice di uno stato 1D . Restano ora stati con $M_L = 1$, dunque stati P . Poiche' $M_S = 0, \pm 1$, e' indice della presenza di uno stato 3P . Abbiamo usato cosi' 5+9 stati. Resta un ultimo stato con $M_L = 0$ e $M_S = 0$ che identifichiamo con 1S .

$m \backslash m_s$	1, 1/2	1, -1/2	0, 1/2	0, -1/2	-1, 1/2	-1, -1/2
1, 1/2	NO					
1, -1/2	2, 0	NO				
0, 1/2	1, 1	1, 0	NO			
0, -1/2	1, 0	1, -1	0, 0	NO		
-1, 1/2	0, 1	0, 0	-1, 1	-1, 0	NO	
-1, -1/2	0, 0	0, -1	-1, 0	-1, -1	-2, 0	NO

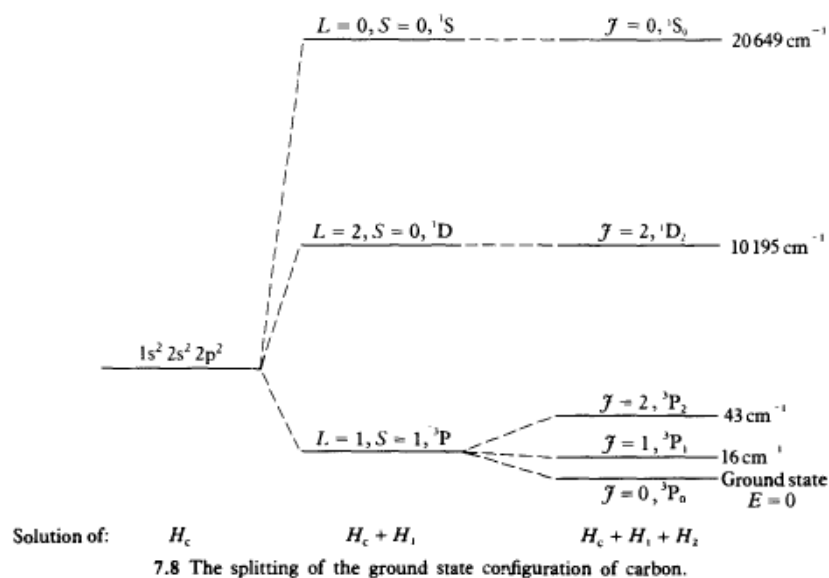
1S_0 $^3P_{2,1,0}$ 1D_2

Table III.2.1 Derivation of the electronic states compatible with the Pauli principle for two equivalent p electrons. It is noted that the group 3D cannot exist since states with $M = 2$ and $M_s = 1$ are not found. The values $M_s = 0$ and with M running from -2 to $+2$ are present and they correspond to 1D states at $S = 0$, implying $J = 2$. The states at $M = 1$ and $M_s = 1$ are all found and then the multiplet $S = 1$ and $L = 1$ does exist, implying the values $J = 2, 1, 0$. Finally the last case corresponds to the singlet state at $S = 0$ and $L = 0$. The total number of original states is 36 (corresponding to $2 \times 2 \times (2l_1 + 1) \times (2l_2 + 1)$) and only 15 of them are allowed. Six states are eliminated because they violate Pauli principle. Of the remaining 30 states, only half are distinguishable.

Table 7.6 Possible quantum numbers for the configuration np^2

Number	m_{l_1}	m_{s_1}	m_{l_2}	m_{s_2}	$M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$	$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$
1	1	$\uparrow$	1	$\uparrow$	2	0
2	1	$\downarrow$	0	$\uparrow$	1	0
3	0	$\uparrow$	0	$\uparrow$	0	0
4	0	$\downarrow$	-1	$\uparrow$	-1	0
5	-1	$\uparrow$	-1	$\uparrow$	-2	0
6	1	$\uparrow$	0	$\downarrow$	1	1
7	1	$\downarrow$	0	$\downarrow$	1	-1
8	0	$\uparrow$	-1	$\downarrow$	-1	1
9	0	$\downarrow$	-1	$\downarrow$	-1	-1
10	1	$\uparrow$	0	$\uparrow$	1	0
11	1	$\downarrow$	-1	$\uparrow$	0	0
12	0	$\uparrow$	-1	$\downarrow$	-1	0
13	1	$\uparrow$	-1	$\downarrow$	0	1
14	1	$\downarrow$	-1	$\downarrow$	0	-1
15	1	$\uparrow$	-1	$\uparrow$	0	0

Vediamo come sono ordinati in energia i tre stati 1D , 1S , 3P .



Questo schema di livelli si applica al carbonio, che ha 2 elettroni equivalenti p . Lo stato fondamentale del carbonio è 3P_0 . Questo schema (in approssimazione LS) si applica

anche all' atomo di ossigeno a cui mancano due elettroni p per completare l'ottetto. La mancanza di elettroni e' equivalente alla presenza di elettroni ed i termini LS sono uguali. Ma il segno dello SO e' invertito per sub-shell semi piene e dunque lo stato fondamentale dell' O e' $^3P^2$.

4.14.6 Elettroni Equivalenti: Il caso generico $(nl)^k$

In tabella sono elencati i termini possibili. E' da notare che una sub-shell con k elettroni ha gli stessi termini della stessa sub-shell con k elettroni mancanti, cioe' $(nl)^k = (nl)^{2(2l+1)-k}$

Il motivo di questa simmetria e' dovuto al principio di Pauli. Infatti, poiche' gli elettroni non possono occupare gli stessi orbitali, in una shell piena la somma di m_l e di m_s e' zero sempre. Dunque, L_z e S_z hanno come massimo valore possibile zero e dunque $L = 0$ e $S = 0$. Ora, supponiamo di avere un sistema in cui N elettroni riempiono la shell. Sappiamo dunque che $L^N = 0$ e $S^N = 0$. Ma questi valori devono essere ottenibili sommando ai possibili valori di L^{N-1} e S^{N-1} rispettivamente l e s . Per esempio, per la shell p $l = 1$ e $s = 1/2$. Dunque sommando con le regole dei momenti angolari L^{N-1} e $l = 1$ dobbiamo ottenere $L^N = 0$. E' facile convincersi che se $L^{N-1} = 0$, $L = 1$ e dunque non va bene, se $L^{N-1} = 1$ allora si puo' avere $L^N = 0$, se $L^{N-1} > 1$ L non potra' mai essere nullo. Dunque un sistema p con una vacanza puo' solo avere $L^{N-1} = 1$, cioe' lo stesso momento angolare di un sistema con un solo elettrone. Lo stesso vale per S^{N-1} che pu' assumere solo il valore $S^{N-1} = 1/2$. Ripetendo questo esempio per 2 elettroni mancanti, si trovano esattamente gli stati di un sistema con 2 elettroni nella stessa shell.

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

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

4.15 L' interazione spin-orbita sui livelli LS

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

Nel sottospazio L, S , il momento angolare L ed S si conservano. Utilizzando il teorema di Wigner-Eckard che ci dice che qualsiasi operatore vettoriale $\mathbf{L}_i$ e' proporzionale a $\mathbf{L}$ e analogamente che qualsiasi operatore $\mathbf{S}_i$ e' proporzionale a $\mathbf{S}$, il contributo di SO si riscrive

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

A questo punto, come fatto per l' atomo di idrogeno all' interno di un sottospazio a J fissato, possiamo scrivere l'interazione spin-orbita nella rappresentazione L, S, J, M_J .

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

per cui

$$\langle L, S, J, M_J | H_{SO} | L, S, J, M_J \rangle = \frac{A}{2} J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)$$

Il livello imperturbato LS , con $|L-S| < J < L+S$ livelli, si separa proporzionalmente al valore di J (L e S sono fissati). La differenza in energia tra due livelli adiacenti $\Delta J = 1$ e'

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

e quindi la spaziatura tra i livelli e' costante (regola di Landé). Il segno di A determina se le nuove energie sono piu' basse o piu' alte del livello imperturbato. Per shell piene per meno della meta' $A > 0$ e i livelli energetici salgono. Per shell piene piu' di meta' $A < 0$. Per shell esattamente semi-piene $A = 0$ e non c'e' effetto spin-orbita.

Atomi in cui effettivamente $H_{SO} \ll H_c$ per cui LS e' buono soddisfano sperimentalmente la regola di Landé e prendono il nome di multipletti normali (se $A > 0$) o invertiti (se $A < 0$)

4.16 Quando SO e' piu' importante degli effetti di correlazione

L' interazione spin-orbita cresce con Z^4 . Il termine di correlazione e' dell' ordine di $1/r_{12}$ che abbiamo visto e' proporzionale a Z . Dunque, aumentando Z , si passa progressivamente dal caso in cui la correlazione e' piu' importante al caso in cui lo SO e' dominante. In questo caso si sceglie come Hamiltoniana di singola particella h_1

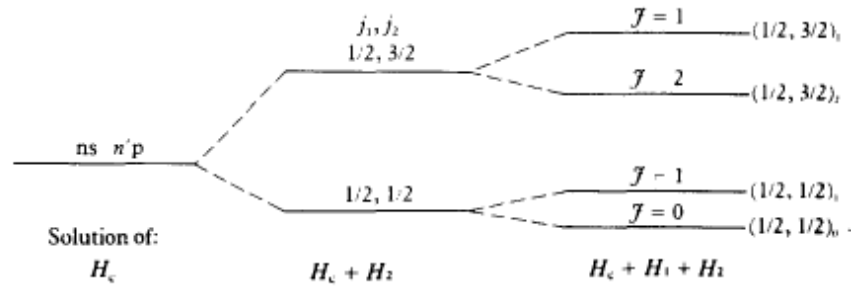
$$h_1 = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) + \xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$$

Gli orbitali elettronici che si scelgono sono dunque direttamente nella base $nlsjm_j$, con $s = 1/2$. Dunque abbiamo due livelli per ogni n ed l , rispettivamente $j = l \pm 1/2$. Si lavora

dunque con un determinante di Slater formato da orbitali con numeri quantici $n_i l_i s_i m_{j_i}$ a cui sono associate energie E_{n_i, l_i, j_i}

4.16.1 2 elettroni non equivalenti ns e $n'p$ in accoppiamento $j-j$

Se non consideriamo SO, H_c dara' uno stato di riferimento $nsn'p$. Se Z e' grande ed utilizziamo orbitali in rappresentazione accoppiata, allora dobbiamo usare gli orbitali $|n, l, s, j, m_j\rangle$. Per il primo elettrone useremmo sicuramente $j_1 = 1/2$ (visto che $l_1 = 0$). Per il secondo potremmo scegliere o l'orbitale $j_2 = 3/2$ o l'orbitale $j_2 = 1/2$ (risultati possibili della somma di $l_2 = 1$ e $s_2 = 1/2$). Quindi avremo due diversi valori dell' energia possibili. Poi potremmo aggiungere le correzioni perturbative che vengono dalla correlazione e queste determineranno una ulteriore separazione dei livelli secondo il momento angolare totale J .



7.9 The splitting of levels in $j-j$ coupling.

5 Regole di selezione per atomi a molti elettroni

Il termine di interazione radiazione-materia si generalizza per un sistema di N elettroni come

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

In approssimazione di dipolo, (quando $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \approx 1$ per tutti gli i), la probabilita' di transizione dipende dall' elemento di matrice dell' operatore momento di dipolo totale

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

Dunque per avere la probabilita' di transizione occorrera' calcolare

$$| \langle \psi_b | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{R} | \psi_a \rangle |^2$$

L'operatore $\mathbf{R}$ e' un operatore somma di operatori di singola particella

Nel caso generale, le funzioni d' onda sono autofunzioni dell' operatore $\mathbf{J}$. Occorrera' dunque calcolare

$$\langle \gamma', J', m'_J | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{R}_q | \gamma, J, m_J \rangle$$

Poiche' $\mathbf{R}$ e' un operatore vettoriale, (ed $\mathbf{R}_q$ la sua componente sferica) per il teorema di Wigner-Eckart, possiamo scrivere

$$\langle \gamma', J', m'_J | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{R}_q | \gamma, J, m_J \rangle = \frac{1}{\sqrt{2J'+1}} \langle J 1 m_J q | J', m'_J \rangle \langle \gamma' J' || \mathbf{R} || \gamma J \rangle$$

dove $\langle J 1 m_J q | J', m'_J \rangle$ e' un coefficiente di Clebsch-Gordan (che si annulla a meno che non vengano soddisfatte alcune relazioni tra i valori dei termini) e $\langle \gamma' J' || \mathbf{R} || \gamma J \rangle$, chiamato elemento matriciale ridotto, dipende solo da γ, γ', J, J' .

Dalle regole sui coefficienti Clebsch-Gordan troviamo

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{ma} \quad J = 0 \rightarrow J' = 0 \quad \text{vietata}$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1 \quad \text{ma} \quad M_J = 0 \rightarrow M'_J = 0 \quad \text{vietata se} \quad \Delta J = 0$$

Nota che la assenza della transizione $J = 0 \rightarrow J' = 0$ puo' essere capita come conseguenza della conservazione del momento angolare totale, incluso il momento angolare di spin del fotone.

La assenza della transizione $M_J = 0 \rightarrow M'_J = 0$ quando $J = J'$ deriva dal fatto che l' elemento di matrice corrispondente e' proporzionale a

$$\int d\Omega Y_{J_0}^* Y_{1,q} Y_{J_0} = \int d\Omega Y_{J_0} Y_{1,q} Y_{J_0} \sim \langle J, 1, 00 | J 0 \rangle \langle J, 1, 0, q | J, 0 \rangle$$

ma q deve essere nullo, affinche' l'integrale sull'angolo ϕ sia diverso da zero e dalle tavole (o Wolfram Alpha *ClebschGordan*[$j, 0, 1, 0, j, 0$])

$$\langle J, 1, 0, 0 | J, 0 \rangle = 0$$

Possiamo anche vederlo considerando anche qui l'interazione con il momento angolare del fotone. Dopo l'assorbimento del fotone sappiamo che il momento angolare totale (atomo + fotone assorbito) e' $J_f, m_J = 0$. Questo stato nasce mettendo insieme lo stato iniziale ed il fotone. Sappiamo che $J_i = J_f = J$. Lo stato finale sara' scrivibile come combinazione degli stati iniziali e del fotone (con $m_{finale} = m_{iniziale} + m_{fotone}$)

$$|J, 1, J, 0 \rangle = A |J, -1 \rangle |1, 1 \rangle + B |J, 0 \rangle |1, 0 \rangle + C |J, -1 \rangle |1, 1 \rangle$$

dove A, B e C sono i coefficienti di Clebsch-Gordan, Appendice 4 del Bransden. Si trova così che se $m_{finale} = m_J = 0$, $A = -1/\sqrt{2}$, $B = 0$, $C = 1/\sqrt{2}$. Quindi lo stato iniziale $|J, 0\rangle$ non è presente nello stato finale.

In aggiunta, va ricordato che gli stati a e b devono avere opposta parità per $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ (regola di Laporte).

5.1 Transizioni in regime LS

Quando l'interazione SO è piccola, $\mathbf{L}$ ed $\mathbf{S}$ si conservano e dunque gli stati elettronici possono essere descritti da L, S, m_l, m_s . Poiché $\mathbf{R}$ è indipendente dallo spin, avremo come regola di selezione

$$\Delta S = 0$$

e ripetendo per L le stesse considerazioni fatte per J ,

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad \text{ma} \quad L = 0 \rightarrow L' = 0 \quad \text{vietata}, \quad \Delta M_L = 0, \pm 1$$

Le transizioni elettroniche più comuni sono naturalmente quelle che coinvolgono un singolo elettrone, con numeri quantici l_i, m_i . Dunque le regole generali sopra enunciate sono associate a

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

$$\Delta l_i = \pm 1$$

Il caso $\Delta l_i = 0$ non è consentito per la regola di parità.

6 Campi magnetici per atomi a molti elettroni

In presenza di un campo magnetico alla Hamiltoniana del sistema va aggiunto un termine

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

dove $\mathbf{L}_i$ e $\mathbf{S}_i$ sono i momenti angolari e di spin dell' i -esimo elettrone. In approssimazione LS , il termine magnetico diviene

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

e per $\mathbf{B} = B\hat{z}$,

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

quindi una struttura analoga a quella osservata per l'atomo di idrogeno. Anche ora occorre separare i tre casi

- Zeeman: Campi molto intensi rispetto a SO. In questo caso SO e' trascurato e

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

- Paschen-Back: Correzione SO su campi intensi

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

- Zeeman Anomalo: SO piu' intenso del campo magnetico

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

con

$$g_L \equiv \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right)$$

6.1 Esercizio: Righe in presenza di B

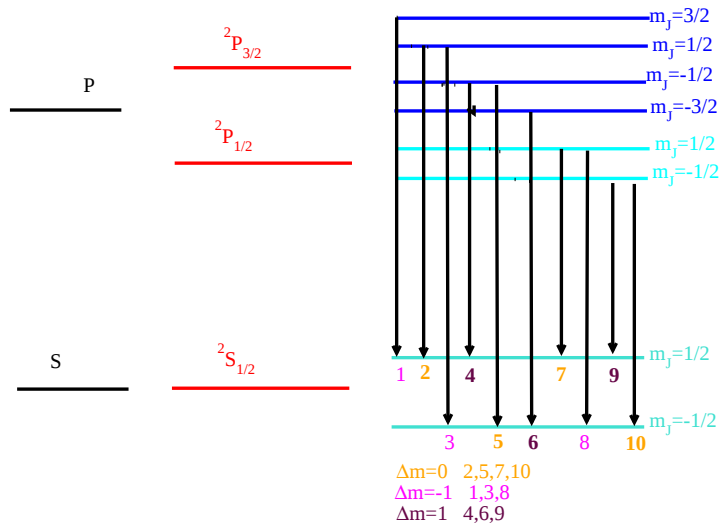
Consideriamo un atomo con un singolo elettrone ottico e focalizziamoci sulle transizioni tra gli stati S e P in presenza di campo magnetico, in approssimazione Zeeman anomalo (campo magnetico debole).

I termini coinvolti sono $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$.

I valori di g_L sono rispettivamente

$$g_L(^2S_{1/2}) = 2 \quad g_L(^2P_{1/2}) = \frac{2}{3} \quad g_L(^2P_{3/2}) = \frac{4}{3}$$

La struttura dei livelli energetici e dunque come in figura



Avremo dunque 4 transizioni con $\Delta m = 0$, tre con $\Delta m = +1$ e tre con $\Delta m = -1$. Lo spettro in frequenza conterra' 10 righe differenti, un gruppo di 6 ed un gruppo di 4, separate mediamente dalla separazione spin-orbita.

Se osserviamo perpendicolarmente a $\vec{B}$ avremo luce polarizzata linearmente, quella nella direzione di B proverra' dalle transizioni $\Delta m = 0$ (4 righe) mentre quella polarizzata perpendicolarmente a B proverra' dalle transizioni con $\Delta m = \pm 1$ (6 righe). Se invece osserviamo parallelamente al campo B , allora non avremo transizioni con $\Delta m = 0$ e osserveremo solo 6 righe, polarizzate circolarmente.

7 Atomi Alcalini - Li Na K Rb Cs Fr

Gli atomi alcalini hanno un elettrone di valenza in una shell ns . Tutti gli altri elettroni sono in shell chiuse. Ci si aspetta dunque che lo spettro degli alcalini sia simile a quello dell' atomo di idrogeno, poiche' shell chiuse contribuiscono con un potenziale sferico e gli stati eccitati riguardano soltanto variazioni dell' elettrone di valenza. Per stati con grande n ed l , l' elettrone esterno e' lontano dal nucleo e quindi vedra' una carica netta pari a uno. Ci aspettiamo dunque che, nonostante il diverso Z , i livelli energetici siano relazionabili con quelli dell' atomo di idrogeno. Stati con piu' basso n e l risentiranno della diversa carica atomica. In particolare, stati s che sappiamo avere una probabilita' non nulla di esplorare la regione vicina al nucleo, saranno stabilizzati in energia. La degenerazione in l

e' rimossa dalla presenza di una carica efficace che cambia con la distanza, rimuovendo la degenerazione accidentale del potenziale coulombiano.

La figura seguente mostra le densita' radiali di carica per l' atomo di idrogeno, per ricordarci che gli stati s penetrano significativamente, e che il $4s$ ha una maggiore probabilita' del $3p$ vicino al nucleo, motivo questo della inversione tra i livelli $4s$ e $3p$.

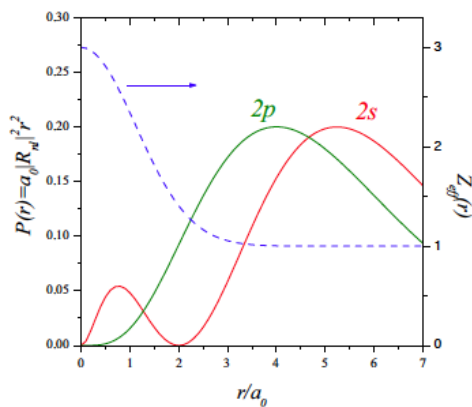


Fig. 2.5. Radial probability of presence for $2s$ and $2p$ electrons in Hydrogen and sketchy behavior of the effective charge for Li (see Fig. 2.4).

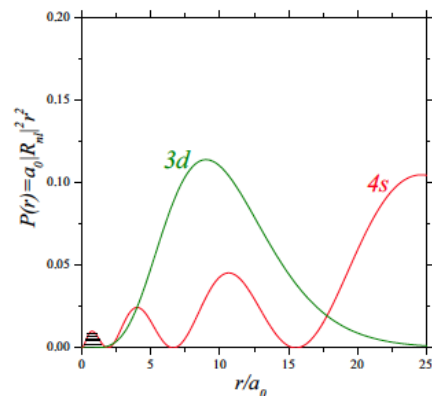


Fig. 2.6. Radial probability of presence for $3d$ and $4s$ electrons in Hydrogen. From the dashed area it is noted how the bump in $P(r)$ for $r \leq 2a_0$ grant a presence of the $4s$ electron in the vicinity of the nucleus larger than the one pertaining to the $3d$ state.

La figura seguente mostra i livelli degli alcalini (senza considerare la struttura fine)

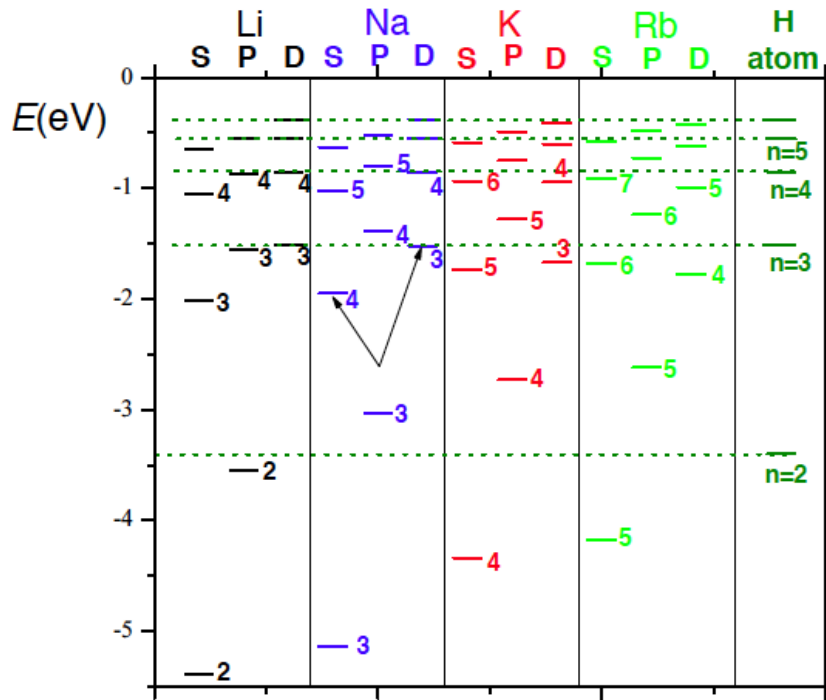
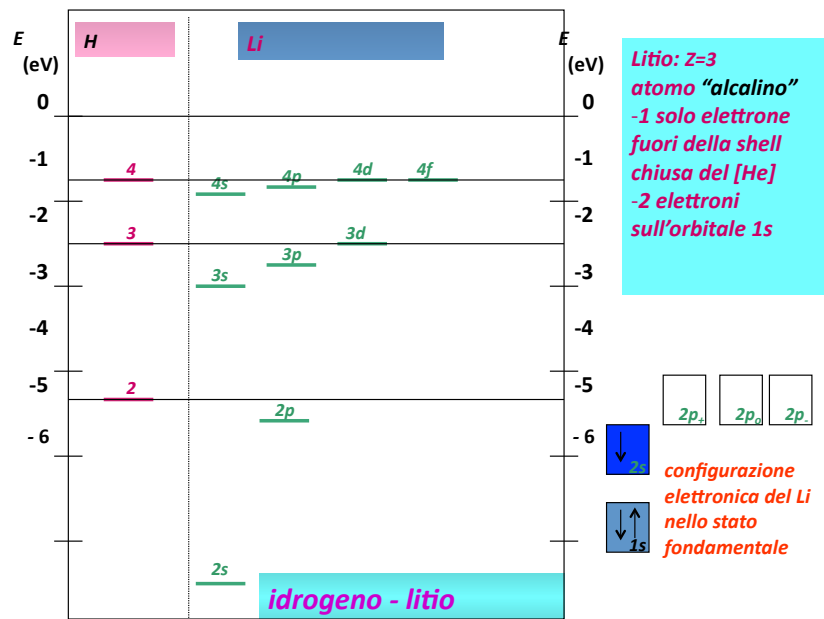


Fig. 2.3. Energy levels (neglecting the fine structure) for some alkali atoms, again compared with the states for Hydrogen at $n > 1$. The $4s$ state is more bound than the $3d$ state (see arrows), typical inversion of the order of the energies due to the extent of penetration of the s -electrons in the core, where the screening is not fully effective (see text and Fig. 2.6)

La stabilizzazione degli stati s e' cosi' significativa, che lo stato fondamentale per tutti gli alcalini, nonostante il diverso Z , ha energia confrontabili con quelle dell' atomo di



idrogeno.



Empiricamente si può modellizzare lo spettro di livelli degli alcalini definendo ad hoc una forma funzionale per $Z_{eff}(r)$ che consente di risolvere ancora esattamente la equazione

di Schroedinger. Se scegliamo

$$Z_{eff}(r) = 1 + \frac{b}{r}$$

(che ha il corretto limite per grandi r e un limite sbagliato a piccoli r , ma in una zona che non e' campionata significativamente dalla funzione d'onda, come mostrato in figura.

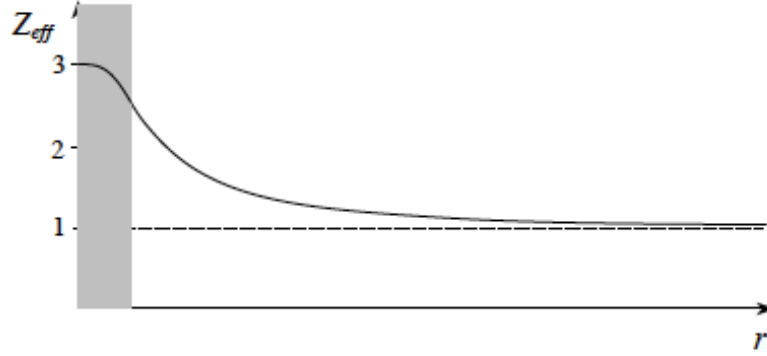


Fig. 2.4. Sketchy behavior of a plausible effective charge for the optical electron in Li atom. The dashed part of the Figure (not in scale) corresponds to the region of r not taken into account in the derivation of the energy levels. For Na, K, etc... atoms $Z_{eff}(r \rightarrow 0) \rightarrow Z$. A similar form of effective charge experimented by one electron because of the partial screening of the nuclear charge by the second electron is derived in Problem II.2.3 for He atom.

Se si assume che il potenziale sferico sia dato da $\frac{-Z_{eff}(r)}{r}$ la parte radiale dell'equazione di Schroedinger diviene

$$\frac{d^2[rR(r)]}{dr^2} - \left[2E - \frac{2}{r} + \frac{l(l+1) - 2b}{r^2} \right] rR(r) = 0$$

Se definiamo adesso un l^* tale che $l^*(l^* + 1) = l(l+1) - 2b$ l'equazione diviene identica a quella dell'atomo di idrogeno (ma se del caso con la correzione per la differente massa) per cui si trova la formula empirica (in a.u. e nel limite di massa nucleare infinita), con $n = k + l$,

$$E_n = -\frac{1}{2(k+l^*)^2} = -\frac{1}{2(k+l-l+l^*)^2} = -\frac{1}{2(n-l+l^*)^2} = -\frac{1}{2(n-\delta l)^2}$$

dove abbiamo definito $\delta l = l - l^* > 0$. δl prende il nome di difetto quantico ed e' con buona approssimazione solo funzione di l . Per stimare δl

$$l^{2*} + l^* = l^2 + l - 2b \quad \rightarrow \quad 0 = l^2 - l^{2*} + \delta l - 2b \quad \rightarrow \quad (l + l^*)\delta l + \delta l - 2b = 0$$

la cui soluzione e'

$$\delta l = \frac{2b}{l + l^* + 1} \approx \frac{2b}{2l + 1}$$

La tabella seguente riporta i difetti quantici degli atomi alcalini

	$l=0$	1	2	3	4
Li (n=2)	0.4	0.04	0	0	0
Na (n=3)	1.35	0.85	0.01	0	0
K (n=4)	2.19	1.71	0.25	0	0
Rb (n=5)	3.13	2.66	1.34	0.01	0

Un' altra maniera di parametrizzare i livelli energetici e' attraverso una definizione di carica efficace $Z_{eff}(n, l)$. In termini di questa quantita' i livelli vengono scritti come

$$E_{n,l} = -\frac{R}{n^2} Z_{eff}^2(n, l)$$

$Z_{eff}(n, l)$ diminuisce al crescere di n (tendendo a uno per n grande) e diminuisce ad n fissato al crescere di l .

7.1 Spettri del Litio e del Sodio

In assorbimento, a meno che le temperature non siano alte, l'atomo e' nello stato fondamentale e dunque si osserveranno solo le transizioni che partono da questo. Quindi, trascurando SO, avremo transizioni tra il livello ns ed i livelli $n'p$, a frequenze

$$\nu = R(Z) \left[\left(\frac{1}{n_{n'p}^*} \right)^2 - \left(\frac{1}{n_{ns}^*} \right)^2 \right]$$

In emissione la riga piu' intensa e' ancora la $n_0p \rightarrow n_0s$ che prende il nome di riga risonante. A causa dello splitting SO, tutte le righe degli alcalini, eccetto quelle con $L = 0$, sono in realta' un doppietto. Naturalmente avremo anche tutte le altre linee $np \rightarrow n_0s$, $nd \rightarrow n_0p$ etc.

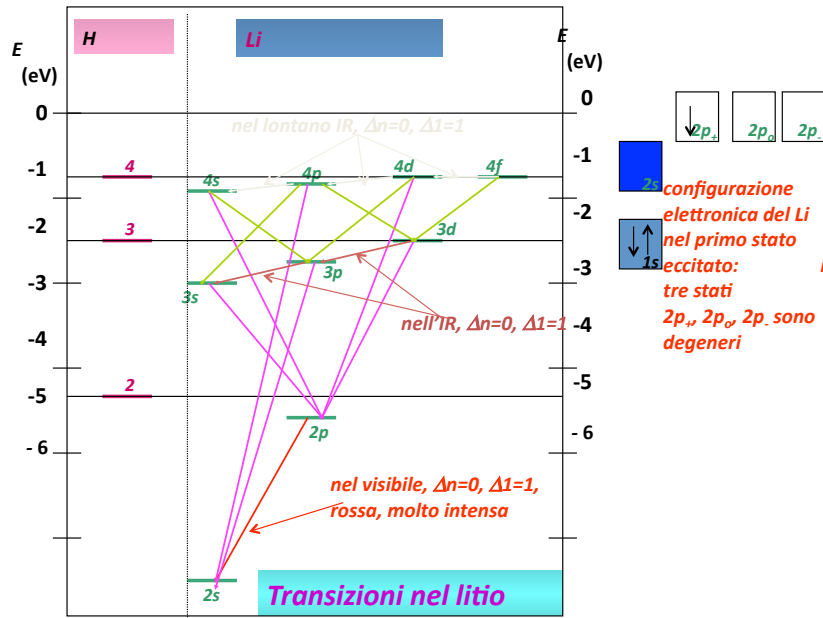
La differenza in frequenza (cm^{-1}) tra le righe del doppietto e' mostrata in tabella

Table 1: Splitting SO per gli atomi alcalini

	cm^{-1}	eV
Li	0.337	0.042
Na	17.2	2.1
K	57.7	7.2
Rb	238	29.5
Cs	554	68.7

Gli ioni Be^+ , B^{++} , C^{+++} si comportano come gli atomi idrogenoidi, ma con una carica nucleare naturalmente maggiore [$\tilde{Z} = Z - (N - 1)$]

Le figure seguenti mostrano gli spettri del litio (senza SO) e del sodio (con SO).



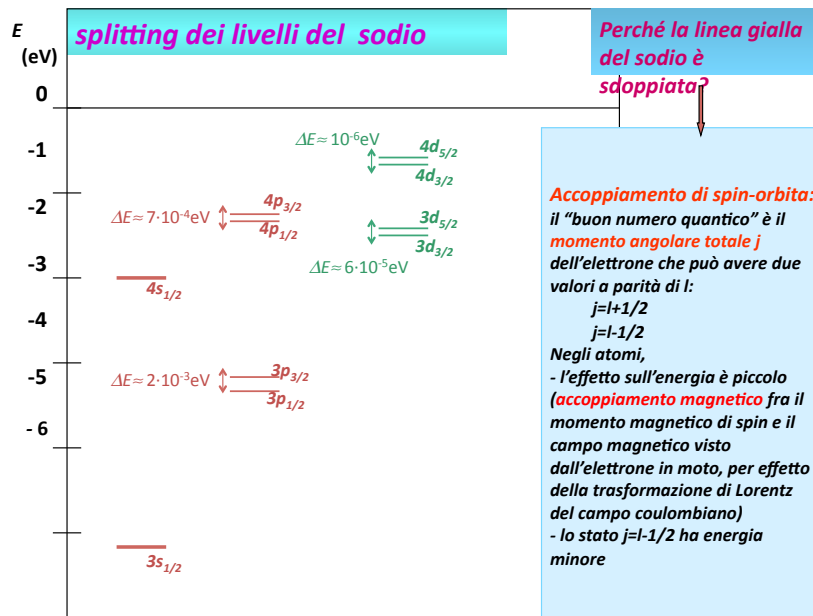
L'interazione SO e' maggiore delle altre interazioni relativistiche ed e' dunque l'unica considerata. Come abbiamo discusso precedentemente, L ed S si accoppiano per formare uno stato J, M_J . Poiche' $S = 1/2$ tutto e' simile al caso dell' atomo di idrogeno e la variazione dell' energia dei livelli puo' essere scritta come

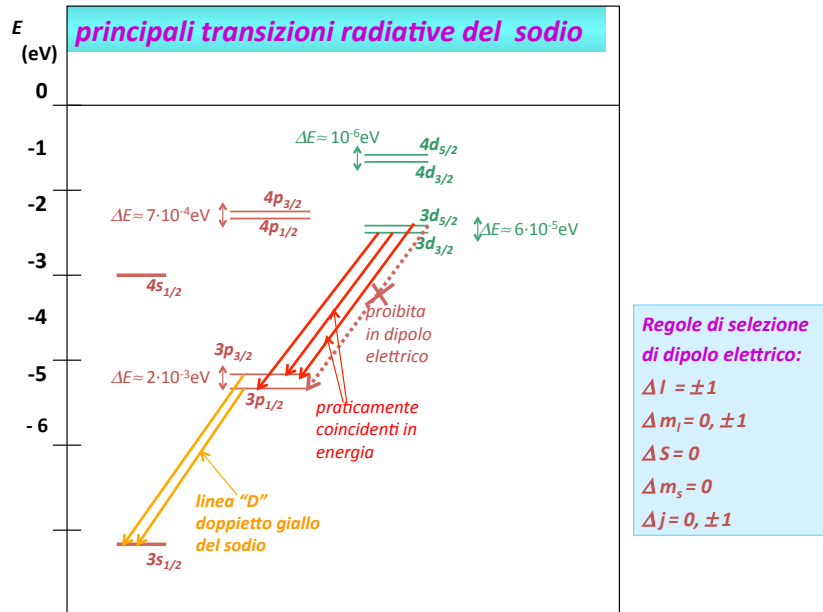
$$\Delta E = \frac{1}{2} \lambda_{nl} [J(J+1) - L(L+1) - 3/4]$$

con

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

dove $V(r)$ e' il potenziale centrale calcolato con HF . Per il litio e per gli stati piu' bassi degli alcalini $\lambda_{nl} > 0$ ed il livello $J = 3/2$ ha energia maggiore di $J = 1/2$. Naturalmente, lo stato fondamentale, essendo uno stato s non ha perturbazioni di spin-orbita. Nel sodio e potassio il termine 2D e i termini piu' alti hanno un ordine invertito.



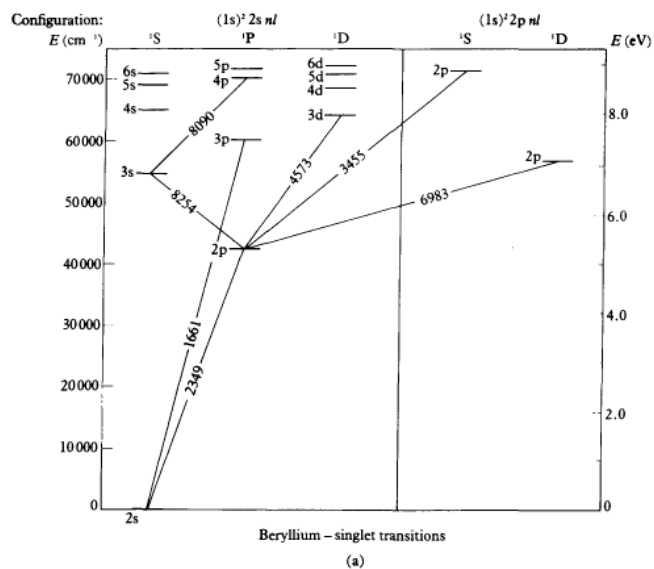


Questo fa sì che la transizione tra np e ns sia un doppietto (il famoso doppietto del sodio quando $n=3$), mentre la transizione $nd \rightarrow np$ coinvolge 2 stati del nd e 2 stati dell' np . Ciononostante è un tripletto (invece che un quadrupletto), perché la transizione $^2D_{5/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ è proibita in approssimazione di dipolo avendo $\Delta J = 2$.

7.2 Terre Alcaline: Be Mg Ca Sr Ba Zn Cd Hg

Gli atomi del gruppo terre alcaline hanno uno stato fondamentale che ricorda l' atomo di elio, due elettroni s . Come per l' elio, il sistema di livelli si separa in singoletti e tripletti con transizioni con $\Delta S = 0$.

Una particolarità sono gli stati in cui entrambi gli elettroni vanno in stati eccitati (displaced terms). Per il berillio per esempio stati con $1s^2 2p^2$. Una tipica transizione del genere è $2s2p \leftrightarrow 2p^2$. Nota che ancora le transizioni riguardano stati con stesso stato di spin.



8.5 Grotian diagram for transitions in beryllium (a) singlet (b) triplet energies are shown relative to the $(1s)^2 (2s)^2 ^1S$ ground state. Only a selection of transitions are shown, for sake of clarity. The numbers against the lines show the wavelength in angstroms. The 'displaced terms' are shown on the right-hand side of each diagram.

