

## Atomi a multi elettroni

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

Già con l'atomo di Elio l'interazione e-e non poteva essere trattata in termini perturbativi perchè molto grande.

Nel caso di atomi a multi elettroni questa approssimazione è ancora peggiore.

Ci sono  $Z(Z-1)/2$  termini di interazione  $(\sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}})$  mentre solo  $Z$  interazioni con il nucleo.

L'approccio è quello **di includere l'effetto principale degli elettroni nell'H con simmetria centrale**, consideriamo ancora che i singoli elettroni si muovano in un potenziale centrale dovuto all'attrazione del nucleo ed alla repulsione degli altri elettroni.

L'idea è quella di dividere l'Hamiltoniana in modo da raccogliere «*gran parte*» dell'interazione e-e in un potenziale centrale e da «*ridurre quello che avanza*» in modo che sia piccolo:  $H = H_c + \tilde{H}'$

$$\text{Con } H_c = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_i) \quad \text{e} \quad V(\mathbf{r}_i) = \underbrace{-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + V_{e-e}^c(\mathbf{r}_i)}_{\text{Raccoglie il potenziale centrale nucleare e la componente centrale derivante dalla repulsione coulombiana}} \quad \text{e} \quad \tilde{H}' = \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N V_{e-e}^c(\mathbf{r}_i)}_{\text{Il termine che resta è piccolo e può essere trattato perturbativamente}} \ll \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Raccoglie il potenziale centrale nucleare e la componente centrale derivante dalla repulsione coulombiana

Il termine che resta è piccolo e può essere trattato perturbativamente

## Atomi a multi elettroni: come costruisco un potenziale ufficiale

Consideriamo che l'effetto principale di un elettrone sia di schermare la carica nucleare

$$V(r) = - \frac{(Z - S(r))e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = - \frac{Z_{\text{eff}}(r)e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Con un elettrone lontano dal nucleo ( $r \rightarrow \infty$ ):

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

Con un elettrone vicino al nucleo ( $r \rightarrow 0$ ):

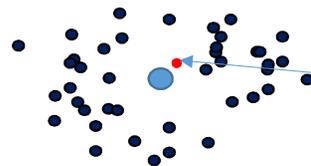
$$V(r \rightarrow 0) = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



Carica di sonda (vede il potenziale di una carica centrale con carica totale)

Nota: Per atomi neutri

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



Carica di sonda (vede il potenziale di una carica centrale con carica totale: lo schermaggio è nullo)

Determinare il potenziale:

Condizione di autoconsistenza è quella che il potenziale generato dalla distribuzione di carica è lo stesso potenziale di partenza.

L'H imperturbata:  $H_c = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_i)$  è separabile; ogni elettrone si muove nel potenziale centrale di N+elett.

Vediamo la struttura dei livelli che è indipendente dalla forma dettagliata del potenziale (statico)

**L'Hamiltoniana separabile: Ogni elettrone si muove nel potenziale prodotto dagli altri elettroni (V(r))**

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

Dove le autofunzioni hanno la forma:

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

E quindi con  $n=1,2,\dots$ ;  $\ell=0,1,\dots,n-1$ ;  $m=-\ell,\dots,\ell$ ;

La componente angolare della funzione d'onda sarà costruita analogamente a quanto abbiamo fatto per l'atomo H (carica in potenziale centrale)

E quindi la sol. Della parte radiale del singolo elettrone la troveremo con:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] - V(r)_{N+Ele}^{Cent.} \right\} F_{nl}(r) = E_{nl} F_{nl}(r)$$

**Nota importante per atomi a molti elettroni:**

**-il potenziale V(r) non è 1/r (Screening) → le energie dipenderanno da n ma anche da l (non da m!)**

### Come trattiamo il grado di libertà di Spin:

Possiamo introdurre lo spin degli elettroni moltiplicando per gli orbitali di spin (le autofunzioni del singolo e-):

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

Indicando con  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  l'insieme dei numeri quantici (spaziali e di spin), la funzione d'onda a N particelle ( $q_i$ ) possiamo costruirla con il det. Di Slater:

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

### Proprietà det Slater:

-La funzione d'onda antisimmetrizzata per lo scambio di particelle (scambio di due particelle corrisponde a scambiare due righe  $\rightarrow$  il det. Cambia segno).

-L'autovalore dell'energia (ordine 0) di queste autofunzioni è la somma delle energie delle particelle singole dipende da  $n_i$  e  $l_i$ :

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

- Rispetta il principio di esclusione di Pauli (det. =0 se due colonne o righe sono uguali)

- La norm. Davanti viene dalle N! permutazioni possibili

## Modello di Thomas-Fermi per la stima del potenziale di un atomo a multi elettroni

### Il Gas di Fermi

Descrive il moto di una particella libera in una «scatola» con condizioni al contorno. In queste cond. Le soluzioni all'eq. di Schroedinger per una particella libera

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

Sono  $\psi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}) = C \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)$

con autovalori di energia  $E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

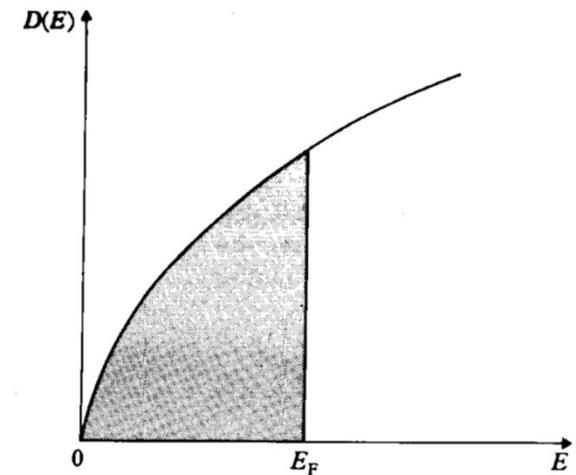
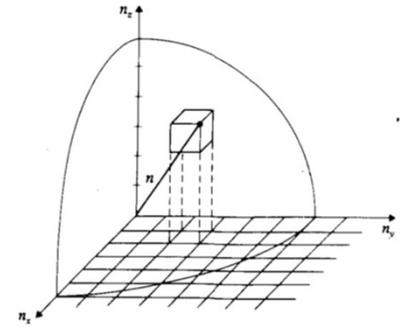
Il numero di stati permessi tra E ed E+dE  $D(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} VE^{1/2} dE$

Che ci da una energia di Fermi:  $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3}$  con  $\rho = \#el./ \text{unit\`a di Vol}$

E  $k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$

Con energia Totale:  $E_{\text{tot}} = \frac{3}{5} NE_F$

L'energia Kin massima degli elettroni è:  $E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{1}{2} mv_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$



## Modello di Thomas-Fermi per atomi a multi elettroni

E' un modello semiclassico con cariche continue ed elettrodinamica classica: è un gas di fermi in cui le cariche sono localizzate in una regione spaziale dall'interazione con la carica di un nucleo.

L'en. massima degli e- è data da:  $E_{\max} = E_F + V(r)$  con  $E_{\max} < 0$  (stati legati) ed è indep. da r (stazionario)

Di conseguenza  $k_{\text{Fermi}}$  dipende da r  $k_{\text{F}}^2(r) = \frac{2m}{\hbar^2} [E_{\max} - V(r)]$

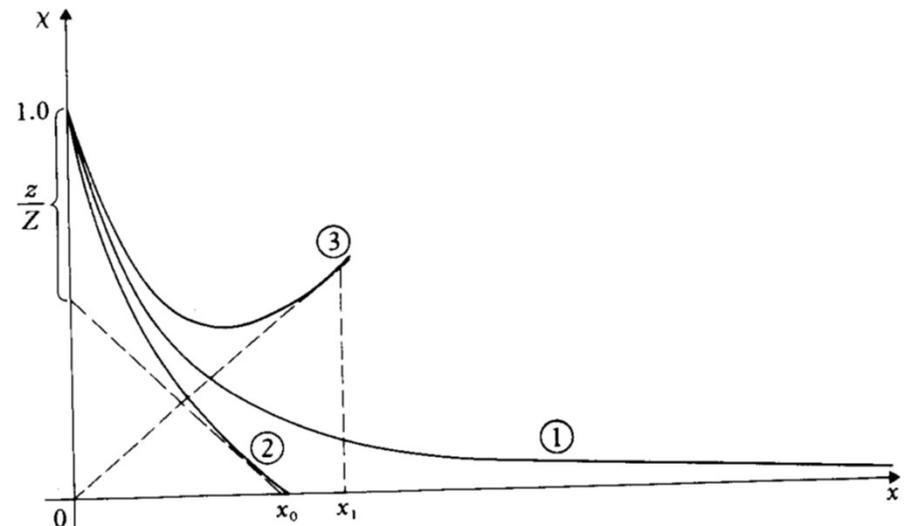
E quindi la densità dipende da r:  $\rho(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} [E_{\max} - V(r)]^{3/2}$  dove imponiamo che nella regione classicamente proibita ( $V > E_{\max}$ ) mettiamo  $\rho=0$

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

Note:

-Per atomi neutri ( $N=Z$ ) il modello mi da un atomo senza confini (ho usato una carica infinitesima: il modello è esatto per h e carica e=0)

-Da risultati buoni nella regione di r intermedi → che per atomi a molti elettroni aiuta a stimare l'energia totale dell'atomo ed altre proprietà che dipendono dall'atomo medio



## Metodo di Hatree Fock

Il metodo HF è un metodo variazionale che usa come funzione d'onda un det. di Slater di funzioni d'onda a singola particella l'Hamiltoniana scritta:

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

Con  $\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$  Hamiltoniana di singola particella  $\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i}$

ed  $\hat{H}_2 = \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  termine di interazione

Utilizzando una funzione di prova data da un det. di Slater per funzioni d'onda di singola particella

$$\Phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \dots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad \text{con} \quad \langle u_\mu | u_\lambda \rangle = \int u_\mu^*(q) u_\lambda(q) dq = \delta_{\lambda\mu}$$

E utilizzando il principio variazionale  $E_0 \leq E[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$

La stima dell'energia mi da:  $\langle \Phi | \hat{H}_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_\lambda \sum_\mu \left[ \left\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \right\rangle \right]$  **Termine Diretto (J)**

$\langle \Phi | \hat{H}_1 | \Phi \rangle = \sum_\lambda \langle u_\lambda(q_i) | \hat{h}_i | u_\lambda(q_i) \rangle - \left[ \left\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| u_\mu(q_i) u_\lambda(q_j) \right\rangle \right]$  **Termine di scambio (K)**

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

Imponendo la condizione di stazionarietà del funzionale per variazioni delle funzioni d'onda di singola particella (e utilizzando le cond. di ortogonalità sulle componenti di spin della funzione d'onda) otteniamo **un sistema di equazioni differenziali che accoppiano la distribuzione spaziale degli elettroni (eq. di Hartree Fock):**

Che introducendo:

$$V_{\mu}^d(\mathbf{r}_i) = \int u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\mu}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \quad V_{\mu}^{\text{ex}}(q_i) u_{\lambda}(q_i) = \delta_{m_{\lambda}^s, m_{\mu}^s} \left[ \int u_{\mu}^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} u_{\lambda}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] u_{\mu}(\mathbf{r}_i) \chi_{1/2, m_{\mu}^s}$$

Le eq. sono eq. di singola particella ma contengono i  $V_d$  e  $V_{\text{ex}}$  che dipendono dalla distribuzione degli elettroni negli altri orbitali: **soluzione iterativa** fino a che le autofunzioni soluzioni del sistema di eq. ritornano il potenziale in ingresso (condizione di autoconsistenza)

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{\mu} V_{\mu}^d(\mathbf{r}_i) - \sum_{\mu} V_{\mu}^{\text{ex}}(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i)$$

Approccio al Calcolo Autoconsistente:

Potenziale di prova  $\rightarrow$  Autofunzioni e dist. di carica  $\rightarrow$  Potenziale corretto  $\rightarrow$  autofunzioni e dist. Di carica....

I potenziali ottenuto data una distribuzione di carica sono gli stessi che da cui sono partito per costruire le autofunzioni di singola particella

## Considerazioni importanti:

L'energia totale dipende dalla configurazione elettronica, i.e. **da come sono distribuiti gli N elettroni rispetto ai numeri quantici n ed  $\ell$**

La struttura elettronica dell'atomo è costituita da una **serie di Shell concentriche di densità elettronica, ciascuna costituita di tutti i  $2n^2$  orbitali** corrispondenti ad un certo valore di n.

**Ogni shell n è suddivisa in n subshell**, ognuna delle quali è costituita da tutti gli orbitali con un dato valore di  $\ell$  (sono  $2(2\ell+1)$  orbitali). In ogni subshell potrà avere al massimo  $2(2\ell+1)$  **elettroni equivalenti (nella stessa subshell):**  
**in una subshell s ho 2 e-, in una p 6, in una d 10...**

Lo stato fondamentale si ottiene riempiendo gli orbitali con  $|nlm_s\rangle$  di N elettroni in modo crescente

**L'ordine dei livelli  $E_{n\ell}$  dipende in modo non ovvio da  $V(r)$  ma possiamo fare alcune considerazioni:**

- > Aumentando n  $E_n$  cresce (a parità di  $\ell$ )
- > Per ogni n,  $E_{n\ell}$  è funzione crescente di  $\ell$  (barriera centrifuga)
- > Nota: **l'energia di  $E_{n+1}$  non è sempre maggiore di  $E_n$**   
Esempio orbitali 4s sono più legati dei 3d: la forza centrifuga è molto rilevante  $\rightarrow$  l'orbitale 4s è meno soggetto alla repulsione coulombiana rispetto agli orbitali 3d: ha energia più bassa

La struttura elettronica ha una importanza fondamentale nel definire le proprietà chimiche degli atomi.

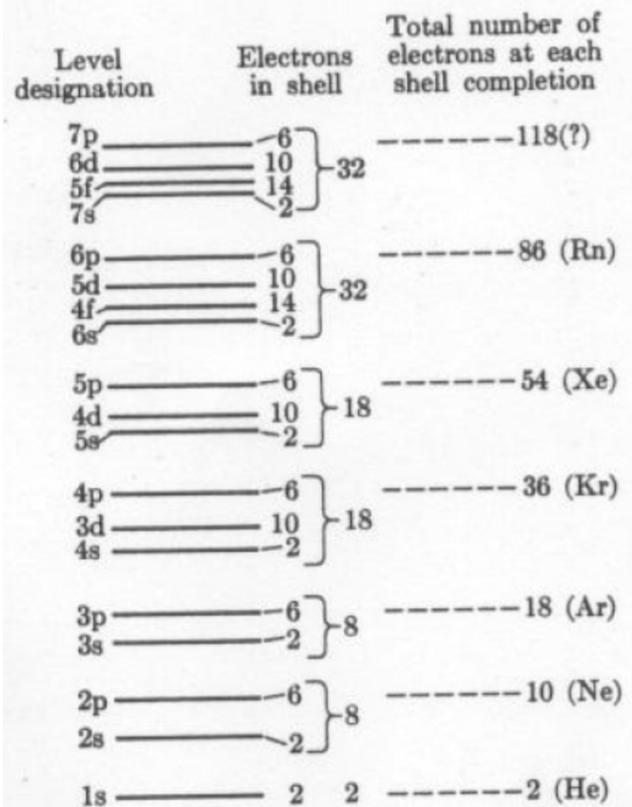


Fig. 4-6. Shell structure of atomic energy levels.

Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV
1	H	$^2S$	1s	13.595
2	He	$^1S$	1s <sup>2</sup>	24.581
3	Li	$^2S$	[He] 2s	5.390
4	Be	$^1S$	2s <sup>2</sup>	9.320
5	B	$^2P_{1/2}$	2s <sup>2</sup> 2p	8.296
6	C	$^3P_0$	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	11.256
7	N	$^4S$	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	14.545
8	O	$^3P_2$	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	13.614
9	F	$^2P_{3/2}$	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	17.418
10	Ne	$^1S$	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	21.559
11	Na	$^2S$	[Ne] 3s	5.138
12	Mg	$^1S$	3s <sup>2</sup>	7.644
13	Al	$^2P_{1/2}$	3s <sup>2</sup> 3p	5.984
14	Si	$^3P_0$	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	8.149
15	P	$^4S$	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	10.484
16	S	$^3P_2$	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	10.357
17	Cl	$^2P_{3/2}$	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	13.01
18	Ar	$^1S$	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	15.755

Gas nobili (colonna di destra): Shell piena → poco reattivi

Alcalini (colonna1): Hanno un e- nella shell più esterna (ns) e tendono a perderlo → sono molto reattivi

Alogeni (colonna7): Buona affinità elettronica

... E tutte le proprietà che avete discusso in chimica

1	2											3	4	5	6	7	0
																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

 Alkali metals	 Halogens
 Transition metals	 Noble gases

## Effetti di correlazione

Differenza tra energia corretta (non relativistica) e soluzione HF

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$$

<i>Atomic system</i>	$E_{\text{HF}}$	$E_{\text{exact}}$	$E_{\text{corr}}$	$E_{\text{corr}}/E_{\text{exact}}$
<b>He</b>	-2.862	-2.904	-0.042	<b>0.014</b>
<b>Be</b>	-14.573	-14.667	-0.094	<b>0.006</b>
<b>B'</b>	-24.238	-24.349	-0.111	<b>0.005</b>
<b>Ne</b>	-128.55	-128.93	-0.38	<b>0.003</b>

Più rilevante per atomi piccoli -> Per atomi grandi il potenziale è «più centrale»

## Correzioni al campo centrale accoppiamento LS (Russell–Saunders coupling) ed accoppiamento jj

Il potenziale centrale è un'approssimazione e l'hamiltoniana  $H_c = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_i)$

Va corretta con termini:  $H = H_c + H_1 + H_2$

E correzioni dovute alla componente non centrale dell'interazione e-e:  $H_1 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V_{e-e}^c(r_i)$

Ed alle interazioni di spin orbita:  $H_2 = \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$  con  $\xi(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV}{dr_i}$

## Correzioni per accoppiamento L-S ( $H_1 \gg H_2$ )

-> I momenti angolari  $\ell_i$  e di spin  $s_i$  dei singoli elettroni si combinano a formare un momento totale orbitale **L** ed uno di spin **S**.

-> E' il caso più comune per atomi leggeri (pochi elettroni).

-> L'Ham.  $H_1$  non dipende esplicitamente dallo spin e quindi commuta con gli operatori tot. L ed S e rimuove parzialmente la degenerazione: i livelli di energia saranno caratterizzati dal valore di L e di S e saranno degeneri in  $M_L$  e  $M_S$ . => Ogni livello energetico avrà degenerazione  $(2L+1)(2S+1)$ .

-> I livelli energetici corrispondenti a definiti valori di L e S sono chiamati termini e vengono indicati come  $^{2S+1}L$  (con S, P, D... i valori di L=0, 1, 2, 3...)

**Non tutti i valori di L ed S sono permessi per il Principio di esclusione di Pauli**

Esempio1: Atomo di He -> due elettroni nello stato 1s => solo stato di singoletto

Example2: Consideriamo l'azoto con 3e- nella shell esterna 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>(→ ha un doppietto S=1/2 ed stati ad S=3/2).

Lo stato può essere <sup>2</sup>P, <sup>2</sup>D, e <sup>4</sup>S

**Table 7.7** The possible terms for electron configurations (nl)<sup>k</sup>, with l = 0, 1, 2

Configuration		
ns		<sup>2</sup> S
ns <sup>2</sup>		<sup>1</sup> S
np	np <sup>5</sup>	<sup>2</sup> P
np <sup>2</sup>	np <sup>4</sup>	<sup>1</sup> S, <sup>1</sup> D
np <sup>3</sup>		<sup>2</sup> P, <sup>2</sup> D
np <sup>6</sup>		<sup>1</sup> S
		<sup>3</sup> P
		<sup>4</sup> S
nd	nd <sup>9</sup>	<sup>2</sup> D
nd <sup>2</sup>	nd <sup>8</sup>	<sup>1</sup> S, <sup>1</sup> D, <sup>1</sup> G
nd <sup>3</sup>	nd <sup>7</sup>	<sup>2</sup> P, <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G, <sup>2</sup> H
		<sup>3</sup> P, <sup>3</sup> F
		<sup>4</sup> P, <sup>4</sup> F
nd <sup>4</sup>	nd <sup>6</sup>	<sup>1</sup> S, <sup>1</sup> D, <sup>1</sup> F, <sup>1</sup> G, <sup>1</sup> I
		<sup>2</sup> P, <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G, <sup>2</sup> H, <sup>2</sup> I
		<sup>3</sup> P, <sup>3</sup> D, <sup>3</sup> F, <sup>3</sup> G, <sup>3</sup> H
		<sup>4</sup> P, <sup>4</sup> D, <sup>4</sup> F, <sup>4</sup> G
		<sup>5</sup> D
nd <sup>5</sup>		<sup>2</sup> S, <sup>2</sup> P, <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> F, <sup>2</sup> G, <sup>2</sup> H, <sup>2</sup> I
		<sup>3</sup> P, <sup>3</sup> D, <sup>3</sup> F, <sup>3</sup> G, <sup>3</sup> H
		<sup>4</sup> P, <sup>4</sup> D, <sup>4</sup> F, <sup>4</sup> G
		<sup>5</sup> D
nd <sup>10</sup>		<sup>1</sup> S

Una volta determinati i valori di L ed S **gli stati ottenuti per  $H_c+H_1$  saranno ancora degeneri per i valori di  $M_\ell$  ed  $M_s$**

Il termine di  $H_2$  rimuove questa degenerazione:  $H_2 = \sum_i \xi(\mathbf{r}_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$

Per capire come consideriamo il sottospazio degenere ( $M_\ell$  ed  $M_s$ ) della autofunzioni di  $H_c+H_1$ :  $|\gamma L S M_L M_S\rangle$

Diagonalizzare rispetto ad  $H_2$  corrisponde a **diagonalizzare rispetto ai momenti angolari e di spin totali:**

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

E quindi utilizzando il momento angolare totale:  $\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$

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

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

**Il livello con momento angolare totale L ed S si separa in un multipletto che dipende dal valore di J:**

- Di  $2S+1$  livelli se  $L > S$
- Di  $2L+1$  livelli se  $L < S$
- $2S+1 = 2L+1$  se  $L = S$

Possiamo vedere che:  $E(J) - E(J-1) = \frac{1}{2} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] - \frac{1}{2} A [(J-1)J - L(L+1) - S(S+1)] = AJ$   
(4 Regola di Hund)

La notazione in termini completa è:  $^{2S+1}L_J$

## Regole di Hund:

- 1) Per una shell completa  $L=S=0$  infatti tutti gli orbitali per tutti i valori di  $m_\ell$  ed  $m_s$  sono pieni  $\rightarrow$  i valori di  $L$  ed  $S$  si determinano solo considerando gli  $e^-$  nelle shell incomplete.  
**i.e. Shell piene non contribuiscono al momento angolare orbitale  $L$  e di spin  $S$**
- 2) Gli **elettroni** con lo stesso valore di  $\ell$  (**elettroni equivalenti**) si dispongono in modo da **massimizzare lo spin totale  $S$**  (stati con molteplicità più alta sono a più bassa energia; i.e. Tripletto ha energia più bassa del singoletto).  
Nota: Questa è una conseguenza del principio di esclusione di Pauli che richiede che la funzione d'onda totale sia antisimmetrica: più è alta la molteplicità più paralleli sono gli spin che quindi sono simmetrici  $\rightarrow$  funz. Spaziale antisimmetrica e quindi la loro binding energy è maggiore (minore repulsione coulombiana).
- 3) **Quando il valore massimo di  $S$  è raggiunto, gli elettroni si distribuiscono tra i sottostati  $M_\ell$  in modo da massimizzare  $L_z = \text{Sum}(m_\ell \hbar) = M_L \hbar$**
- 4) Quando prendiamo in considerazione lo spin-orbita **il termine con il numero quantico  $J$  minore ha l'energia più bassa** (in multipletti normali, *i.e. con subshell piene meno di metà:  $A > 0$* ). Per **shell piene oltre la metà il valore di  $J$  massimo ha l'energia minore** ( $A < 0$ ). Nota: pensando alla correzione di spin orbita, il campo magnetico alla posizione dell'elettrone è orientato antiparallelo ad  $L$  (carica negativa) ed  $S$  corrisponde alla minima energia. Se la shell è più di mezza piena possiamo pensare che ogni elettrone che manca per riempirla possa essere considerato come una carica positiva ed il campo magnetico sull' $e^-$  cambia e lo stato con  $J$  maggiore ha l'energia più bassa.

## Correzioni per accoppiamento jj ( $H_2 \gg H_1$ )

L'accoppiamento  $l_i \cdot s_i$  è maggiore di  $l_i \cdot l_j$  e di  $s_i \cdot s_j$

Per atomi pesanti il termine di accoppiamento tra momento angolare orbitale e di spin del singolo elettrone rimuove la degenerazione dei livelli con  $l \neq 0$  in  $j = l + 1/2$  ed  $j = l - 1/2$  dando energia  $E_{nlj}$

Le autofunzioni del singolo e- diventano pertanto  $u_{nljm_j}$  con degenerazione  $2j+1$  e il det. Di Slater

costruito con queste autofunzioni avrà energia:  $E = \sum_{i=1}^n E_{n_i l_i j_i}$

Il termine di  $H_1$  verrà punto inserito come una correzione

Il momento angolare totale L non è definito così come S → si usa una notazione diversa ( $j_1, j_2, \dots$ ) in cui si indicano i momenti angolari totale dei singoli elettroni

