

# Cap 5 Atomi a molti elettroni

C. Altucci, C. de Lisio, A. Porzio, S. Solimeno, A. Tagliacozzo  
Dip di Scienze Fisiche, Univ. "Federico II", Napoli

April 13, 2012

(Chapter head:)Atomi a molti elettroni

## 1 Elio

Nel cosiddetto modello a particelle indipendenti degli atomi a due elettroni viene trascurata l'interazione elettrostatica tra i due elettroni,  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ , oltreché tutti i contributi all'hamiltoniano che danno luogo alle strutture fine e iperfine. I due elettroni sono però soggetti al *principio di esclusione di Pauli*: ciò influenza drasticamente le proprietà di simmetria della funzione d'onda. Pertanto nel quadro del modello a particelle indipendenti la funzione d'onda dello stato fondamentale, non degenere, in funzione delle coordinate generalizzate  $q_1$  e  $q_2$  dei due elettroni,  $\Psi_0(q_1, q_2)$ , risulta uno stato di singoletto di spin (para) data da:

$$\Psi_0(q_1, q_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (1)$$

dove  $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  è una funzione d'onda spaziale simmetrica e  $\alpha(1)\beta(2) = \uparrow\downarrow$ ,  $\beta(1)\alpha(2) = \downarrow\uparrow$  sono le funzioni d'onda di spin o spinori. Pertanto, complessivamente la parte di spin della funzione d'onda è antisimmetrica per scambio dei due elettroni e questo comporta che la  $\Psi_0(q_1, q_2)$  sia globalmente antisimmetrica per scambio degli elettroni. L'interazione elettrostatica elettrone-elettrone non dipende dallo spin, pertanto il suo contributo all'energia dello stato fondamentale al primo ordine della teoria delle perturbazioni si scrive:

$$E_{|0\rangle}^{(1)} = \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \quad (2)$$

dove  $\psi_0^{(0)}$  sono le funzioni d'onda spaziali imperturbate. Nel S.I., essendo le  $\psi_0^{(0)}$  stati  $1s$ , si ha:

$$E_{|0\rangle}^{(1)} = \int |\psi_{1s}(r_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} |\psi_{1s}(r_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3)$$

che ha una semplice interpretazione. Infatti,  $\rho(r_1) = -e|\psi_{1s}(r_1)|^2$  può essere vista come la densità di carica continua associata al secondo elettrone. Perciò

l'integrale (3) è l'energia d'interazione elettrostatica di due distribuzioni di carica  $\rho(r_1)$  e  $\rho(r_2)$  parzialmente sovrapposte. Il contributo all'energia dello stato fondamentale proveniente dall'interazione elettrone-elettrone può venir calcolato anche col metodo variazionale. A questo proposito si ricorda che se  $|\Phi\rangle$  è un possibile stato del sistema in esame, che ha hamiltoniano  $H$ , allora il funzionale  $E[\Phi]$  dato da:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (4)$$

è stazionario per gli autostati dello spettro discreto di  $H$ . Inoltre, essendo:

$$E_{|g\rangle} \leq E[\Phi], \quad (5)$$

esso fornisce anche un principio di minimo per l'energia dello stato fondamentale: minimizzare  $E[\Phi]$  rispetto ad eventuali parametri e cioè imporre che  $\delta E = 0$  rispetto a questi parametri fornisce la miglior stima dell'energia dello stato fondamentale fatta a partire da stati della forma  $|\Phi\rangle$ . Ad esempio, partendo dalla funzione d'onda di prova per lo stato fondamentale dell'atomo di He:

$$\Phi(r_1, r_2; Z_e) = \frac{Z_e^3}{\pi} \exp^{-Z_e(r_1+r_2)}$$

dove  $Z_e$  è un parametro variazionale che fisicamente rappresenta la *carica effettiva* del nucleo vista da un elettrone, parzialmente schermata dall'altro elettrone, è facile vedere che:

$$E[\Phi] = E(Z_e) = Z_e^2 - 2ZZ_e + \frac{5}{8}Z_e,$$

per cui, minimizzando rispetto a  $Z_e$ , risulta  $Z_e = Z - \frac{5}{16}$  e  $E_{|g\rangle} = -(Z - 5/16)^2$  ryd., valore più vicino al risultato esatto dell'energia dello stato fondamentale di quanto non sia la correzione perturbativa al primo ordine. Quando si prendono in considerazione gli stati eccitati dello spettro dell'He e degli atomi a due elettroni più in generale è necessario ricordare che si tratta quasi sempre di stati eccitati di singola particella, ossia di stati per i quali uno dei due elettroni sta nello stato fondamentale e l'altro elettrone in uno degli stati eccitati di singola particella. Ciò accade in quanto l'energia necessaria a produrre il meno eccitato degli stati in cui entrambi gli elettroni siano eccitati è già più del potenziale di prima ionizzazione dell'He che è pari a 24.6 eV. Pertanto, uno stato doppiamente eccitato è altamente instabile. Gli autostati singolarmente eccitati dello spettro discreto sono della forma:

$$\psi_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)], \quad , n \geq 2 \quad (6)$$

dove le funzioni d'onda  $\psi_{-}^{(0)}$  corrispondono all'ortoeelio, essendo spazialmente antisimmetriche, mentre le funzioni d'onda  $\psi_{+}^{(0)}$  corrispondono al paraelio, essendo spazialmente simmetriche. L'autovalore dell'energia relativo alle autofunzioni

(6) per  $n$  assegnato è unico:

$$E_{1,n}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \text{ ryd.}, \quad , n \geq 2. \quad (7)$$

degenere in  $l$ ,  $m$  e nello scambio +/- (degenerazione di scambio) in eq. (6).

## 1.1 Modello semiclassico

**Exercise 1** *Si immagini che gli elettroni dello stato fondamentale descrivano due circonferenze identiche tenendosi allineati col nucleo. Calcolare il raggio dell'orbita e l'energia.*

Soluzione: Dal modello di Bohr discende che l'impulso  $p$  del singolo elettrone risulta legato al raggio  $a$  dell'orbita dalla relazione

$$p = \frac{\hbar}{a} = m_e \omega a$$

Essendo sottoposto alla forza coulombiana

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} \frac{7}{4} = m_e \omega^2 a$$

abbiamo che

$$a = \frac{4}{7} \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}$$

mentre

$$\begin{aligned} E &= m_e \omega^2 a^2 - \frac{4e^2}{4\pi\epsilon_0 a} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a} = \frac{\hbar^2}{m_e a^2} - \frac{7e^2}{8\pi\epsilon_0 a} = \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{7}{4}\right)^2 \frac{m_e^2}{\hbar^4} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} - \frac{7}{2} \frac{7}{4} \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} \\ &= -\left(\frac{7}{4}\right)^2 \frac{m_e e^4}{\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \end{aligned}$$

D'altra parte

$$\frac{m_e e^4}{\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} = 1 \text{ Rydberg}$$

per cui

$$E = -3.065 \text{ Rydberg}$$

valore questo non molto dissimile da quello sperimentale  $E_{\text{exp}} = -2.8 \text{ Ryd.}$

Inoltre, per l'interazione tra i due elettroni abbiamo

$$\langle v_H | \mathcal{V}_C | v_H \rangle = \int \frac{v_H^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e)}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \int \rho(\mathbf{r}_1) \left( \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} dV_2 \right) dV_1 = \int \rho(\mathbf{r}_1) V(r_1) dV_1$$

avendo posto

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{Z_e^3}{\pi} e^{-2Z_e r}$$

Scritta in questa forma  $\langle v_H | \mathcal{V}_C | v_H \rangle$  appare come l'energia coulombiana della distribuzione di carica  $\rho(\mathbf{r}_1)$  in presenza del potenziale centrale  $V(r_1)$  creato da  $\rho(\mathbf{r}_2)$ ,

$$V(r) = 4\pi \int_0^r \frac{1}{r'^2} \left( \int_0^{r'} \rho(r'') r''^2 dr'' \right) dr' = \frac{e^{-2Z_e r} (1 + Z_e r - e^{2Z_e r})}{r}$$

ovvero

$$\langle v_H | \mathcal{V}_C | v_H \rangle = Z_e^3 \int_0^\infty e^{-4Z_e r} (1 + Z_e r - e^{2Z_e r}) r dr = \frac{5}{8} Z_e$$

che combinata con le prime due fornisce ...

## 1.2 Momento angolare

**Exercise 2** Dimostrare che  $r_{12}$  commuta con  $L^2 = (\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2)^2$  e  $M = m_1 + m_2$ .

Soluzione: Se indichiamo con  $\phi_\xi$  l'angolo di rotazione intorno all'asse  $\xi = x, y, z$  possiamo esprimere  $L^2$  nella forma

$$L^2 = \left( \frac{\partial}{\partial \phi_{1x}} + \frac{\partial}{\partial \phi_{2x}} \right)^2 + \left( \frac{\partial}{\partial \phi_{1y}} + \frac{\partial}{\partial \phi_{2y}} \right)^2 + \left( \frac{\partial}{\partial \phi_{1z}} + \frac{\partial}{\partial \phi_{2z}} \right)^2$$

Poiché  $(\partial/\partial \phi_{1\xi} + \partial/\partial \phi_{2\xi}) r_{12} = 0$ , segue che  $L^2 r_{12} = L_z r_{12} = 0$ .

**Exercise 3** Determinare gli autostati  $\mathcal{Y}_{LM}^{l_1 l_2}$  del momento angolare risultante  $L$  di due elettroni di momento  $l_1$  e  $l_2$  considerando in particolare i casi  $l_1 = 0$  e  $l_2 = 1, l_1 = 1$  e  $l_2 = 1$  e  $l_1 = 1$  e  $l_2 = 2$ .

**Exercise 4** Risolvere il precedente esercizio utilizzando i coefficienti di Clebsch-Gordan.

## 1.3 Interazione elettrostatica tra gli elettroni nello stato fondamentale

**Exercise 5** Calcolare l'integrale di interazione coulombiana  $\langle v_H | \mathcal{V}_C | v_H \rangle$  tra gli elettroni dello stato fondamentale di singoletto.

Soluzione: Per l'interazione tra i due elettroni abbiamo

$$\langle v_H | \mathcal{V}_C | v_H \rangle = \int \frac{v_H^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; Z_e)}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \int \rho(\mathbf{r}_1) \left( \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} dV_2 \right) dV_1 = \int \rho(\mathbf{r}_1) V(r_1) dV_1$$

avendo posto

$$\rho(\mathbf{r}) = -\frac{Z_e^3}{\pi} e^{-2Z_e r}$$

Scritta in questa forma  $\langle v_H | \mathcal{V}_C | v_H \rangle$  appare come l'energia coulombiana della distribuzione di carica  $\rho(\mathbf{r}_1)$  in presenza del potenziale centrale  $V(r_1)$  creato da  $\rho(\mathbf{r}_2)$ ,

$$V(r) = 4\pi \int_0^r \frac{1}{r'^2} \left( \int_0^{r'} \rho(r'') r''^2 dr'' \right) dr' = \frac{e^{-2Z_e r} (1 + Z_e r - e^{2Z_e r})}{r}$$

ovvero

$$\langle v_H | \mathcal{V}_C | v_H \rangle = Z_e^3 \int_0^\infty e^{-4Z_e r} (1 + Z_e r - e^{2Z_e r}) r dr = \frac{5}{8} Z_e$$

#### 1.4 Calcolo sistematico dell'energia di interazione coulombiana tra due generici orbitali

L'energia di interazione  $\langle \gamma LSMM_s | \mathcal{V}_C | \gamma LSMM_s \rangle$  può essere calcolata utilizzando il teorema di Wigner-Eckart (v. Problemi) D'altra parte

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSMM_s | \mathcal{V}_C | \gamma LSMM_s \rangle &= \frac{1}{2} \langle n_1 n_2 l_1 l_2 LM | \mathcal{V}_C | n_1 n_2 l_1 l_2 LM \rangle \\ &+ (-1)^S \frac{1}{2} \langle n_1 n_2 l_1 l_2 LM | \mathcal{V}_C | n_2 n_1 l_2 l_1 LM \rangle \end{aligned}$$

Poiché  $\mathcal{V}_C$  commuta con  $L^2$  e  $L_z$  esso si comporta come un operatore scalare e dal *teorema di Wigner-Eckart* (v. Appendice C) discende che questi ultimi elementi di matrice sono indipendenti da  $M$ . Risulta quindi conveniente calcolarli per  $M = 0$ ,

*integrali diretti  
e di scambio*

$$\begin{aligned} \langle n_1 n_2 l_1 l_2 LM | \mathcal{V}_C | n_1 n_2 l_1 l_2 LM \rangle &= \langle n_1 n_2 l_1 l_2 L0 | \mathcal{V}_C | n_1 n_2 l_1 l_2 L0 \rangle \equiv J_L \\ \langle n_1 n_2 l_1 l_2 LM | \mathcal{V}_C | n_2 n_1 l_2 l_1 LM \rangle &= \langle n_1 n_2 l_1 l_2 L0 | \mathcal{V}_C | n_2 n_1 l_2 l_1 L0 \rangle \equiv K_L \end{aligned} \quad (8)$$

**Remark 6**  $J_L$  e  $K_L$  sono quantità indipendenti da  $M$ , note rispettivamente come *integrali diretti* (o di Coulomb) e *di scambio*.

Questi elementi di matrice si possono calcolare in vari modi, alcuni dei quali sono discussi nei problemi. Un metodo efficace è quello di espandere  $1/r_{12}$  in serie di prodotti di armoniche sferiche (v. Appendice C) che porta per funzioni d'onda che dipendono solo dalle coordinate radiali a sostituire  $1/r_{12}$  con  $1/r_>$  con  $r_> = \max(r_1, r_2)$ . Ne discende in tal caso

$$\begin{aligned} J_0 &= \langle n_1 n_2 0000 | \mathcal{V}_C | n_1 n_2 0000 \rangle = 4\pi \int_0^\infty \frac{u_{n_1}^2(r_1) u_{n_2}^2(r_2) r_1^2 r_2^2}{r_>} dr_1 dr_2 / \int_0^\infty u_{n_1}^2(r_1) u_{n_2}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ K_0 &= \langle n_1 n_2 0000 | \mathcal{V}_C | n_2 n_1 0000 \rangle = 4\pi \int_0^\infty \frac{u_{n_1}(r_1) u_{n_2}(r_1) u_{n_1}(r_2) u_{n_2}(r_2) r_1^2 r_2^2}{r_>} dr_1 dr_2 / \int_0^\infty u_{n_1}^2(r_1) u_{n_2}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \end{aligned}$$

Nel seguito calcoleremo  $J_0$  aiutandoci col teorema di Gauss.

**Remark 7** La matrice di  $\mathcal{V}_C$  ristretta al sottospazio di numeri quantici  $n_1 l_1 n_2 l_2 (= \gamma)$  fattorizza in  $2(L_{\max} - L_{\min})$  matrici ( $L_{\max} = l_1 + l_2, L_{\min} = |l_1 - l_2|$ ) ciascuna delle quali risulta  $(2L + 1)$ -volte degenera,

$$\langle \gamma LSMM_S | \mathcal{V}_C | \gamma LSMM_S \rangle = \frac{1}{2} \left( J_L + (-1)^S K_L \right) \underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}_{2L+1} \quad (9)$$

### 1.5 Calcolo integrale “coulombiano” $J_L$ e integrale di scambio $K_L$

**Exercise 8** Dimostrare che gli integrali coulombiano  $J_L$  e quello di scambio  $K_L$  relativi al potenziale di interazione  $\mathcal{V}_C = 1/r_{12}$  tra i due elettroni di un atomo di elio

$$\begin{aligned} \langle n_1 n_2 l_1 l_2 LM | \mathcal{V}_C | n_1 n_2 l_1 l_2 LM \rangle &= J_L \\ \langle n_1 n_2 l_1 l_2 LM | \mathcal{V}_C | n_2 n_1 l_2 l_1 LM \rangle &= K_L \end{aligned}$$

sono indipendenti dalla proiezione  $M$  del momento angolare risultante  $L$ , per cui possiamo porre

$$\begin{aligned} \langle n_1 n_2 l_1 l_2 L0 | \mathcal{V}_C | n_1 n_2 l_1 l_2 L0 \rangle &\equiv J_L \\ \langle n_1 n_2 l_1 l_2 L0 | \mathcal{V}_C | n_2 n_1 l_2 l_1 L0 \rangle &\equiv K_L \end{aligned}$$

**Exercise 9** Calcolare l'integrale coulombiano  $J_L$  per due elettroni negli stati  $|n_1 l_1\rangle$  e  $|n_2 l_2\rangle$  utilizzando i coefficienti di Clebsch-Gordan per comporre i momenti angolari.

Soluzione: Introducendo i coefficienti di Clebsch-Gordan

$$\mathcal{Y}_{L0}^{l_1 l_2}(\Omega_1, \Omega_2) = \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L0 \rangle Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) Y_{l_2 m_2}(\Omega_2)$$

e sviluppando in serie di polinomi di Legendre del potenziale di interazione coulombiano  $1/r_{12}$

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\Omega_2) Y_{lm}^*(\Omega_1)$$

otteniamo per l'integrale coulombiano

$$\begin{aligned} J_L &= \langle n_1 n_2 l_1 l_2 L0 | \mathcal{V}_C | n_1 n_2 l_1 l_2 L0 \rangle \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_{n_1 l_1}^2(r_1) P_{n_2 l_2}^2(r_2) \\ &\quad \times \sum_{m=-l}^l \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \left| \mathcal{Y}_{L0}^{l_1 l_2}(\Omega_1, \Omega_2) \right|^2 Y_{lm}(\Omega_2) Y_{lm}^*(\Omega_1) \end{aligned}$$

D'altra parte

$$\begin{aligned}
& \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \left| \mathcal{Y}_{L0}^{l_1 l_2}(\Omega_1, \Omega_2) \right|^2 Y_{lm}(\Omega_2) Y_{lm}^*(\Omega_1) \\
= & \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \left| \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L0 \rangle Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) Y_{l_2 m_2}(\Omega_2) \right|^2 Y_{lm}(\Omega_2) Y_{lm}^*(\Omega_1) \\
= & \sum_{m_1 m_2} \sum_{m'_1 m'_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L0 \rangle \langle l_1 l_2 m'_1 m'_2 | L0 \rangle \int d\Omega_1 Y_{l_1 m_1}^*(\Omega_1) Y_{l_1 m'_1}(\Omega_1) Y_{lm}^*(\Omega_1) \\
& \int d\Omega_2 Y_{l_2 m_2}^*(\Omega_2) Y_{l_2 m'_2}(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2) \\
= & \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L0 \rangle \langle l_1 l_2, m_1 + m, m_2 + m | L0 \rangle \int d\Omega_1 Y_{l_1 m_1}^*(\Omega_1) Y_{l_1, m_1 + m}(\Omega_1) Y_{lm}^*(\Omega_1) \\
& \int d\Omega_2 Y_{l_2 m_2}^*(\Omega_2) Y_{l_2, m_2 + m}(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2)
\end{aligned}$$

Temuto conto della relazione

$$\int_{4\pi} Y_{l_1 m_1}^*(\Omega) Y_{l_1, m_1 + m}(\Omega) Y_{lm}^*(\Omega) d\Omega = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_1 + 1)}{4\pi(2l + 1)}} \langle l_1 m_1, m | l, m \rangle$$

abbiamo

$$\begin{aligned}
& \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \left| \mathcal{Y}_{L0}^{l_1 l_2}(\Omega_1, \Omega_2) \right|^2 Y_{lm}(\Omega_2) Y_{lm}^*(\Omega_1) = \frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)} \langle l_1 l_1 00 | l0 \rangle \langle l_2 l_2 00 | l0 \rangle \\
& \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L0 \rangle \langle l_1 l_2, m_1 + m, m_2 + m | L0 \rangle \langle l_1 l_1, -m_1, m_1 + m | l, m \rangle \langle l_2 l_2, -m_2, m_2 + m | l, m \rangle
\end{aligned}$$

Poiché i coefficienti di Clebsch-Gordan di quest'ultima espressione sono diversi da 0 solo per  $0 \leq l \leq 2l_1$  e  $0 \leq l \leq 2l_2$  nell'espressione di  $J_L$  la somma si riduce ai soli termini  $0 \leq l \leq 2 \min(l_1, l_2)$ .

**Exercise 10** Calcolare l'integrale di scambio  $K_L$  per due elettroni negli stati  $|n_1 l_1\rangle$  e  $|n_2 l_2\rangle$ .

Soluzione: Per quello di scambio è immediato verificare che

$$\begin{aligned}
K_L &= \langle n_1 n_2 l_1 l_2 L0 | \mathcal{V}_C | n_2 n_1 l_2 l_1 L0 \rangle \\
&= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l + 1} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} P_{n_1 0}(r_1) P_{n_2 0}(r_1) P_{n_1 0}(r_2) P_{n_2 0}(r_2) \\
&\quad \times \sum_{m=-l}^l \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \mathcal{Y}_{l_2 l_1}^{L0}(\Omega_1, \Omega_2) \mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{L0}(\Omega_1, \Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2) Y_{lm}^*(\Omega_1)
\end{aligned}$$

**Exercise 11** Calcolare gli integrali coulombiano  $J_0$  e di scambio  $K_0$  per due elettroni negli orbitali  $s$ .

Soluzione:

$$\begin{aligned}
J_0 &= 4\pi \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{1}{r_>} P_{n_1 0}^2(r_1) P_{n_2 0}^2(r_2) \\
&= 4\pi \int_0^\infty dr_1 P_{n_1 0}^2(r_1) \left\{ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 P_{n_2 0}^2(r_2) + \int_{r_1}^\infty dr_2 \frac{1}{r_2} P_{n_2 0}^2(r_2) \right\} \\
K_0 &= 4\pi \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{1}{r_>} P_{n_1 0}(r_1) P_{n_2 0}(r_1) P_{n_1 0}(r_2) P_{n_2 0}(r_2) \\
&= 4\pi \int_0^\infty dr_1 P_{n_1 0}(r_1) P_{n_2 0}(r_1) \\
&\quad \times \left\{ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 P_{n_1 0}(r_2) P_{n_2 0}(r_2) + \int_{r_1}^\infty dr_2 \frac{1}{r_2} P_{n_1 0}(r_2) P_{n_2 0}(r_2) \right\}
\end{aligned}$$

**Exercise 12** Esprimere mediante i coefficienti di Clebsch-Gordan gli integrali  $\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 |\mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{L0}(\Omega_1, \Omega_2)|^2 Y_{lm}(\Omega_2) Y_{lm}^*(\Omega_1)$  che compaiono nel calcolo degli integrali diretti  $J_L$  e di scambio  $K_L$ .

Soluzione: Poiché

$$\mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{L0}(\Omega_1, \Omega_2) = \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L0 \rangle Y_{l_1 m_1}(\Omega_1) Y_{l_2 m_2}(\Omega_2)$$

abbiamo

$$\begin{aligned}
\mathcal{I} &= \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 |\mathcal{Y}_{l_1 l_2}^{L0}(\Omega_1, \Omega_2)|^2 Y_{lm}(\Omega_2) Y_{lm}^*(\Omega_1) \\
&= \sum_{m_1 m_2} \sum_{m=-l}^l \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L0 \rangle^2 \\
&\quad \times \int d\Omega_1 Y_{l_1 m_1}^2(\Omega_1) Y_{lm}^*(\Omega_1) \times \int d\Omega_2 Y_{l_2 m_2}^2(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2)
\end{aligned}$$

Esprimendo questi ultimi integrali in  $\Omega_1$  e  $\Omega_2$  mediante i coefficienti di Clebsch-Gordan otteniamo Per stati di tripletto  $2^3 S_1$  e per quello eccitato di singoletto  $2^1 S_0$  si possono utilizzare orbitali del tipo

$$\begin{aligned}
v_{1s}(r) &= \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Z_{in} r} , \\
v_{2s}(r) &= \frac{(Z_{ext}/2)^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \left(1 - Z_{ext} \frac{r}{2}\right) e^{-Z_{ext} r/2} \quad u.a., \quad (10)
\end{aligned}$$

ponendo  $\Psi_{2^3 S} = \Phi_{2^3 S} \chi_1$ ,  $\Psi_{2^1 S} = \Phi_{2^1 S} \chi_0$  dove<sup>1</sup>

$$\Phi_{\frac{2^3 S}{2^1 S}}(r_1, r_2) = \frac{v_{1s}(r_1) v_{2s}(r_2) \mp v_{2s}(r_1) v_{1s}(r_2)}{\sqrt{2(1 \mp S^2)}} ,$$

<sup>1</sup>C. Eckart, loc. cit. pag. ??.

con  $S$  integrale di sovrapposizione

$$S = \langle v_{1s} | v_{2s} \rangle = (2x)^{3/2} \frac{x-1}{\left(x + \frac{1}{2}\right)^4} ,$$

e  $x = Z_{in}/Z_{ext}$ .

Dall'Eq. (10) segue per i rispettivi funzionali dell'energia

$$E \left[ \begin{matrix} 2^3S \\ 2^1S \end{matrix} \right] (1 \mp S^2) = h[n_{1s}] + h[n_{2s}] + E_{dir}[n_{1s}, n_{2s}] \mp E_{sc}[n_{1s2s}, n_{2s1s}] ,$$

dove

$$\begin{aligned} h[n_{1s}] &= -\frac{Z_{in}^2}{2} + (Z_{in} - 2) \left\langle v_{1s} \left| \frac{1}{r} \right| v_{1s} \right\rangle \\ &= \frac{Z_{in}^2}{2} - 2Z_{in} , \\ h[n_{2s}] &= -\frac{Z_{ext}^2}{8} + (Z_{ext} - 2) \left\langle v_{2s} \left| \frac{1}{r} \right| v_{2s} \right\rangle \\ &= \frac{Z_{ext}^2}{8} - \frac{Z_{ext}}{2} , \\ E_{dir}[n_{1s}, n_{2s}] &= (4\pi)^2 \int_0^\infty v_{2s}^2(r_2) r_2^2 dr_2 \\ &\quad \left( \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} + \int_{r_2}^\infty \frac{1}{r_1} \right) v_{1s}^2(r_1) r_1^2 dr_1 , \\ E_{sc}[n_{1s2s}, n_{2s1s}] &= (4\pi)^2 \int_0^\infty v_{1s}(r_2) v_{2s}(r_2) r_2^2 dr_2 \\ &\quad \left( \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} + \int_{r_2}^\infty \frac{1}{r_1} \right) v_{1s}(r_1) v_{2s}(r_1) r_1^2 dr_1 Ry . \end{aligned}$$

Eckart trovò che  $E[2^3S_1]$  risulta minimo per

$$Z_{in} = 2.01 \quad Z_{ext} \sim 1.53$$

e l'energia corrispondente

$$E_{2^3S} = -2.167 Ry$$

risulta prossima al valore sperimentale

$$E_{2^3S}^{\text{exp}} = -2.175 Ry .$$

Al contrario trovò che il minimo di  $E[2^1S_0]$  forniva un potenziale di ionizzazione  $|E_{2^1S}|$  maggiore di  $|E_{2^3S}|$  in contrasto con l'osservazione sperimentale ( $|E_{2^1S}^{\text{exp}}| = 2.146 < |E_{2^3S}^{\text{exp}}| = 2.175 Ry$ ). Ciò implicava che le funzioni di prova

utilizzate per  $2^1S_0$  erano inadeguate (v. Tab. ?? per i valori di  $Z_{in}$  e  $Z_{ext}$  per le diverse funzioni d'onda dell'He).

$$\begin{aligned} \mathcal{I} &= \frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi(2l + 1)} \langle l_1 l_1 00 | l0 \rangle \langle l_2 l_2 00 | l0 \rangle \\ &\times \sum_{m_1 m_2} \sum_{m=-l}^l \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | L0 \rangle^2 \langle l_1 l_1 m_1 m_1 | lm \rangle \langle l_2 l_2 m_2 m_2 | l, -m \rangle \end{aligned}$$

## 1.6 Interazione particelle cariche

**Exercise 13** Calcolare l'energia di interazione coulombiana tra le cariche di due elettroni di un atomo d'elio associati alla funzione d'onda  $u_{1s}(r) = \left( \frac{Z_{eff}^3}{\sqrt{\pi}} \right) \exp(-Z_{eff} r)$  utilizzando l'espressione riportata nel Cap. 6 per funzioni d'onda che dipendono solo da  $r$ .

## 2 Interazione tra gli elettroni di un atomo

**Exercise 14** Calcolare l'energia media di interazione di due elettroni legati ad un nucleo di carica  $Z$  e di momenti angolari  $l_1 = r_1^2 \omega_1, l_2 = r_2^2 \omega_2$ . Assumendo che l'energia di interazione tra gli stessi coincida col potenziale Coulombiano  $\mathcal{V} = \frac{1}{R}$ , calcolare il valor medio di  $W$  assumendo che gli elettroni (i) descrivono orbite classiche circolari di raggi  $r_{1,2}$  in uno stesso piano attorno ad un nucleo, (ii) che siano descritti da funzioni d'onda di tipo idrogenoide  $R_{n_1 l_1}(r_1) Y_{l_1 0}(\theta_1, \phi_1), R_{n_2 l_2}(r_2) Y_{l_2 0}(\theta_2, \phi_2)$ . (iii) Confrontare infine l'energia di interazione con quella dei due elettroni per  $n_1 = 1, 2$  e  $n_2 = 1, 2, l_1, l_2 = 0, 1$

Soluzione: (i) La distanza  $R(t)$  tra i due elettroni è data da

$$R(t) = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos[(\omega_2 - \omega_1)t]}$$

Introducendo l'integrale ellittico di prima specie

$$K(m) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1 - m \sin^2 \theta}} d\theta$$

ed il periodo  $T = \frac{2\pi}{|\omega_2 - \omega_1|}$  di rivoluzione dell'elettrone 2 rispetto all'1, si ha

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{V}(t)} &= \frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{R(t)} dt = \frac{|\omega_2 - \omega_1|}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{|\omega_2 - \omega_1|}} \frac{1}{R(t)} dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 (1 - 2 \sin^2 \frac{\theta}{2})}} d\theta = \frac{2}{\pi r_1} \frac{K\left(\frac{4\xi}{(1+\xi)^2}\right)}{1+\xi} \end{aligned}$$

Si vede che  $\overline{\mathcal{V}(t)}$  è singolare per  $\xi = 1$ .

$L \setminus l$	0	1	2	3
0	0.28	0.28	0.28	$\frac{1}{2\sqrt{2}}$
2	0	0.25	0.18	$\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{5}}$
4	0	0	0.24	$\frac{3}{11\sqrt{2}}$

Table 1: Elementi di matrice di Eq. (1)

(ii) Per elettroni descritti da funzioni d'onda idrogenoidi (in u.a.)

$$R_{nl} = -N_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

con

$$\rho = \frac{2Z}{n} r$$

$$N_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2Z}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}$$

possiamo far uso dell'espansione

$$\frac{1}{R} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-L}^L \frac{4\pi}{2L+1} \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}(\theta_2, \phi_2)$$

per esprimere  $\langle \mathcal{V} \rangle$  nella forma

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2L+1} \langle |Y_{l_1 0}|^2 Y_{L0} \rangle \langle |Y_{l_2 0}|^2 Y_{L0} \rangle \int r_1^2 dr_1 \int r_2^2 dr_2 R_{n_1 l_1}^2(r_1) R_{n_2 l_2}^2(r_2) \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}}$$

dove

$$\begin{aligned} \langle |Y_{l_0}|^2 Y_{L0} \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{4\pi}} \frac{2l+1}{2} \sqrt{\frac{2L+1}{2}} \int (P_l(\theta))^2 P_L(\theta) \sin \theta d\theta \\ &= 2\pi \int_0^\pi \text{SphericalHarmonicY}[l, 0, \theta, 0]^2 \text{SphericalHarmonicY}[L, 0, \theta, 0] \text{Sin}[\theta] d\theta \end{aligned} \quad (11)$$

con la seconda espressione utilizzando le funzioni di Mathematica. Nell'acclusa tabella sono riportati diversi valori per  $l$  ( $0 \div 3$ ) e  $L$  ( $0 \div 4$ ).

D'altra parte

$$\begin{aligned} &\int r_1^2 dr_1 \int r_2^2 dr_2 R_{n_1 l_1}^2(r_1) R_{n_2 l_2}^2(r_2) \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} = 2Z \frac{n_1^3 n_2^3}{(2Z)^6} \frac{n_{<}^L}{n_{>}^{L+1}} N_{n_1 l_1}^2 N_{n_2 l_2}^2 \\ &\int \rho_1^2 d\rho_1 \int \rho_2^2 d\rho_2 e^{-\rho_1} \rho_1^{2l_1} \left(L_{n_1+l_1}^{1+2l_1}(\rho_1)\right)^2 e^{-\rho_2} \rho_2^{2l_2} \left(L_{n_2+l_2}^{1+2l_2}(\rho_2)\right)^2 \frac{\rho_{<}^L}{\rho_{>}^{L+1}} \\ &= \frac{n_1^3 n_2^3}{(2Z)^5} N_{n_1 l_1}^2 N_{n_2 l_2}^2 (I_{n_1 l_1 n_2 l_2 L} + I_{n_2 l_2 n_1 l_1 L}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I_{n_1 l_1 n_2 l_2 L} &= \frac{n_2^L}{n_1^{L+1}} \int_0^\infty d\rho_1 \int_0^{\rho_1} d\rho_2 e^{-\rho_1} \rho_1^{2+2l_1} \left( L_{n_1+l_1}^{1+2l_1}(\rho_1) \right)^2 e^{-\rho_2} \rho_2^{2+2l_2} \left( L_{n_2+l_2}^{1+2l_2}(\rho_2) \right)^2 \frac{\rho_2^L}{\rho_1^{L+1}} \\
&= \frac{n_2^L}{n_1^{L+1}} \int_0^\infty d\rho_1 \int_0^{\rho_1} d\rho_2 e^{-\rho_1} \rho_1^{2+2l_1} (n_1! \text{LaguerreL}[n_1-1, 1+2l_1, \rho_1])^2 \\
&\quad e^{-\rho_2} \rho_2^{2+2l_2} (n_2! \text{LaguerreL}[n_2-1, 1+2l_2, \rho_2])^2 \frac{\rho_2^L}{\rho_1^{L+1}}
\end{aligned}$$

Pertanto

$$\langle \mathcal{V} \rangle = \sum_{L=0}^{\infty} \langle \mathcal{V} \rangle_{n_1 l_1 n_2 l_2 L}$$

dove  $\langle \mathcal{V} \rangle_{n_1 l_1 n_2 l_2 L} = \frac{n_1^3 n_2^3}{(2Z)^5} N_{n_1 l_1}^2 N_{n_2 l_2}^2 \frac{4\pi}{2L+1} \langle |Y_{l_1 0}|^2 Y_{L0} \rangle \langle |Y_{l_2 0}|^2 Y_{L0} \rangle (I_{n_1 l_1 n_2 l_2 L} + I_{n_2 l_2 n_1 l_1 L})$   
(iii) In particolare i termini con  $L=2,4,..$  sono trascurabili. Infine

$$\begin{aligned}
E_{10100} &= -Z^2 \\
E_{20100} &= -\frac{5}{8} Z^2 \\
E_{21100} &= -\frac{5}{8} Z^2 \\
E_{20200} &= -\frac{1}{4} Z^2 \\
E_{2120} &= -\frac{1}{4} Z^2 \\
E_{21210} &= -\frac{1}{4} Z^2
\end{aligned}$$

## 2.1 Elio metastabile ottenuto dal paraelio per collisione con elettroni

Per ottenere atomi eccitati si usano di solito fasci di radiazione risonanti con la frequenza di transizione dallo stato fondamentale a quello eccitato. Per ottenere elio metastabile ( $2^3S_1$ ) da paraelio ( $1^1S_0$ ) non si possono utilizzare transizioni di dipolo elettrico e magnetico (v. Sez. ??) indotte da onde e.m. poichè gli elementi di matrice

$$\langle 1^1S_0 | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | 2^3S_1 \rangle = \langle 1^1S_0 | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | 2^3S_1 \rangle = 0$$

sono entrambi nulli.

L'elio metastabile viene prodotto in laboratorio investendo un fascio di paraelio ( $1^1S_1$ ) con un fascio di elettroni di energia  $> E[2^3S_1] - E[1^1S_0] = 19.83 \text{ eV}$ . Colpendo gli elettroni (1, 2) dell'elio con elettroni (3) di energia non molto maggiore di  $19.83 \text{ eV}$  si vede che gli elementi di matrice  $\langle \Psi_{1^1S}(1, 2, 3) | \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} | \Psi_{2^3S}(1, 2, 3) \rangle$

non sono identicamente nulli. Infatti, il sistema formato dall'atomo di elio allo stato fondamentale  $1^1S(1,2)\chi_0(1,2)$  e da un elettrone esterno  $\psi_e(3)\alpha(3)$  è descritto dalla funzione d'onda

$$\Psi_{1^1S\psi_e}(1,2,3) = (1 - P_{13} - P_{23})1^1S(1,2)\psi_e(3)\chi_0(1,2)\alpha(3)$$

mentre per quello relativo all'elio metastabile  $2^3S(1,2)\chi_1(1,2)$  e dallo stesso elettrone esterno nello stato  $\psi'_e(3)\alpha(3)$  si ha

$$\Psi_{2^3S\psi'_e}(1,2,3) = (1 - P_{13} - P_{23})2^3S(1,2)\psi'_e(3)\chi_1(1,2)\alpha(3)$$

Mentre nel caso di collisioni con fotoni (spin nullo) i precedenti elementi di matrice risultano nulli perchè gli spin risultanti dei due stati sono ortogonali, in quest'ultimo caso entrano in gioco gli spin di tre elettroni, per i quali si ha:

	$ \chi_0(1,2)\alpha(3)\rangle$	$ \chi_0(3,2)\alpha(1)\rangle$	$ \chi_0(1,3)\alpha(2)\rangle$
$\langle\chi_{10}(1,2)\alpha(3) $	0	$\langle\alpha(1)\beta(2) \alpha(1)\beta(2)\rangle$	$-\langle\beta(1)\alpha(2) \beta(1)\alpha(2)\rangle$
$\langle\chi_{10}(3,2)\alpha(1) $	$\langle\alpha(3)\beta(2) \beta(2)\alpha(3)\rangle$	0	$-\langle\beta(3)\alpha(2) \beta(3)\alpha(2)\rangle$
$\langle\chi_{10}(1,3)\alpha(2) $	$\langle\beta(1)\alpha(3) \beta(1)\alpha(3)\rangle$	$-\langle\beta(2)\alpha(1) \beta(2)\alpha(1)\rangle$	0

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

In breve a causa della indistinguibilità dei tre elettroni il proiettile può sostituire uno di quelli dell'elio permettendo così la transizione da paraelio ad ortoelio<sup>2</sup>.

## 2.2 Teorema del viriale

**Exercise 15** Valutare il rapporto tra l'energia cinetica e quella Coulombiana e confrontarlo con quello fornito dal teorema del viriale.

## 3 Metodo Hartree-Fock

Le funzioni d'onda vengono rappresentate mediante prodotti di funzioni a singolo elettrone (spin + posizione) organizzate sotto forma di determinanti di Slater in modo da garantire il cambiamento di segno per ogni scambio di particelle

$$\Psi_{H-F}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} u_1(q_1) & u_2(q_1) & \dots & u_N(q_1) \\ u_1(q_2) & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_1(q_N) & u_2(q_N) & \dots & u_N(q_N) \end{bmatrix} \quad (12)$$

Ognuna delle  $u_i(q) = v_i(\mathbf{r})\alpha/\beta$  soddisfa l'equazione di Schrödinger

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \mathcal{V}_d(r) - \mathcal{V}_{sc}(r) \right) v_i(r) = \varepsilon_i v_i(r) \quad (13)$$

<sup>2</sup>v.p.e. N. H. Mott et al., loc. cit. pag. ??, Sez. XI.5 e Fig. 45.

dove il *potenziale diretto*

$$\mathcal{V}_d(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (14)$$

è associato alla densità complessiva  $\rho(\mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N |v_i(\mathbf{r}')|^2$  mentre il *potenziale di scambio*  $\mathcal{V}_{sc}(\mathbf{r})$  è un operatore che trasforma la funzione  $v_i(\mathbf{r})$  secondo la seguente regola

$$\mathcal{V}_{sc}(\mathbf{r}) v_i(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{j \\ m_{si} = m_{sj}}} \left( \int \frac{v_j^*(\mathbf{r}') v_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \right) v_j(\mathbf{r}) \quad (15)$$

Le energie  $\varepsilon_i$  rappresentano le energie di ionizzazioni degli elettroni che occupano i vari gusci.

Con buona approssimazione  $\mathcal{V}_d(\mathbf{r})$  è un potenziale centrale, per cui le  $v_i(\mathbf{r})$  hanno la forma

$$v_i(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\hat{r})$$

Pertanto l'indice  $i$  sta per  $n, l, m$  mentre l'energia  $\varepsilon_{nl}$  dipende solo da  $n$  ed  $l$ .

### 3.1 Potenziale di scambio

**Exercise 16** Calcolare l'azione del potenziale di scambio  $K[n_j]$  sull'orbitale con spin  $u_j(q_j) = \chi_j P_j(r') Y_{l_j m_j} / r'$  con

Soluzione: E' immediato dimostrare con l'aiuto dell'espansione (??) che l'azione di  $K[n_j]$  sull'orbitale con spin  $u_j(q_j) = \chi_j P_j(r') Y_{l_j m_j} / r'$  con  $u_i(q_i) = \chi_i P_i(r) Y_{l_i m_i} / r$  è espressa da (v. (??)): l'azio

$$K[n_j] v_i(\mathbf{r}) = \sum_{l=|l_j-l_i|}^{|l_j+l_i|} \frac{4\pi}{2l+1} \langle Y_{l_j m_j}^* Y_{l_i m_i} Y_{l, m_i-m_j}^* \rangle \int_0^\infty P_j(r') P_i(r') \frac{r^l}{r^{l+1}} dr \\ \times Y_{l, m_i-m_j}(\hat{r}) v_j(\mathbf{r}) \quad ,$$

**Exercise 17** Dimostrare che il potenziale di scambio è un operatore Hermitiano.

Soluzione:

$$\langle f(\mathbf{r}) | \mathcal{V}_{sc}(\mathbf{r}) | g(\mathbf{r}) \rangle = \sum_i \int \int \frac{f^*(\mathbf{r}) v_i^*(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}') v_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ \langle g(\mathbf{r}) | \mathcal{V}_{sc}(\mathbf{r}) | f(\mathbf{r}) \rangle = \sum_i \int \int \frac{g^*(\mathbf{r}) v_i^*(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}') v_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \langle f(\mathbf{r}) | \mathcal{V}_{sc}(\mathbf{r}) | g(\mathbf{r}) \rangle^*$$

**Exercise 18** Considerare la funzione d'onda di Hartree  $\Psi'_H$  ottenuta trasformando linearmente le  $u_\alpha$ ,

$$u'_{\alpha_i} = \sum_j U_{ij} u_{\alpha_j}$$

(i) Provare che la  $\Psi'_{HF}$  corrispondente alla  $\Psi'_{Hf}$  è data da

$$\Psi'_{HF} = \det(\mathbf{U}) \Psi_{HF}$$

con  $\mathbf{U}$  matrice di componenti  $U_{ij}$ . (ii) Dimostrare che per  $\mathbf{U}$  trasformazione unitaria ( $\mathbf{U} \cdot \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1}$ )  $\Psi_{HF}$  e  $\Psi'_{HF}$  rappresentano, quindi, lo stesso stato.

**Exercise 19** Discutere le proprietà di simmetria rispetto ad operazioni di scambio delle seguenti funzioni d'onda

$$\Psi_{H-F}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_{H-F}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) \cdot \Psi_{H-F}^{(2)}(\mathbf{r}_{k+1}, \dots, \mathbf{r}_N)$$

dove

$$\Psi_{H-F}^{(1)} = \det \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_1(r_k) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_k(r_1) & \dots & \Psi_k(r_k) \end{bmatrix}; \Psi_{H-F}^{(2)} = \det \begin{bmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_{k+1}) & \dots & \Psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N-k}(\mathbf{r}_{k+1}) & \dots & \Psi_{N-k}(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix}$$

**Exercise 20** Scrivere il sistema di equazioni di Schrödinger per lo stato fondamentale del berillio.

Soluzione: la configurazione elettronica del Be è  $1s^2 2s^2$ . Pertanto, la funzione d'onda è espressa da

$$\Psi_{H-F}(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{bmatrix} v_1(1) \uparrow & v_1(1) \downarrow & v_2(1) \uparrow & v_2(1) \downarrow \\ v_1(2) \uparrow & v_1(2) \downarrow & v_2(2) \uparrow & v_2(2) \downarrow \\ v_1(3) \uparrow & v_1(3) \downarrow & v_2(3) \uparrow & v_2(3) \downarrow \\ v_1(4) \uparrow & v_1(4) \downarrow & v_2(4) \uparrow & v_2(4) \downarrow \end{bmatrix} \quad (16)$$

con le  $v_j$  che soddisfano il sistema di equazioni di Schrödinger

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{4}{r} + \mathcal{V}_d(r) - \mathcal{V}_{sc}(r) \right) v_1(r) &= \varepsilon_1 v_1(r) \\ \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \mathcal{V}_d(r) - \mathcal{V}_{sc}(r) \right) v_2(r) &= \varepsilon_2 v_2(r) \end{aligned} \quad (17)$$

e con il *potenziale diretto* e di *scambio* dati rispettivamente da

$$\mathcal{V}_d(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{v_1^2(r') + v_2^2(r')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' = 2\pi \int_0^\infty \frac{v_1^2(r') + v_2^2(r')}{r_{<}} r'^2 dr' \quad (18)$$

$$\mathcal{V}_{sc}(r) v_i(r) = 4\pi \int \frac{v_j^*(r') v_i(r')}{r_{<}} r'^2 dr' v_j(r) \quad (19)$$

## 3.2 Orbitali di Slater

## 3.3 Potenziale schermato

## 3.4 Regola di Koopmans

**Exercise 21** Utilizzando i dati spettroscopici del tungsteno reperibili sul sito della NIST [//physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/contents.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/contents.html) ricavare le energie di ionizzazione dei vari gusci e risalire allo spettro X.

**Exercise 22** Utilizzando i dati spettroscopici reperibili sul sito NIST [//physics.nist.gov/PhysRefData/D](http://physics.nist.gov/PhysRefData/D) ricavare i potenziali di ionizzazione dei vari gusci degli atomi del gruppo del ferro.

### 3.4.1 Metodo RHF (Restricted Hartree–Fock)

Con i singoli OA riempiti con due elettroni di spin opposti ( $v_i\alpha, v_i\beta$ ), sarà sufficiente limitarsi a risolvere un sistema di Hartree-Fock ristretto (RHF) con  $N/2$  OA ponendo

$$\mathcal{V}_{dir} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \mathcal{V}_{dir\ i} = 2\tilde{\mathcal{V}}_{dir}, \quad \mathcal{V}_{sc} = \sum_{i=1}^{N/2} \mathcal{V}_{sc\ i}.$$

Per integrare questo sistema non lineare si può sviluppare  $v_i$  in orbitali di tipo gaussiano<sup>3</sup>  $\chi_p(\mathbf{r}) = \chi_{\alpha_p}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_A)$  con  $\mathbf{R}_A = 0$  (GTO, Gaussian-type-orbitals) (v. Sez. ?? Eq. (??))

$$v_i(\mathbf{r}) = \sum_p C_{ip} P_p(\mathbf{r}) e^{-\alpha_p r^2}$$

Sostituendo nell'Eq. (??) si ottiene

$$\left(h + 2\tilde{\mathcal{V}}_{dir} - \mathcal{V}_{sc}\right) v_i = \left(h + 2\tilde{\mathcal{V}}_{dir} - \mathcal{V}_{sc}\right) \sum_p C_{ip} \chi_p = \varepsilon_i \sum_p C_{ip} \chi_p.$$

Da cui  $\sum_p C_{ip} \langle q | h + 2\tilde{\mathcal{V}}_{dir} - \mathcal{V}_{sc} | p \rangle = \varepsilon_i \sum_p \langle q | p \rangle C_{ip}$ , che scritta in forma vettoriale diventa l'equazione di Roothaan

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{C}_i = \varepsilon_i \mathbf{S} \cdot \mathbf{C}_i \quad (20)$$

con  $\mathbf{F} = \|\langle q | F | p \rangle\|$  matrice di Fock e  $\mathbf{S} = \|\langle q | p \rangle\|$  matrice di sovrapposizione. D'altra parte si ha

$$\langle q | h + 2\tilde{\mathcal{V}}_{dir} - \mathcal{V}_{sc} | p \rangle = \langle q | h | p \rangle + \left\langle \chi_q(\mathbf{r}) \left| \int \frac{|v_{1S}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right| \chi_p(\mathbf{r}) \right\rangle$$

<sup>3</sup>per espansioni in Gaussiane v.p.e. <http://www.gaussian.com/>; J. M. Thijssen, loc. cit. pag. ??, Sez. 4.3.2, 4.6.2 e 4.8.

mentre

$$\begin{aligned}
\langle q | 2\tilde{\mathcal{V}}_{dir} | p \rangle &= \sum_i \left\langle \chi_q(\mathbf{r}) \left| \int \frac{|v_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right| \chi_p(\mathbf{r}) \right\rangle \\
&= 2 \sum_i \sum_{rs} C_{ri}^* C_{si} \langle \chi_q(\mathbf{r}) \chi_r(\mathbf{r}') | \mathcal{V}_C | \chi_p(\mathbf{r}) \chi_s(\mathbf{r}') \rangle \\
&= 2 \sum_i \sum_{rs} C_{ri}^* C_{si} \langle qr | \mathcal{V}_C | ps \rangle \equiv \sum_{rs} P_{rs} \langle qr | \mathcal{V}_C | ps \rangle
\end{aligned}$$

con

$$P_{rs} = 2 \sum_i C_{ri}^* C_{si} ,$$

la matrice densità di Fock-Dirac introdotta in Sez. ???. Considerazioni analoghe si possono fare per  $\mathcal{V}_{sc}$  ottenendo così

$$\begin{aligned}
F_{qp} &= \langle q | h + 2\tilde{\mathcal{V}}_{dir} - \mathcal{V}_{sc} | p \rangle \\
&= h_{qp} + \frac{1}{2} \sum_{rs} P_{rs} (2 \langle qr | \mathcal{V}_C | ps \rangle - \langle qr | \mathcal{V}_C | sp \rangle) ,
\end{aligned}$$

mentre l'energia è data da

$$E = \sum_{pq} P_{qp} h_{qp} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} P_{qp} P_{rs} \left( \langle qr | \mathcal{V}_C | ps \rangle - \frac{1}{2} \langle qr | \mathcal{V}_C | sp \rangle \right) .$$

Pertanto, se si indica con  $\mathbf{V}_C^{(4)}$  il tensore del quarto ordine di componenti  $V_{srqp}^{(4)} = 2 \langle qr | \mathcal{V}_C | ps \rangle - \langle qr | \mathcal{V}_C | sp \rangle$  si ha

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \sum_i \mathbf{C}_i^* \mathbf{C}_i : \mathbf{V}_C^{(4)}$$

per cui l'Eq. (??) assume la forma vettoriale dell'*equazione di Roothaan* (v. Sez. ??)

$$\left( \mathbf{h} + \sum_j \mathbf{C}_j^* \mathbf{C}_j : \mathbf{V}_C^{(4)} \right) \mathbf{C}_k = \varepsilon_k \mathbf{S} \cdot \mathbf{C}_k \quad (21)$$

Risulta così evidente il carattere nonlineare di questa equazione, che va risolta iterativamente<sup>4</sup>

### 3.4.2 Metodo UHF (Unrestricted Hartree-Fock) e ROHF (Restricted Open-shell Hartree-Fock)

Per gusci non pieni l'Eq. (21) si separa in due,

$$\mathbf{F}_{\pm} \cdot \mathbf{C}_{\pm k} = \varepsilon_{\pm k} \mathbf{S} \cdot \mathbf{C}_{\pm k}$$

<sup>4</sup>v.p.e. J. M. Thijssen, loc. cit. pag. ??, Sez. 4.7 per l'illustrazione di una procedura di calcolo.

con  $+\uparrow$  e  $-\downarrow$

$$\mathbf{F}_{\pm} = \mathbf{h} + \sum_{\pm} \sum_j \mathbf{C}_{\pm j}^* \mathbf{C}_{\pm j} : \mathbf{V}_C^{(4)} + \sum_{\pm} \sum_j \mathbf{C}_{\pm j}^* \mathbf{C}_{\mp j} : \mathbf{V}_C^{(4)}$$

con  $\mathbf{V}_C^{(4)}$  tensore di componenti  $V_{srqp}^{(4)} = \langle qr | \mathcal{V}_C | ps \rangle$ .

Si ottengono buoni risultati utilizzando il metodo ROHF basato su due distinti operatori di Fock rispettivamente per il guscio chiuso e per quello aperto

$$\begin{aligned} F^{(gc)} &= h + \mathcal{V}_{dir} - \mathcal{V}_{sc}^{(gc)}, \\ F^{(ga)} &= h + \mathcal{V}_{dir} - \mathcal{V}_{sc}^{(ga)}, \end{aligned}$$

con

$$\mathcal{V}_{sc}^{(gc)} = \frac{1}{2} \sum_a m_a \mathcal{V}_{sca}, \quad \mathcal{V}_{sc}^{(ga)} = \frac{1}{2} \sum_a m_a \mathcal{V}_{sca} + \frac{1}{2} \sum_s \mathcal{V}_{scs},$$

dove  $m_a (= 1, 2)$  indica l'occupazione del generico orbitale  $u_a$  (sia del guscio chiuso che di quello aperto) mentre  $s$  indica solo gli orbitali occupati da un solo elettrone. Esempi importanti di questo tipo sono forniti dai metalli alcalini che posseggono un solo elettrone di valenza.

**Exercise 23** Ricavare il sistema di equazioni per gli OA del Li con riferimento al metodo UHF e ROHF

Soluzione: Il litio<sup>5</sup>, nel suo stato fondamentale, è descritto dalla funzione d'onda  $\Psi_{HF} = \mathcal{A} v_{1s\uparrow} \alpha v'_{1s\downarrow} \beta v_{2s\uparrow} \alpha$  con

$$\begin{aligned} (h + \mathcal{V}_{dir1s} + \mathcal{V}'_{dir1s} + \mathcal{V}_{dir2s} - \mathcal{V}_{sc2s}) v_{1s\uparrow} &= \varepsilon_{1\uparrow} v_{1s\uparrow}, \\ (h + \mathcal{V}_{dir1s} + \mathcal{V}'_{dir1s} + \mathcal{V}_{dir2s}) v'_{1s\downarrow} &= \varepsilon_{1\downarrow} v'_{1s\downarrow}, \\ (h + \mathcal{V}_{dir1s} + \mathcal{V}'_{dir1s} - \mathcal{V}_{sc1s}) v_{2s\uparrow} &= \varepsilon_{2} v_{2s\uparrow}, \end{aligned}$$

mentre nel ROHF dalla funzione d'onda  $\Psi_{HF} = \mathcal{A} v_{1s} \alpha v_{1s} \beta v_{2s} \alpha$  con

$$\begin{aligned} \left( h + \mathcal{V}_{dir1s} + \mathcal{V}_{dir2s} - \frac{1}{2} \mathcal{V}_{sc2s} \right) v_{1s} &= \varepsilon_1 v_{1s}, \\ (h + 2\mathcal{V}_{dir1s} - \mathcal{V}_{sc1s}) v_{2s} &= \varepsilon_2 v_{2s}. \end{aligned}$$

## 4 Metodo Fermi-Thomas

### 4.0.3 \*Funzionale densità (DFT) di Fermi-Thomas

L'integrazione dei sistemi di equazioni alle derivate parziali non lineari scaturite dai vari modelli HF-SCF presenta difficoltà numeriche notevoli. Si è visto in

<sup>5</sup>v.p.e. A.Balzarotti et al., loc. cit. pag. ??, Probb.1.1.28-29; C.S. Johnson and L.G. Pedersen, "Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics", Dover Publ., N. Y. 1986, Probb. 8.7-10.

Sez. 1.1.9 che buoni risultati si possono ottenere con la teoria del funzionale densità (DFT) introducendo il funzionale  $\mathcal{F}[n]$  così definito:

$$\mathcal{F}[n] = \mathcal{T}_s[n] + \mathcal{V}_N[n] + \mathcal{J}[n] - \mathcal{K}[n] \quad ,$$

con  $n(r) = 0$  per  $r > R$  e tale che

$$4\pi \int_0^R n(r) r^2 dr = N_e \quad , \quad (22)$$

essendo  $N_e$  il numero di elettroni.  $\mathcal{V}_N[n]$  rappresenta l'interazione col nucleo di carica  $Z_N$  (in generale<sup>6</sup>  $N \neq Z_N$ ),

$$\mathcal{V}_N[n] = -Z_N \int \frac{n(\mathbf{r})}{r} d^3\mathbf{r} \quad \text{Ry} \quad ,$$

$\mathcal{J}[n]$  sta per il termine di interazione coulombiano (??) mentre  $\mathcal{K}[n]$  rappresenta il contributo di scambio, che in approssimazione di densità locale (LDA) è rappresentato dall'*integrale di scambio di Dirac* (??).

Il funzionale dell'energia cinetica  $\mathcal{T}[n]$  si può ricavare sfruttando il fatto che gli elettroni atomici si muovono con buona approssimazione in un potenziale centrale  $\frac{Z}{r} - \mathcal{V}(r)$  con  $\mathcal{V}(r) = \delta\mathcal{J}[n]/\delta n$ .<sup>7</sup> Sotto tali ipotesi Fermi<sup>8</sup> e Thomas nel 1927, proposero un modello che prevedeva una dipendenza del termine cinetico  $\mathcal{T}[n]$  dalla potenza 5/3 della densità locale,

$$\mathcal{T}[n] = 4\pi \frac{3^{5/3}}{10} \pi^{4/3} \int_0^R n^{5/3}(r) r^2 dr \quad . \quad (23)$$

Mentre questa dipendenza si è dimostrata adeguata per gli atomi, Teller<sup>9</sup> dimostrò nel 1962 che essa porta per le molecole a risultati non-fisici.

#### 4.0.4 Calcolo di $\mathcal{T}[n]$

Assumendo che gli elettroni si muovano nel potenziale centrale  $\frac{Z_N}{r} - \mathcal{V}(r)$  l'Eq. (??) può essere riscritta nella forma

$$\frac{d^2}{dr^2} P_{nl} + k_{nl}^2(r) P_{nl} = 0 \quad (24)$$

---

<sup>6</sup>Nella discussione che seguirà si considereranno sia atomi neutri che carichi positivamente o negativamente.

<sup>7</sup>per una discussione dettagliata del metodo Fermi-Thomas v.p.e. V. Marigliano-Ramaglia, Appunti delle lezioni di struttura della materia. <http://people.na.infn.it/~mariglia/struttura/struttura.pdf>.

<sup>8</sup>E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo", Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 62 (1927).

<sup>9</sup>E. Teller, On the stability of molecules in Thomas-Fermi theory, Rev. Mod. Phys., 34, 627 (1962); v. anche L. Spruch, Pedagogical notes on Thomas-Fermi theory (and on some improvements): atoms, stars, and stability of bulk matter, Rev. Mod. Phys., 63, 1512 (1991).

dove

$$k_{nl}(r) = \sqrt{\varepsilon_{nl} + \frac{Z}{r} - \mathcal{V}_{dir}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}}.$$

Si assume che per  $l \neq 0$  il radicando sia maggiore di zero nell'intervallo  $I = (r_{\min} < r < r_{\max})$ , che si annulli in  $r_{\min}$  e  $r_{\max}$  e che risulti negativo all'esterno. La funzione

$$f_{nl}(r) = \frac{\sin \left[ \int_{r_{\min}}^r k_{nl}(r') dr' + \frac{\pi}{4} \right]}{\sqrt{k_{nl}(r)}} \quad (25)$$

soddisfa l'equazione

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + k_{nl}^2 \right) f_{nl} = \frac{3k_{nl}'^2 - 2k_{nl}k_{nl}''}{4k_{nl}^2} f_{nl}.$$

Se il lato destro di questa equazione si può trascurare,  $f_{nl}(r)$  è un integrale dell'Eq.(24): il che accade per  $k_{nl}'(r)/k_{nl}^2 \rightarrow 0$ . D'altra parte per  $r \rightarrow r_{\min}$  il lato destro tende ad esplodere e  $f_{nl}(r)$  non soddisfa più la (24). In questa regione la (24) si riduce all'equazione di Airy (v. Sez. ??)

$$\frac{d^2}{dr^2} P_{nl} + (r - r_{\min}) K_{\min} P_{nl} = 0, \quad (26)$$

con  $K_{\min} = \left. \frac{d}{dr} k_{nl}^2(r) \right|_{r=r_{\min}}$ , soddisfatta dalla funzione  $Ai(-K_{\min}(r - r_{\min}))$  (v. Eq. (??)). Analogo discorso si può fare per  $r = r_{\max}$ . Perchè la soluzione (25) tenda alla (??) per  $r \rightarrow r_{\min}$  e si ricongiunga con quella analoga ottenuta partendo da  $r_{\max}$  deve essere soddisfatta la condizione

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} k_{nl}(r) dr = \left( m + \frac{1}{2} \right) \pi > 0$$

con  $m$  intero, da cui segue

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} (k_{n+1,l}(r) - k_{nl}(r)) dr = \pi \simeq \frac{\varepsilon_{n+1,l} - \varepsilon_{nl}}{2} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dr}{k_{nl}(r)}. \quad (27)$$

Dalla (??) si evince che  $P_{nl}(r)$  decade rapidamente a 0 al di fuori dell'intervallo  $I$ , mentre all'interno si può approssimare con

$$P_{nl}(r) = C_{nl} \frac{\sin \left[ \int_{r_{\min}}^r k_{nl}(r') dr' + \frac{\pi}{4} \right]}{\sqrt{k_{nl}(r)}},$$

dove  $C_{nl}$  va scelto in modo da soddisfare la relazione di normalizzazione

$$\int P_{nl}^2(r) dr = C_{nl}^2 \int_{r_{\min}+\varepsilon}^{r_{\max}-\varepsilon} \frac{\sin^2 \left[ \int_{r_{\min}}^r k_{nl}(r') dr' + \frac{\pi}{4} \right]}{k_{nl}(r)} dr = 1,$$

avendo rimosso i contributi trascurabili a ridosso di  $r_{\min}$  e  $r_{\max}$ .

Poichè  $\sin^2 \left[ \int_{r_{\min}}^r k_{nl}(r') dr' + \frac{\pi}{4} \right]$  oscilla rapidamente rispetto alla variazione di  $k_{nl}(r)$ , si può sostituire  $\sin^2[\dots]$  con  $1/2$  per cui tenendo conto della (27) si ottiene

$$C_{nl}^2 = \frac{\varepsilon_{n+1,l} - \varepsilon_{nl}}{\pi}.$$

Considerazioni analoghe si possono fare per  $l = 0$ . In tal caso  $r_{\min}$  va sostituito da 0 ed il termine oscillante da  $\sin \left[ \int_0^r k_n(r') dr' \right]$  dovendo  $P_n(r)$  annullarsi nell'origine. Per il resto restano valide le precedenti relazioni. La procedura seguita è nota come *metodo WKB*<sup>10</sup>.

Le autofunzioni che contribuiscono alla densità  $n(\mathbf{r}) = \sum_{nlm} |v_{nlm}(\mathbf{r})|^2$  sono quelle per cui  $\varepsilon_{nl}$  risulta compreso nell'intervallo

$$\varepsilon_F \geq \varepsilon_{nl} \geq -\frac{Z_N}{r} + \mathcal{V}_{dir}(r) + \frac{l(l+1)}{r^2},$$

dove si è introdotto il massimo autovalore  $\varepsilon_F$  degli orbitali occupati dagli  $N$  elettroni, noto come *energia di Fermi*.

Essendo il sottoguscio  $nl$  pieno, il contributo complessivo di  $P_{nl}^2 |Y_{lm}|^2$  alla densità si ottiene sommando  $|Y_{lm}|^2$  su  $m$  e moltiplicando per 2, per cui (v. (??) e (??))

$$n_{nl}(\mathbf{r}) \simeq \frac{2l+1}{(2\pi)^2 r^2} \frac{\varepsilon_{n+1,l} - \varepsilon_{nl}}{k_{nl}(r)}.$$

Sommando poi su  $n$  e  $l$  si arriva al risultato

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{nl} n_{nl}(\mathbf{r}) = \sum_{nl} \frac{2l+1}{(2\pi)^2 r^2} \frac{\varepsilon_{n+1,l} - \varepsilon_{nl}}{k_{nl}(r)} \\ &= 2 \sum_l \frac{2l+1}{(2\pi)^2 r^2} k_{nl}(r) = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3(r), \end{aligned}$$

dove

$$k_F(r) = \sqrt{\varepsilon_F + \frac{Z_N}{r} - \mathcal{V}_{dir}(r)}.$$

Per l'energia cinetica si ha

$$\mathcal{T}[n] = \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \nabla v_i^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla v_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \simeq \frac{1}{2} \sum_i \int |\nabla v_i(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r},$$

avendo ignorato gli integrali di sovrapposizione di funzioni d'onda diverse. D'altra parte

$$\nabla v_{nlm}(\mathbf{r}) \simeq \frac{C_{nl} \sqrt{k_{nl}(r)} Y_{lm}}{r} \cos \left[ \int^r k_{nl}(r) dr' \right].$$

Considerazioni analoghe a quelle relative a  $n_{nl}(r)$  portano al risultato

$$\sum_m |\nabla v_{nlm}(\mathbf{r})|^2 \simeq \frac{2l+1}{(2\pi)^2 r^2} (\varepsilon_{n+1,l} - \varepsilon_{nl}) k_{nl}(r).$$

<sup>10</sup>v.p.e. G. Esposito et al., loc. cit. pag. ??, Sez. 4.8; S. Flugge, loc. cit. pag. ??, Sez. E.

che sommato su  $n$  e  $l$

$$\begin{aligned} \sum_{nlm} |\nabla v_{nlm}(\mathbf{r})|^2 &= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{2}{3} \sum_l \frac{2l+1}{r^2} k_{n_{\max} l}^3(r) \\ &= \frac{1}{10\pi^2} k_F^5(r), \end{aligned}$$

conferma la (23).

#### 4.0.5 Calcolo di $n(r)$

Utilizzando l'espressione (23) di  $T[n]$  e l'*integrale di scambio di Dirac* (??) il funzionale  $\mathcal{F}[n]$  assume la forma di Fermi-Thomas

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{FT}[n] &= 4\pi \int_0^R \left[ \frac{3^{5/3}}{10} \pi^{4/3} n^{2/3}(r) - \frac{Z_N}{r} - \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(r)^{1/3} \right] n(r) r^2 dr \\ &\quad + \frac{1}{2} 4\pi \int_0^R \int_0^R \frac{n(r')}{r_{>}} r'^2 dr' n(r) r^2 dr. \end{aligned}$$

Per minimizzare  $\mathcal{F}_{FT}[n]$  si impone l'annullamento della variazione

$$\begin{aligned} \delta(\mathcal{F}_{FT}[n] - \mu N_e) &= \int_0^R \left[ \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}(r) - \frac{Z_N}{r} \right. \\ &\quad \left. + 4\pi \int_0^R \frac{n(r')}{r_{>}} r'^2 dr' - \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(r)^{1/3} - \mu \right] \delta n(r) r^2 dr = 0, \end{aligned}$$

con  $\mu$  moltiplicatore di Lagrange associato al vincolo (22). Per soddisfare questa condizione per una generica variazione  $\delta n(r)$  si deve avere

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n^{2/3}(r) - \frac{Z_N}{r} + 4\pi \int_0^R \frac{n(r')}{r_{>}} r'^2 dr' - \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(r)^{1/3} = \mu.$$

In particolare per  $r = R$  deve risultare

$$-\frac{Z_N}{R} + \frac{N_e}{R} = \mu.$$

Ignorando il termine di scambio ed introducendo il potenziale diretto  $\mathcal{V}_{dir}(r)$  si perviene all'equazione di base del modello Fermi-Thomas

$$\begin{aligned} n(r) &= \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left( -\frac{Z}{r} - \mathcal{V}_{dir}(r) + \frac{N_e - Z_N}{R} \right)^{3/2} \quad r < R, \\ n(R) &= 0 \text{ u.a.}, \end{aligned} \tag{28}$$

dove

$$\frac{1}{2} 4\pi \int_0^R \frac{n(r')}{r_{>}} r'^2 dr' = \mathcal{V}_{dir}(r).$$

Il potenziale  $-Z_N/r + \mathcal{V}_{dir}(r)$  deve soddisfare l'equazione di Poisson con sorgente  $n(r)$ , ovvero deve risultare

$$\nabla^2 \left[ \frac{Z_N}{r} - \mathcal{V}_{dir}(r) \right] = \frac{Z_N}{r} \frac{d^2}{dr^2} \phi(r) = 4\pi n(r) . \quad (29)$$

con  $\phi(r)$  la funzione ausiliare

$$\phi(r) = \frac{1}{2Z} (3\pi^2)^{2/3} r n^{2/3}(r) = 1 + \frac{N_e - Z_N}{ZR} r - \frac{r}{Z} \mathcal{V}_{dir}(r) .$$

Poichè  $\mathcal{V}_{dir}(r)$  è creato dalla sola densità elettronica sarà  $\lim_{r \rightarrow 0} r \mathcal{V}_{dir}(r) = 0$  da cui discende  $\phi(0) = 1$  e

$$n(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2Z_N}{r} \right)^{3/2} ,$$

Inutile dire che una densità che esplode per  $r \rightarrow 0$  è in contrasto con quanto previsto dalle funzioni d'onda atomiche!

Utilizzando il raggio  $a_Z = \frac{(3\pi)^{2/3}}{2^{7/3}} Z^{-1/3} = 0.885341 \cdot Z_N^{-1/3}$  u.a., come unità di lunghezza e introducendo la variabile  $x = r/a_Z$  si ha

$$n(x) = \frac{Z_N}{4\pi a_Z^3} \left( \frac{\phi}{x} \right)^{3/2} ,$$

mentre la (29) assume la forma dell'*equazione di Thomas-Fermi*<sup>11</sup>

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = \frac{\phi^{3/2}(x)}{\sqrt{x}} , \quad (30)$$

con condizioni ai limiti per  $x = 0$  e  $x = X = R/a_Z$

$$\phi(0) = 1, \quad \phi(X) = 0, \quad X \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_X = -\frac{Z_N - N}{Z} .$$

Quest'ultima condizione fissa il raggio  $X$  di uno ione di assegnato numero atomico. In particolare per atomi neutri  $X = \infty$  e l'ultima condizione ai limiti diventa  $\lim_{x \rightarrow \infty} x \frac{d\phi}{dx} = 0$ .

#### 4.0.6 Funzione ausiliare $\phi(r)$ di Fermi-Thomas

Dal momento che nella (30) compare  $\sqrt{x}$  al denominatore del lato destro, conviene integrarla partendo da  $x = X$ , scegliendo  $X$  per tentativi controllando che alla fine dell'integrazione si abbia  $X(0) = 1$  (in Fig. 1 è riportato un esempio per lo ione  $\text{Na}^+$ ).  $\phi$  è una funzione decrescente da 1 a 0 per  $x \in (0, X)$ . In

<sup>11</sup>v.p.e. S. Flugge, loc. cit. pag. ??, Prob. 172.

particolare per un atomo neutro  $X = \infty$ . In tal caso in prossimità dell'origine  $\phi$  è approssimata da

$$\phi(x) \approx 1 - 1.58807x + \frac{4}{3}x^{3/2} + \dots,$$

mentre all'infinito  $\phi(x)$  tende a

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) \approx 144x^{-3}.$$

Il fatto che  $\phi(x)/x$  risulti una funzione decrescente di  $x$  implica che  $k_{nl}^2(r) = \varepsilon_{nl} + \frac{Z_N}{r} \phi(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}$  ammette due punti di nullo  $r_{\min}$  e  $r_{\max}$ , consistentemente con l'assunzione di partenza.

Se da un lato il modello illustrato fornisce utili indicazioni sulle densità elettroniche in atomi a molti elettroni, è affetto da gravi anomalie dovute al fatto che prevede una singolarità della densità  $n$  per  $r = 0$  ( $n(r) \simeq \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2Z_N}{r}\right)^{3/2}$ ). Il fatto che gli atomi neutri siano descritti da un'unica funzione  $\phi(r/a_Z)$  porterebbe a concludere che il relativo diametro  $D$  calcolato col metodo di F-T dovrebbe scalare come  $a_Z = 0.885341 \times Z^{-1/3}$  mentre i valori sperimentali di  $D$  variano attorno al valore costante di  $2 \times 10^{-10} m$ .

**Example 24** *Andamento della funzione ausiliare  $\phi(r)$  di Fermi-Thomas*

Dal momento che nella (30) compare  $\sqrt{x}$  al denominatore del lato destro, conviene integrarla partendo da  $x = X$ , scegliendo  $X$  per tentativi controllando che alla fine dell'integrazione si abbia  $X(0) = 1$  (in Fig. 1 è riportato un esempio<sup>12</sup> per lo ione  $\text{Na}^+$ ).

```
s = NDSolve[{x'[t] == y[t], y'[t] == x[t]^{3/2}/(-t + 11.606)^{1/2},
x[0] == 0, y[0] == 1/(11 * 11.606)}, {x, y}, {t, 0, 11.60599}];
Evaluate[x[11.60599]/.s]; funcphi[r_] := Evaluate[x[-r + 11.606]/.s];
FTphi = Plot[funcphi[r], {r, 0, 11.60599}];
FTrho = Plot[(funcphi/r)^{3/2}r^2, {r, 0, 11.60599}];
```

---

```
12s = NDSolve[{x'[t] == y[t], y'[t] == x[t]^{3/2}/(-t + 11.606)^{1/2},
x[0] == 0, y[0] == 1/(11 * 11.606)}, {x, y}, {t, 0, 11.60599}];
Evaluate[x[11.60599]/.s]; funcphi[r_] := Evaluate[x[-r + 11.606]/.s];
FTphi = Plot[funcphi[r], {r, 0, 11.60599}];
FTrho = Plot[(funcphi/r)^{3/2}r^2, {r, 0, 11.60599}];
```

[width=0.8]FT.ps

Figure 1: (sinistra) integrale  $\phi(x)$  dell'equazione nonlineare di Fermi-Thomas calcolato per l' $\text{Na}^+$  ( $(Z - N)/Z = 1/11$ ) e densità radiale  $x^2\rho(x)$  (destra) in funzione della coordinata radiale normalizzata  $x = r/a_Z$ .

$\frac{1}{S_0}$	$s^2$ He, Be, Ca, Sr, Ba, Ra	$p^6$ Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	$d^{10}$ Zn, Pd, Cd	$6s^2 4f^{14}$ Yb	$6s^2 4f^{14} d^{10}$ Hg
$\frac{2}{S_{1/2}}$	$s$ H, Li, Na, Rb, Cs, Fr	$6s 4f^{14} 5d^{10}$ Au	$\frac{4}{S_{3/2}}$ $4s 3d^5$ Cr	$p^3$ P, As, Sb, Bi	
$\frac{6}{S_{5/2}}$	$d^5$ Mn, Tc, Re	$\frac{7}{S_3}$ $7s^2 5f^7$ Am	$\frac{3}{P_0}$ $p^2$ C, Si, Ge, Sn, Pb	$5s 4d^5$ Mo	
$\frac{8}{S_{7/2}}$	$6s^2 4f^7$ Eu	$\frac{2}{P_{3/2}}$ $p^5$ F, Br, I, At	$\frac{3}{P_2}$ $3d^4$ Nb		$p^4$ O, S, Se, Te, Po
$\frac{2}{P_{1/2}}$	$p$ B, Al, Ga, In, Tl	$\frac{6}{D_{1/2}}$ $d^4$ W	$\frac{2}{D_{3/2}}$ $5s 4d^4$ Pt		$d$ Sc, Y, La, Lu, Ac, (Lw)
$\frac{5}{D_0}$	$4f^7 5d$ Gd	$\frac{5}{F_7/2}$ $5f^7 6d$ Cm	$\frac{3}{D_3}$ $f^6$ Sm, Pu	$6s 4f^{14} 5d^9$ Pt	
$\frac{9}{D_2}$	$d^6$ Os	$\frac{7}{F_0}$ $d^2$ Ti, Hf, Th	$\frac{4}{F_{3/2}}$ $f^{13}$ Tm, (Md)	$\frac{4}{F_{9/2}}$ $4f 5d$ Ce	$d^3$ V, Ta
$\frac{5}{D_4}$	$5s 4d^7$ Ru	$\frac{2}{F_{7/2}}$ $(^1G_4)$ $f^{12}$ Er	$\frac{4}{F_{9/2}}$ $f^9$ Tb	$(^6H_{5/2})$ $8H_{17/2}$ Dy	$d^7$ Co
$\frac{3}{F_2}$	$f^{12}$ Er	$\frac{6}{H_{15/2}}$ $(^5I_8)$ $f^{11}$ Ho	$\frac{4}{F_{9/2}}$ $f^{10}$ Dy	$(^4K_{11/2})$ $5f^8 6d$ Bk	$f^5$ Pm
$\frac{5}{F_5}$	$f^{11}$ Ho	$\frac{4}{F_{9/2}}$ $5f^3 6d$ U		$5f^2 6d$ Pa	
$(^3H_6)$	$5f^4 6d$ Np				
$(^4I_{15/2})$					
$\frac{6}{L_{11/2}}$					

Table 2: Termini relativi agli stati fondamentali dei vari elementi. I termini in parentesi sono stimati.

## 5 Accoppiamento LS e regole di Hund

Per individuare i termini relativi agli elettroni equivalenti di gusci incompleti valgono le seguenti regole di Hund:

Prima regola: per una assegnata configurazione il termine di energia minima è quello che corrisponde al valore massimo di  $S$ . Le energie degli altri termini crescono al diminuire di  $S$ .

Seconda regola: per un assegnato valore di  $S$ , il termine col massimo valore di  $L$  ha l'energia minima.

Terza regola: se gli elettroni di valenza sono in numero inferiore alla metà del massimo numero collocabile nel relativo guscio ( $n < 2L + 1$ ) lo stato di energia minima corrisponde al minimo valore di  $J$ . Per  $n > 2L + 1$  il minimo si ha per  $J$  massimo. Quando  $n = 2L + 1$  non si ha nessuna separazione. Infatti, in quest'ultimo caso  $L = 0$ . Fanno eccezione a questa regola gli stati eccitati di tripletto dell'elio.

Per individuare i termini dello stato fondamentale (v. Tab.) di una configurazione di elettroni equivalenti di momento angolare  $\ell$  si deve calcolare il momento angolare risultante  $L$  massimo. A tal fine vanno sistemati i singoli elettroni nei vari orbitali di numeri quantici  $m$  variabili tra  $+\ell$  e  $-\ell$ , partendo dal valore più grande  $+\ell$  e diminuendo progressivamente di un'unità verso quello più piccolo  $-\ell$ . Una volta occupati tutti gli orbitali si porrà  $L$  uguale alla somma dei numeri quantici  $m$ .

$s \Rightarrow^2 S$	$p, p^5 \Rightarrow^2 P$	$d, d^9 \Rightarrow^2 D$
$s^2 \Rightarrow^1 S$	$p^2, p^4 \Rightarrow^1 (S, D), {}^3 P$	$d^2, d^8 \Rightarrow^1 (S, D, G), {}^3 (P, F)$
	$p^3 \Rightarrow^2 (P, D), {}^4 S$	$d^3, d^7 \Rightarrow^2 (P, D, F, G, H), {}^4 (P, F)$
	$p^6 \Rightarrow^1 S$	$d^4, d^6 \Rightarrow^1 (S, D, F, G, I), {}^3 (P, D, F, G, H), {}^5 D$
		$d^5 \Rightarrow^2 (S, P, D, F, G, H, I), {}^4 (P, D, F, G), {}^6 S$
		$d^{10} \Rightarrow^1 S$

Table 3: Termini associabili alle configurazioni  $(nl)^k$ . Gli indici sottostanti alcuni termini stanno ad indicare il numero di volte con cui uno stesso termine può ricorrere per indicare stati diversi

**Exercise 25** *Nell'ipotesi che valga l'accoppiamento L-S elencare i possibili termini spettrali  ${}^{2S+1}L$  e quelli di struttura fine  ${}^{2S+1}L_J$  delle seguenti configurazioni elettroniche: (1)  $ns\ n's'$ , (2)  $ns, n'p$ , (3)  $ns, n'd$ , (4)  $nd^2$ , (5)  $np, n'p\ n''p$ , (6)  $np^3$*

**Exercise 26** *Trovare i termini fondamentali degli elementi della serie del ferro*  
 $Sc = [Ar]4s^23d, Ti = [Ar]4s^23d^2, V = [Ar]4s^23d^3, Cr = [Ar]4s3d^5, Mn = [Ar]4s^23d^5, Fe = [Ar]4s^23d^6, Co = [Ar]4s^23d^7, Ni = [Ar]4s^23d^8,$   
 $Cu = [Ar]4s3d^{10}, Zn = [Ar]4s^23d^{10}$  *utilizzando i termini riportati nella tabella 3.*

Soluzione: Per lo scandio  $S = 1/2, L = D$  per cui  ${}^2D_{3/2}$ ; per il titanio  $S = 1, L = F$  e  ${}^3F_2$ , per il vanadio  $S = 3/2, L = F$  e  ${}^4F_{3/2}$ ; per il cromo  $S = 3, L = 0$  e  ${}^7S_3$ ; per il manganese  $S = 5/2, L = S$  e  ${}^6S_{5/2}$ ; per il ferro  $S = 2, L = D$  e  ${}^5D_4$ ; per il cobalto  $S = 3/2, L = F$  e  ${}^4F_{9/2}$ , per il nickel  $S = 1, L = F$  e  ${}^3F_4$ , per il rame  $S = 1/2, L = S$  e  ${}^1S_0$ , per lo zinco  $S = 0, L = S$  e  ${}^1S_0$

**Exercise 27** *Utilizzando le regole di Hund calcolare il momento magnetico di un atomo nello stato fondamentale con configurazione elettronica  $np^5$  e  $nd^3$ .*

**Exercise 28** *Conoscendo le configurazioni elettroniche dei seguenti atomi: B :  $[He]2s^22p$ , C :  $[He]2s^22p^2$ , N :  $[He]2s^22p^3$ , O :  $[He]2s^22p^4$ , F :  $[He]2s^22p^5$  e Ne :  $[He]2s^22p^6$ , individuare i termini relativi allo stato fondamentale ed i relativi momenti magnetici.*

Soluzione: Applicando le regole di Hund abbiamo: per il boro il termine fondamentale è  ${}^2P_{1/2}$ ; per il carbonio i termini compatibili con  $p^2$  sono  ${}^1S, {}^3P$  e  ${}^1D$ . Pertanto, il termine fondamentale è  ${}^3P_0$ . Per l'azoto i termini compatibili con  $p^3$  sono  ${}^2P, {}^2D$  e  ${}^4S$  e il termine fondamentale è  ${}^4S_{3/2}$ . Per l'ossigeno i termini compatibili con  $p^4$  sono gli stessi che per  $p^2$ , ovvero,  ${}^1S, {}^3P$  e  ${}^1D$  ed il termine fondamentale è  ${}^3P_2$ . Per il fluoro i termini compatibili con  $p^5$  coincidono con quelli di  $p$  ed il termine fondamentale è  ${}^2P_{3/2}$ .

**Exercise 29** Trovare i termini relativi ai seguenti atomi: Na  $[Ne]3s^1$ ; C  $[He]2s^2 2p^2$ ; Br  $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$ .

**Exercise 30** Discutere le strutture elettroniche dei primi 5 elementi del sistema periodico ( $Z = 1$  (H), 2 (He), 3 (Li), 4 (Be), 5 (B)).

Soluzione: (a)  $^2S_{\frac{1}{2}}$ , (b)  $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2, ^1P_1$ , (c)  $^2P_{\frac{1}{2}}, ^2P_{\frac{3}{2}}$ .

**Exercise 31** Dedurre dalle regole di Hund gli stati fondamentali degli elementi N ( $Z = 7$ ), O ( $Z = 8$ ), F ( $Z = 9$ ), Ne ( $Z = 10$ ).

**Exercise 32** a) Spiega quali configurazioni elettroniche fmi'imimsig del Cromo Cr:  $[Ar] 4s^3 d^5$  e Manganese Mn:  $[Ar] 4s^3 d^5$  possono dare i termini dello stato fondamentale, rispettivamente:  $^7S_3$  e  $^6S_2=2$ . b) In una con gurazione  $nf^2$  i due elettroni potrebbero al massimo avere  $j_1 = 7=2$  e  $j_2 = 7=2$ . Quant'è il  $J = j_1 + j_2$  massimo possibile per questa con gurazione? Altro modo di formulare la domanda: la degenerazione di  $J$  è  $2J + 1$ , legata ai valori di  $MJ = mj_1 + mj_2$ . Qual'è l'  $MJ$  massimo possibile per  $nf^2$ :  $j_1 = 7=2$ ,  $j_2 = 7=2$ ? Altro modo di formulare la stessa domanda: perché lo stato fondamentale del Protoattinio Pa ( $Z = 91$ ):  $[Rn]7s^2 5f^2 6d$  corrisponde al termine  $4K11=2$  che  $J = 11 = 2$ ?

**Exercise 33** Indicare i termini relativi alle seguenti configurazioni: (i)  $[He]2s^2 2p$  (B); (ii)  $[He]2s^2 2p^2$  (C); (iii)  $[Ar]4s^2 3d^{10}$  (Zn) ed individuare quelli corrispondenti ai relativi stati fondamentali.

**Exercise 34** Utilizzare le regole di Hund per la determinazione dello stato fondamentale del  $Sm^{3+}$ .

Soluzione: la configurazione del  $Sm^{3+}$  è  $4f^5 5s^2 5p^6$ . Essendo pieni i gusci 5s e 5p lo stato fondamentale dipenderà dagli elettroni del guscio 4f. Poiché quest'ultimo è riempito per meno della metà, lo spin risultante sarà pari a  $S = 5/2$ . La seconda regola di Hund impone ad  $L$  di assumere il massimo valore compatibile col principio di esclusione di Pauli. Per calcolarlo possiamo utilizzare la procedura illustrata nel precedente esercizio associando ognuno dei cinque elettroni ai diversi valori di  $m = 3, 2, 1, 0, -1$  per poi porre  $L = 3 + 2 + 1 - 1 = 5$ . Essendo il guscio  $f$  riempito per meno della metà si ha  $J = |L - S| = 5/2$ . Pertanto, il termine fondamentale è  $^6H_{5/2}$ .

**Exercise 35** Utilizzare le regole di Hund per calcolare il momento magnetico di un atomo nello stato fondamentale avente configurazione elettronica  $np^5$  e  $nd^3$ .

**Exercise 36** Il fosforo ha la struttura elettronica  $[Ne]3s^2 3p^3$ . (a) Trovare i termini relativi allo stato fondamentale ed ai primi due livelli eccitati dello ione  $P^+$  e (b) calcolare il momento magnetico dello stato fondamentale.

**Exercise 37** Rappresentando il potenziale relativo ai due elettroni equivalenti  $2p^2$  del carbonio nella forma

$$\mathcal{V}_{sf} = \mathcal{V}_{ss} \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 + \mathcal{V}_{ier} \mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{l}_2 + \mathcal{V}_{so,11} \mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{s}_1 + \mathcal{V}_{so,22} \mathbf{l}_2 \cdot \mathbf{s}_2 + \mathcal{V}_{so,12} \mathbf{l}_1 \cdot \mathbf{s}_2 + \mathcal{V}_{so,21} \mathbf{l}_2 \cdot \mathbf{s}_1$$

ricavare i coefficienti  $\mathcal{V}_{ss}, \mathcal{V}_{ier}, \mathcal{V}_{so,11}, \mathcal{V}_{so,22}, \mathcal{V}_{so,12}, \mathcal{V}_{so,21}$  sapendo che (i) lo stato fondamentale risulta separato per effetto dell'interazione elettrostatica residua ( $\mathcal{V}_{ier}$ ) nei tre livelli  ${}^3P, {}^1D_2$  ( $10195 \text{ cm}^{-1}$ ) e  ${}^1S_0$  ( $20649 \text{ cm}^{-1}$ ) e (ii) che  ${}^3P$  si separa per l'interazione di struttura fine in  ${}^3P_0$  (stato fondamentale),  ${}^3P_1$  ( $16 \text{ cm}^{-1}$ ) e  ${}^3P_2$  ( $43 \text{ cm}^{-1}$ )

Soluzione: Dal momento che risulta valido lo schema di accoppiamento L-S deve risultare  $\mathcal{V}_{so,11}=\mathcal{V}_{so,22}=\mathcal{V}_{so,12}=\mathcal{V}_{so,21}=\mathcal{V}_{LS}$ . D'altra parte

$$\begin{aligned}\mathcal{V}_{ss}\mathbf{s}_1\cdot\mathbf{s}_2 &= \mathcal{V}_{ss}\left(\frac{1}{2}S(S+1)-\frac{3}{4}\right) \\ \mathcal{V}_{ier}\mathbf{l}_1\cdot\mathbf{l}_2 &= \mathcal{V}_{ier}\left(\frac{1}{2}L(L+1)-2\right)\end{aligned}$$

$$\mathcal{V}_{so,11}\mathbf{l}_1\cdot\mathbf{s}_1 + \mathcal{V}_{so,22}\mathbf{l}_2\cdot\mathbf{s}_2 + \mathcal{V}_{so,12}\mathbf{l}_1\cdot\mathbf{s}_2 + \mathcal{V}_{so,21}\mathbf{l}_2\cdot\mathbf{s}_1 = \mathcal{V}_{LS}g_JJ(J+1)$$

per cui

$$E[{}^3P_J] = -\mathcal{V}_{ier} + \mathcal{V}_{LS}g_JJ(J+1) + \mathcal{V}_{ss}\frac{1}{4} = \begin{cases} 0 & J=0 \\ 16 & J=1 \\ 43 & J=2 \end{cases}$$

$$E[{}^1D_2] = \mathcal{V}_{ier} + \mathcal{V}_{LS}g_26 - \mathcal{V}_{ss}\frac{3}{8} = 10195$$

$$E[{}^1S_0] = -2\mathcal{V}_{ier} - \frac{3}{4}\mathcal{V}_{ss} = 20649$$

**Exercise 38** In un esperimento Stern-Gerlach con atomi di alluminio si osserva una doppia traccia e si misura un momento magnetico pari a  $\mu_B/3$ . Determinare il termine fondamentale sapendo che il guscio esterno contiene un solo elettrone.

Soluzione: poiché si osserva una doppia traccia deve risultare  $J = \frac{1}{2}$ . Conoscendo il momento magnetico si ha che il fattore di Landè deve risultare pari a  $2/3$ . Pertanto,  $L(L+1) = J(J+1)(3-2g) + \frac{3}{4} \rightarrow L = 1$ . Quindi il termine relativo al livello fondamentale è  ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ .

**Exercise 39** In un esperimento Stern-Gerlach effettuato con Zn e Cd non si osserva alcuno splitting. Tenendo conto delle configurazioni elettroniche (Zn  $3d^{10}4s^2$ , Cd  $4d^{10}5s^2$ ) si individuino i relativi termini fondamentali.

Soluzione: dal momento che non si osserva splitting deve risultare  $J = 0$ . Poiché i gusci  $d$  ed  $s$  sono completi deve risultare  $L = S = 0$ . Pertanto il termine fondamentale è  ${}^1S_0$ .

**Exercise 40** In un esperimento Stern-Gerlach su V, Mn e Fe si osserva la separazione del fascio rispettivamente in 4, 6 e 9 componenti. Sapendo che i termini fondamentali di questi atomi sono rispettivamente  ${}^4F$ ,  ${}^6S$  e  ${}^5D$  determinare i valori massimi delle proiezioni  $\mathcal{M}_z$  dei momenti magnetici.

Soluzione: poiché il numero di componenti è pari a  $2J + 1$ , i termini in questione saranno  ${}^4F_{3/2}$  (V),  ${}^6S_{5/2}$  (Mn) e  ${}^5D_4$  (Fe), a cui corrispondono i fattori di Landé  $g({}^4F_{3/2}) = \frac{2}{5}$ ,  $g({}^6S_{5/2}) = 2$ ,  $g({}^5D_4) = \frac{3}{2}$ . Pertanto,

$$V \rightarrow |m_z|_{max} = \frac{3}{5}\mu_B, \quad \text{Mn} \rightarrow |m_z|_{max} = 5\mu_B, \quad \text{Fe} \rightarrow |m_z|_{max} = 6\mu_B$$

## 5.1 Accoppiamento jj

**Exercise 41** *L'atomo di piombo segue l'accoppiamento jj con 2 elettroni nel guscio 6p. Quali sono i possibili valori di  $j_1, j_2$  e  $J$  per questa configurazione?*

## 6 Struttura iperfine

### 6.1 Moto del nucleo

Un ulteriore contributo alla struttura iperfine è legato al moto del nucleo. Per un atomo isolato l'impulso totale è nullo

$$\mathbf{P}_N + \sum_i \mathbf{p}_i = 0$$

Ne segue che il nucleo contribuisce all'Hamiltoniana con un termine molto piccolo pari a

$$\frac{\mathbf{P}_N^2}{2m_N} = \frac{1}{2m_N} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j.$$

## 7 Potenziali di ionizzazione

**Exercise 42** *Calcolare il potenziale di ionizzazione de  $\text{Li}^+$ .*

Soluzione: poiché il  $\text{Li}^+$  presenta la stessa configurazione elettronica dell'He possiamo applicare il metodo variazionale sviluppato per quest'ultimo. Il funzionale dell'energia è dato da

$$E[\text{Li}^+] = Z_e^2 - 6Z_e + \frac{5}{8}Z_e \text{ Ryd}$$

Minimizzando rispetto a  $Z_e$  otteniamo  $Z_e = 3 - 5/16$ , mentre il valore minimo di  $E[\text{Li}^+]$  risulta pari a  $E_0[\text{Li}^+] = -Z_e^2 = -7.22 \text{ Ryd}$ . D'altra parte l'energia dello stato fondamentale del  $\text{Li}^{++}$  è uguale a  $E_0[\text{Li}^{++}] = -4.5 \text{ Ryd}$ , da cui discende per il potenziale di ionizzazione  $E_I[\text{Li}^+] = 2.72 \text{ Ryd}$ .

**Exercise 43** *Calcolare le energie di ionizzazione dell'He, Li, Be e B nello stato fondamentale ignorando l'interazione elettrostatica tra gli elettroni e confrontare i risultati con i valori sperimentali di 24.5, 5.4, 9.3 e 8.3 eV.*

**Exercise 44** *Discutere l'andamento dei potenziali di ionizzazione dei vari elementi in funzione del numero atomico.*

## 8 Spettri X

**Exercise 45** *Gli spettri X degli elementi sono caratterizzati da alcune righe che si sovrappongono ad un continuo. Le strutture a più alta energia sono dette righe  $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma$  e corrispondono a transizioni in emissione che coinvolgono il livello  $n = 1$  partendo da  $n = 2, 3, 4$ . La soglia per un certo elemento dal livello  $n \rightarrow \infty$  è a  $0.14 \text{ \AA}$ . La riga  $K_\gamma$  è a  $0.142 \text{ \AA}$ . Considerato che nello stato con  $n = 4$  la carica nucleare efficace è ridotta del 46% trovare  $Z$ . (i) Calcolare il fattore di schermaggio nel livello  $n = 1$ . (ii) Valutare l'ordine di grandezza dello splitting spin-orbita della riga  $K_\alpha = 0.166 \text{ \AA}$ .*

Soluzione: i livelli sono idrogenoidi con un fattore di schermaggio  $\sigma_n$  che dipende dal numero quantico principale. La soglia corrisponde alla transizione dai livelli prossimi al continuo:

$$\frac{(Z - \sigma_1)^2}{1^2} Ryd \equiv 7.14 \text{ \AA}^{-1}$$

per la riga  $K_\gamma$  il livello  $n = 4$  ha uno  $Z$  efficace pari a  $0.46 \cdot Z$ . Allora:

$$(Z - \sigma_1)^2 - \frac{(0.46Z)^2}{4^2} \equiv 7.04 \text{ \AA}^{-1}$$

Ne segue che  $Z = 82$ , corrispondente al Pb, e  $\sigma_1 = 1.4$ . Invece  $\sigma_2 \sim 10$  e lo splitting spin-orbita è dato da

$$\Delta E = \frac{\alpha^2 Z^4}{2^3 1(1+1)} Ryd = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$$

### 8.0.1 Diagramma di Moseley

**Exercise 46** *Utilizzando i seguenti dati*

<i>Ne</i> 0.858	<i>Mn</i> 6.51	<i>Zr</i> 17.7
<i>P</i> 2.14	<i>Zn</i> 9.57	<i>Rh</i> 22.8
<i>Ca</i> 4.02	<i>Br</i> 13.3	<i>Sn</i> 28.4

*relativi alle energie in keV delle righe X  $K_\beta$  (i) disegnare il diagramma di Moseley e (ii) calcolare i coefficienti di schermaggio degli elementi elencati.*

Soluzione: I dati della tabella vanno interpolati con l'equazione

$$a\sqrt{\nu_Z} - Z = \sigma_Z \tag{31}$$

con  $a$  parametro da ottimizzare in modo da minimizzare la somma  $\sum \sigma_Z^2$ , con  $Z = 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50$ , ovvero

$$a = \frac{\sum_Z Z \sqrt{\nu_Z}}{\sum_Z Z \sqrt{\nu_Z}} = 9.5463$$

Questo valore non è molto lontano dalla quantità

$$\sqrt{\frac{4000}{3 \cdot 13.6}} = 9.90148$$

corrispondente a transizioni tra  $n=1$  e  $n=2$  per un atomo idrogenoide

$$\frac{10^3}{2 \cdot 13.6} \nu_Z = \frac{Z^2}{2} \left( 1 - \frac{1}{4} \right)$$

con  $\nu$  espresso in keV e  $2 \cdot 13.6$  l'energia di 1 Rydberg. Pertanto, se utilizziamo la (31) abbiamo  $\sigma_{Ne} = 1.15, \sigma_P = 1.03, \sigma_{Ca} = 0.86, \sigma_{Mn} = 0.661, \sigma_{Zn} = 0.47, \sigma_{Br} = 0.18, \sigma_{Zr} = -0.16, \sigma_{Rh} = -0.58, \sigma_{Sn} = -0.87$ . Utilizzando invece la relazione

$$9.9\sqrt{\nu_Z} - Z = \sigma_Z \quad (32)$$

otteniamo  $\sigma_{Ne} = .83, \sigma_P = .52, \sigma_{Ca} = .15, \sigma_{Mn} = -.26, \sigma_{Zn} = -.62, \sigma_{Br} = -1.1, \sigma_{Zr} = -1.6, \sigma_{Rh} = -2.3, \sigma_{Sn} = -2.7$ . C'è da notare che l'incertezza su questi coefficienti cresce all'aumentare di  $Z$ . Pertanto, solo per i valori più bassi i termini calcolati si possono interpretare come coefficienti che tengono conto dello schermaggio e dell'accoppiamento spin-orbita.

## 9 Sistema periodico

### 9.1 Metalli alcalini

**Exercise 47** *I livelli energetici dell'elettrone di valenza di un atomo alcalino sono dati con buona approssimazione da*

$$E_{nl} = -\frac{1}{2} \frac{1}{(n - \delta_{nl})^2} \text{Ryd}. \quad (33)$$

*Il valore sperimentale del difetto quantico  $\delta_{2s}$  per il litio per un orbitale  $s$  è 0.4. Quale valore di  $\delta_{2s}$  si ottiene nell'ipotesi che il guscio  $2s$  sia descritto con la stessa approssimazione adiabatica con cui si tratta lo stato fondamentale dell'He (con  $Z = 3$ )?*

**Exercise 48** *I primi potenziali di ionizzazione del Na, K e Rb sono uguali a 5.138, 4.341 e 4.166 eV. Descrivendo l'elettrone esterno come quello di un atomo idrogenoide di carica efficace  $Z_e$  e che i relativi orbitali siano  $3s, 4s$  e  $5s$ , calcolare  $Z_e$ .*

**Exercise 49** *Per il doppietto D del sodio si osserva il seguente spettro di energia in presenza di un campo magnetico  $B$  (v. Fig. (2))*

${}^2P_{3/2}$	$0 \text{ cm}^{-1}$	$3/2, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$	$100 \text{ MHz}$
			separazione livelli
${}^2P_{1/2}$	$17.2 \text{ cm}^{-1}$	$\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$200 \text{ MHz}$
			separazione livelli

mentre per il livello fondamentale

$$^1S_{\frac{1}{2}} \quad \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

Determinare (a) la frequenza relativa alla separazione tra i sotto livelli di  $^1S_{\frac{1}{2}}$ , immaginando che il coefficiente  $\mathcal{V}_{L-S}$  coincida con quello del livello eccitato, e (b) quelle di tutte le transizioni permesse.

[width=0.5]Ex-Z-dopp-Na.ps

Figure 2: Livelli di energia relativi al doppietto D del sodio in presenza di un campo magnetico debole, e relative transizioni, compatibili con la regola di selezione  $m - m' = 0, \pm 1$ .

**Exercise 50** I livelli energetici dell'elettrone di valenza di un atomo alcalino sono dati con buona approssimazione dalla Eq. (33) Il valore sperimentale del difetto quantico  $\delta_{nl}$  per il litio per un orbitale  $s$  è 0.4. Calcolare  $\delta_{nl}$  descrivendo il guscio  $1s$  con la stessa approssimazione adiabatica utilizzata per lo stato fondamentale dell'He (con  $Z = 3$ ).

**Exercise 51** Individuare le transizioni possibili degli atomi di litio dai livelli  $4s$  e  $4p$  a quello fondamentale.

Soluzione: Per decadere dal livello  $4s$  a quello fondamentale  $2s$  l'atomo può seguire le seguenti strade  $4s_{\frac{1}{2}} \mapsto 3p_{\frac{1}{2}} \mapsto 2s_{\frac{1}{2}}$  (3) e  $4s_{\frac{1}{2}} \mapsto 3p_{3/2} \mapsto 2s_{\frac{1}{2}}$  (3). In totale 6. Per il  $4p$  abbiamo  $4p_{\frac{1}{2}} \mapsto 3p_{\frac{1}{2}} \mapsto 2s_{\frac{1}{2}}$  (3)  $4p_{\frac{1}{2}} \mapsto 3p_{3/2} \mapsto 2s_{\frac{1}{2}}$  (3),  $4p_{3/2} \mapsto 3p_{\frac{1}{2}} \mapsto 2s_{\frac{1}{2}}$  (3),  $4p_{3/2} \mapsto 3p_{\frac{1}{2}} \mapsto 2s_{\frac{1}{2}}$  (3). In totale 12.

**Exercise 52** La riga principale della serie sharp del cesio monoatomico è un doppietto di lunghezze d'onda pari a 14695 e 13588 Å. Trovare gli intervalli tra i componenti delle righe successive di questa serie.

**Exercise 53** Calcolare i difetti quantici dei termini  $S$ ,  $P$  e  $D$  per un atomo di Li, sapendo che l'energia dell'elettrone di valenza nello stato fondamentale è pari a 5.39 eV, il primo potenziale di eccitazione è uguale a 1.85 eV, mentre la lunghezza d'onda della riga principale della serie diffusa è di 610 nm.

**Exercise 54** Trovare l'energia di legame di un elettrone di valenza del Li nello stato fondamentale assumendo le lunghezze d'onda della riga principale e del limite della serie sharp pari rispettivamente a 813 e 349 nm.

## 9.2 Gruppo del ferro

**Exercise 55** Utilizzando i dati spettroscopici reperibili sul sito [NIST //physics.nist.gov/PhysRefData/D](http://physics.nist.gov/PhysRefData/D) discutere i livelli di energia degli atomi del gruppo del ferro.

**Exercise 56** Utilizzando le tre regole di Hund trovare lo stato fondamentale dello ione ferroso  $Fe^{2+}$ , il relativo fattore di Landè ed il momento magnetico risultante.

Soluzione: Il Fe allo stato fondamentale possiede 26 elettroni ripartiti come segue:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . Pertanto il sottoguscio  $3d$  risulta incompleto. Lo ione  $Fe^{2+}$  presenta una configurazione identica a quella del Fe con l'esclusione dei due elettroni  $4s^2$ . 1<sup>a</sup> regola di Hund: per trovare il valore massimo dello spin risultante  $S$  dobbiamo considerare i sei elettroni  $3d$ . Poiché sono disponibili 5 armoniche sferiche possiamo costruire con 5 elettroni funzioni d'onda con spin tutti paralleli; ad es.

$$Y_{22}(1) Y_{21}(2) Y_{20}(3) Y_{2,-1}(4) Y_{2,-2}(5) \alpha(1) \alpha(2) \alpha(3) \alpha(4) \alpha(5)$$

La funzione d'onda spaziale del sesto elettrone dovrà necessariamente coincidere con una di queste ultime armoniche. Pertanto, per soddisfare il principio di esclusione di Pauli la relativa funzione di spin sarà del tipo  $\beta(6)$ . In breve, avremo  $S_{\max} = 5 \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 2$ .

2<sup>a</sup> regola di Hund: poiché il momento angolare  $L$  deve assumere il massimo valore compatibile con la prima regola di Hund e col principio d'esclusione sceglieremo per il sesto elettrone la funzione  $Y_{22}(6)$ ; avremo così  $L = 2 \times 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 2$ .

3<sup>a</sup> regola di Hund: poiché il guscio  $3d$  è riempito per più della metà il momento  $J$  risultante dovrà risultare uguale a  $J = L + S = 4$ .

In conclusione il livello fondamentale dello ione ferroso  $Fe^{2+}$  corrisponderà al termine  ${}^5D_4$ , a cui corrisponde il fattore di Landè  $g({}^5D_4) = \frac{3}{2}$ . Questo ione possiede un momento magnetico permanente pari a 6 magnetoni di Bohr,  $M = \frac{3}{2} \mu_B J = 6 \mu_B$ .

**Exercise 57** Lo ione  $Fe^{3+}$  presenta la configurazione fondamentale  $[Ar]3d^5$ . La prima configurazione eccitata  $[Ar]3d^4 4p$  dista ben 23.5 eV. Pertanto, un simile ione che si trova diluito in un solido può essere descritto limitandosi ai soli termini associabili alla configurazione  $3d^5$ . Applicando le regole di Hund ordinare per energie crescenti i singoli termini.

Soluzione: dalla tabella della decomposizione in termini si ha per la configurazione  $d^5$ :  ${}^6S_{5/2}, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P$ . Poiché il guscio risulta riempito a metà, l'energia non dipende dal numero quantico  $J$ .

**Exercise 58** Utilizzando le tre regole di Hund trovare lo stato fondamentale dello ione  $Fe^{2+}$ , il fattore di Landè ed il momento magnetico risultante. Aiutarsi con i dati spettroscopici del ferro e di  $Fe^{1+}$  reperibili sul sito web della NIST [//physics.nist.gov/PhysRefData/DFEdata/contents.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFEdata/contents.html)

Soluzione: l'atomo di ferro allo stato fondamentale possiede 26 elettroni ripartiti come segue:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . Pertanto il sottoguscio  $3d$  risulta incompleto. Lo ione  $Fe^{2+}$  presenta una configurazione identica a quella del Fe con l'esclusione dei due elettroni  $4s^2$ .

1<sup>a</sup> regola di Hund: per trovare il valore massimo dello spin risultante  $S$  dobbiamo considerare i sei elettroni 3d. Poiché sono disponibili 5 armoniche sferiche possiamo costruire con 5 elettroni funzioni d'onda con spin tutti paralleli; ad es.

$$Y_{22}(1) Y_{21}(2) Y_{20}(3) Y_{2,-1}(4) Y_{2,-2}(5) \alpha(1) \alpha(2) \alpha(3) \alpha(4) \alpha(5)$$

La funzione d'onda spaziale del sesto elettrone dovrà necessariamente coincidere con una di queste ultime armoniche. Pertanto, per soddisfare il principio di esclusione di Pauli la relativa funzione di spin dovrà essere del tipo  $\beta(6)$ . In breve, avremo

$$S_{\max} = 5 \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 2$$

2<sup>a</sup> regola di Hund: poiché il momento angolare  $L$  deve assumere il massimo valore compatibile con la prima regola di Hund e col principio d'esclusione sceglieremo per il sesto elettrone la funzione  $Y_{22}(6)$ ; avremo così

$$L = 2 \times 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 2$$

3<sup>a</sup> regola di Hund: poiché il guscio 3d è riempito per più della metà il momento  $J$  risultante dovrà risultare uguale a

$$J = L + S = 4$$

Pertanto lo stato fondamentale del  $\text{Fe}^{2+}$  sarà dato da  ${}^5D_4$ . A questo stato corrisponde il fattore di Landé

$$g = \frac{3}{2}$$

In conclusione questo ione possiede un momento magnetico permanente pari a 6 magnetoni di Bohr.

**Exercise 59** *Applicare le regole di Hund alla determinazione dello stato fondamentale del  $\text{Ni}^{2+}$ .*

Soluzione: la configurazione di base del  $\text{Ni}^{2+}$  è  $3d^8$ . Pertanto  $S = 1$  mentre  $L = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 + 2 + 1 + 0 = 3$ . Il termine fondamentale è  ${}^3F$ .

### 9.3 Carbonio

**Exercise 60** *Discutere la struttura elettronica del carbonio ( $Z = 6$ ) ed individuare, utilizzando le regole di Hund, lo stato fondamentale ed i termini eccitati ad esso più vicini.*

Soluzione: il carbonio presenta la configurazione  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ . Poiché i due elettroni p equivalenti danno luogo ai termini  ${}^1S, {}^3P, {}^1D$  dalla prima regola di Hund discende che il termine di energia più bassa è il  ${}^3P$ . Ad esso seguono in ordine crescente  ${}^1D$  e  ${}^1S$ . L'accoppiamento L-S separa il termine  ${}^3P$  nei tre multipletti  ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$ . In definitiva avremo

termini	${}^3P_0$	${}^3P_1$	${}^3P_2$	${}^1D_2$	${}^1S_0$
energia ( $\text{cm}^{-1}$ )	0	16	43	10195	20649

Si vede chiaramente che l'interazione elettrostatica residua è molto più forte dell'accoppiamento L-S.

[width=0.5]Ex-Carbonio.ps

Figure 3: Separazione dei termini e dei multipletti della configurazione fondamentale del carbonio