

Unità atomiche

Quando si trattano problemi a più particelle si è soliti adottare un sistema di unità di misura, le unità atomiche, che rispetto al sistema internazionale che abbiamo utilizzato finora permette di semplificare le scritture delle equazioni.

In questo sistema si pongono uguali a 1 le principali grandezze atomiche:

	Unità atomiche	S.I.
Massa elettrone m_e	1	$9.1094 \cdot 10^{-31}$ Kg
Carica protone e	1	$1.6022 \cdot 10^{-19}$ C
Momento angolare \hbar	1	$1.0546 \cdot 10^{-34}$ J s
Raggio di Bohr a_0	1	$0.5292 \cdot 10^{-10}$ m
Permittività $4\pi\epsilon_0$	1	$1.1127 \cdot 10^{-10}$ C ² J ⁻¹ m ⁻¹

Adottando le unità atomiche, la hamiltoniana per l'idrogeno:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

diventa semplicemente:

$$H_0 = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{1}{r}$$

Gli autovalori:

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

diventano:

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}$$

L'unità di misura dell'energia si chiama Hartree (E_H). $1E_H = 2\text{Ry} = 27.211 \text{ eV}$

ATOMO DI ELIO

L'hamiltoniana per l'atomo di elio in unità atomiche è:

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (1)$$

La soluzione esatta dell'equazione di Schrödinger con tale Hamiltoniana non è possibile a causa del termine di repulsione tra i due elettroni, che rende le cose molto complicate¹.

Il valore sperimentale dell'energia di stato fondamentale per l'elio è $E_{exp} = -2.9033 E_H$. (Questa è cioè l'energia che devo spendere per allontanare all'infinito i due elettroni dal nucleo). L'energia di prima ionizzazione, cioè quella che mi serve per strappare il primo elettrone, è $0.9033 E_H$. (i conti tornano: per strappare il secondo elettrone, mi ritrovo un atomo idrogenoide con $Z=2$, e l'energia di stato fondamentale è proprio $-2 E_H$. $-2E_H - 0.9033E_H$ è proprio E_{exp})

Vediamo come si possono fornire delle stime dell'energia teorica partendo dalla (1), basate su approssimazioni e che sfruttano la teoria perturbativa o il metodo variazionale.

Approssimazione 0: ignoriamo il termine $\frac{1}{r_{12}}$

Se ignoriamo il termine di repulsione tra i due elettroni, la (1) diventa la somma di due Hamiltoniane di atomo idrogenoide con $Z=2$:

$$H_0 = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} = H_1 + H_2$$

Ora le variabili risultano separate e la equazione agli autovalori sarà risolvibile introducendo la funzione d'onda prodotto delle funzioni d'onda delle singole hamiltoniane:

$$\Psi(1,2) = \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2)$$

dove gli indici 1 e 2 si riferiscono ai due elettroni².

L'energia sarà la somma delle due energie:

¹ La prima conseguenza importante della presenza del termine di interazione elettronica è che per i singoli elettroni il campo con cui interagiscono non è più di tipo $V(r)$. Questo fa in modo che scompaia la degenerazione n^2 dei livelli energetici. Stati con stesso n ma diverso l avranno energie diverse.

² ATTENZIONE: Stiamo ignorando lo spin e scrivendo la funzione d'onda in questo modo perchè nel caso dello stato fondamentale dell'atomo di Elio possiamo farlo (vedi note su particelle identiche). Nel caso generale di atomo a N elettroni, la funzione d'onda dovrà essere antisimmetrica per soddisfare il postulato 5. Qui lo è perchè sappiamo che la parte di spin, che in questo specifico caso è separabile da quella spaziale, lo è.

$$E_{app} = E_1(1) + E_1(2) = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{2} = -4 E_H$$

Siamo molto distanti dal valore sperimentale. L'interazione tra gli elettroni non può essere trascurata.

Approssimazione 1: metodo perturbativo.

Proviamo ad assumere la stessa funzione d'onda considerata in precedenza, ma calcoliamo l'energia del sistema secondo la teoria perturbativa di primo grado:

$$E_{app} = \langle \Psi(1,2) | H_0 | \Psi(1,2) \rangle + \langle \Psi(1,2) | H' | \Psi(1,2) \rangle \quad \text{con} \quad H' = \frac{1}{r_{12}} \quad \text{termine perturbativo}$$

Sarà:

$$E_{app} = -4E_H + \left\langle \Psi(1,2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi(1,2) \right\rangle$$

dove il termine da calcolare è:

$$\left\langle \Psi(1,2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi(1,2) \right\rangle = \iint \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{(\psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2))^2}{r_{12}}$$

L'integrale è laborioso da calcolare ma si fa e il risultato è $\frac{5}{8}Z$.

Si ha perciò:

$$E_{app} = -4 + \frac{10}{8} = -2.75 E_H$$

Ci siamo avvicinati al valore sperimentale ma siamo ancora lontani.

Se anziché fermarci al primo grado perturbativo si va oltre si trova che

$$E_{app} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - 0.15766 + \frac{0.0087}{Z} + \dots$$

In questo modo si ottiene un valore $E_{app} = -2.9037 E_H$ che è sostanzialmente il valore sperimentale. Attenzione però, applicare la teoria perturbativa di gradi superiori significa introdurre funzioni d'onda che non sono più il prodotto di due funzioni orbitali. Il metodo ci porta sì a determinare con esattezza l'energia ma perdiamo la descrizione orbitalica dell'atomo, che invece è molto comoda per poter descrivere la struttura elettronica con cui abbiamo a che fare.

Approssimazione 2: metodo variazionale.

Utilizzando sempre una funzione d'onda data dal prodotto delle funzioni di singolo elettrone, possiamo introdurre in queste ultime dei parametri che varieremo per minimizzare l'energia, sfruttando il principio variazionale. Ad esempio, consideriamo l'orbitale ψ_{1s} , che in unità atomiche ha la forma:

$$\psi_{1s}(j) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr_j}$$

e permettiamo a Z di variare. Lasciamo cioè che Z cambi in modo da simulare l'effetto di screening che gli elettroni hanno sul nucleo. Infatti, se pensiamo di essere l'elettrone 1, noi vedremo il nucleo in parte schermato dalla presenza dell'elettrone 2. Sentiremo cioè una carica attrattiva efficace minore di $Z=2$. Se quindi valutiamo l'energia di stato fondamentale³:

$$E = \langle \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) | H | \psi_{1s}(1)\psi_{1s}(2) \rangle$$

otteniamo (non lo facciamo):

$$E(Z) = Z^2 - \frac{27}{8}Z$$

che può essere minimizzata ponendo a 0 la derivata. Si ottiene $E_{min} = -2.8476E_H$ per $Z_{eff} = 1.687$.

Ovvero, se scriviamo la funzione d'onda considerando orbitali di un atomo idrogenoide con $Z=1.687$ otteniamo il minimo di energia, con cui ci avviciniamo al valore esatto.

Considerando forme di orbitali via via più complesse, contenenti più parametri variabili, ci si può avvicinare ulteriormente al valore vero. Ad esempio, uno può esprimere la funzione d'onda di ognuno dei due elettroni come combinazione lineare di orbitali dell'atomo di idrogeno e variare i coefficienti della combinazione lineare.

Una scelta che porta ad ottimi risultati è quella di adottare, invece che gli orbitali dell'atomo di idrogeno, i cosiddetti **orbitali di Slater**, che hanno la forma:

$$S_{nlm}(r) = N_{nl} r^{n-1} e^{-\xi r} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

con N_{nl} costanti di normalizzazione.

Scrivendo la funzione d'onda del singolo elettrone come combinazione lineare degli orbitali di Slater:

$$\psi_{nlm}(r) = \sum_{a_{nlm}} a_{nlm} S_{nlm}$$

e applicando il principio variazionale (variando i coefficienti a_{nlm} e ξ) si ottiene il minimo valore di energia ottenibile mantenendo una funzione d'onda del tipo $\psi(1,2) = \psi_{nlm}(1)\psi_{nlm}(2)$ che è:

$$E = -2.8617 E_H$$

valore noto come **limite Hartree Fock**. Tale valore si ottiene se il metodo variazionale è applicato alla Hartree-Fock (HF), come vedremo di seguito.

³ Nota che non serve che mettiamo il denominatore con il modulo quadro delle funzioni perchè sono normalizzate per come sono scelte.

Per avvicinarci ulteriormente al valore sperimentale dobbiamo modificare la forma della funzione d'onda ed esprimerla non più come semplice prodotto di funzioni. Serve introdurre dei termini che dipendono da r_{12} cioè serve tener conto di termini di **correlazione** tra i due elettroni. In questo modo si raggiunge sostanzialmente il valore vero di E però, di nuovo, si perde la descrizione ad orbitali atomici che invece è particolarmente comoda.

Il metodo Hartree-Fock

Il metodo Hartree Fock si applica ad atomi di N elettroni ma lo vediamo per il caso dell'Elio perché è il più semplice. Alla fine vedremo l'estensione al caso generale.

Consideriamo sempre, come soluzione dell'equazione di Schrodinger per l'atomo di elio, una funzione del tipo:

$$\Psi(1,2) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)$$

Le due funzioni $\psi(\mathbf{r}_1)$ e $\psi(\mathbf{r}_2)$ sono gli stessi orbitali, e in particolare saranno orbitali 1s, perchè stiamo considerando lo stato fondamentale dell'elio, in cui gli elettroni occupano lo stesso orbitale. Se pensiamo al significato di $\psi^*(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2$, ovvero la probabilità di trovare l'elettrone 2 in un intorno di \mathbf{r}_2 , possiamo calcolare l'energia di interazione che l'elettrone 1 in \mathbf{r}_1 sente per la presenza dell'elettrone 2 :

$$V_{eff}^1(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\psi^*(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (2)$$

Nota che $V_{eff}^1(\mathbf{r}_1)$ dipende dal vettore \mathbf{r}_1 **non solo dal modulo** r_1 . Questo deriva dall'integrazione sopra, ed è un aspetto molto importante.

Utilizzando $V_{eff}^1(\mathbf{r}_1)$ possiamo scrivere una Hamiltoniana dell'atomo di elio per il solo elettrone 1, che consideri però la presenza dell'elettrone 2:

$$H_1^{eff}(\mathbf{r}_1) = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{2}{r_1} + V_{eff}^1(\mathbf{r}_1) \quad (3)$$

Abbiamo cioè ridotto l'elettrone 2 a un potenziale sentito dall'elettrone 1. Questo approccio si chiama anche approssimazione di campo centrale e permette di riportare un problema a più elettroni ad un problema a 1 elettrone.

La (3) può essere risolta come equazione di Schrödinger non dipendente dal tempo:

$$H_1^{eff}(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1\psi(\mathbf{r}_1) \quad (4)$$

Una relazione uguale si trova per l'elettrone 2 (uguale perché in questo specifico caso le funzioni d'onda per 1 e 2 sono le stesse).

La (4) è l'equazione di Hartree-Fock per l'atomo di elio e la sua soluzione dà i migliori orbitali atomici per l'elio. Noi l'abbiamo ricavata facendo le considerazioni su V_{eff}^1 ma si può dimostrare che può essere trovata partendo dal principio variazionale.

ATTENZIONE: nella (4) si vuole trovare le possibili funzioni $\psi(\mathbf{r}_1)$ (oltre che i rispettivi autovalori ε_1), ma le stesse funzioni sono quelle che entrano nel calcolo di V_{eff}^1 che è contenuto nell'hamiltoniana! Questo problema si risolve in modo **ricorsivo**:

1. Si scelgono delle funzioni di prova $\psi(\mathbf{r}_1)$ e $\psi(\mathbf{r}_2)$
2. Si calcola V_{eff}^1
3. Si risolve la (4), trovando quindi nuove funzioni $\psi(\mathbf{r}_1)$ e $\psi(\mathbf{r}_2)$
4. Si ricomincia dal punto 1 utilizzando le nuove funzioni trovate
5. Si va avanti finché si converge su delle funzioni che non cambiano più (o cambiano molto poco) nel ciclo dal punto 1 al punto 3.

Questo metodo è noto come metodo SFC (Self Consistent Method) e può essere affrontato solo con calcolo numerico con l'utilizzo di computer.

Vediamo però quale è il significato degli autovalori che si trovano risolvendo la (4) e lo vediamo ripartendo dalla Hamiltoniana dell'atomo di elio H data dalla (1):

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}}$$

L'energia dell'atomo di elio possiamo trovarla facendo:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) | H | \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \rangle \\ &= \langle \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) | H_1 | \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \rangle + \langle \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) | H_2 | \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \rangle + \langle \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \rangle \\ &= I_1 + I_2 + J_{12} \end{aligned} \quad (5)$$

I primi due termini sono, I_1 e I_2 , i valori di aspettazione delle hamiltoniane H_1 e H_2 di elettrone singolo in atomo idrogenoide con $Z=2$. Il terzo termine, J , è l'integrale:

$$J = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi^*(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi^*(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_2) \quad (6)$$

ed è detto **integrale Coulombiano**⁴. Con esso si calcola l'interazione coulombiana tra i diversi elettroni.

Cerchiamo di capire come la (5) sia in relazione con i valori delle energie di Hartree Fock dati dalla (4).

Se riscriviamo la (4) in notazione bra e ket:

$$H_1^{eff}(\mathbf{r}_1) |\psi(\mathbf{r}_1)\rangle = \varepsilon_1 |\psi(\mathbf{r}_1)\rangle$$

e applichiamo il bra $\langle \psi(\mathbf{r}_1) |$:

⁴ In generale, J si indica come J_{ij} dove gli indici ij si riferiscono agli orbitali ψ_i e ψ_j che intervengono nell'integrale. Nel caso che stiamo affrontando però entrambi gli elettroni si trovano nello stesso orbitale ψ e quindi non abbiamo bisogno di indici per J . Nel caso di atomi a più elettroni adotteremo la notazione J_{ij} .

$$\langle \psi(\mathbf{r}_1) | H_1^{eff}(\mathbf{r}_1) | \psi(\mathbf{r}_1) \rangle = \varepsilon_1$$

che dalla definizione di H_1^{eff} possiamo scrivere:

$$\langle \psi(\mathbf{r}_1) | -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{2}{r_1} + V_{eff}^1(\mathbf{r}_1) | \psi(\mathbf{r}_1) \rangle = \varepsilon_1$$

$$\langle \psi(\mathbf{r}_1) | -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{2}{r_1} | \psi(\mathbf{r}_1) \rangle + \langle \psi(\mathbf{r}_1) | V_{eff}^1(\mathbf{r}_1) | \psi(\mathbf{r}_1) \rangle = \varepsilon_1$$

Il primo termine è I_1 , il secondo è $\langle \psi(\mathbf{r}_1) | V_{eff}^1(\mathbf{r}_1) | \psi(\mathbf{r}_1) \rangle = \langle \psi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) \rangle$ cioè J .

Abbiamo perciò:

$$\varepsilon_1 = I_1 + J \quad (7)$$

Notiamo che l'energia dell'atomo di elio NON è la somma delle energie degli orbitali:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = I_1 + J + I_2 + J \neq E$$

Guardando la (5) infatti abbiamo che

$$\varepsilon_1 = E - I_2 \quad (8)$$

Ma I_2 è, per come definita, l'energia dello ione He^+ calcolata con l'orbitale ψ . La (8) ci dice quindi che ε_1 è, energia totale meno l'energia dello ione, quindi è l'energia che devo spendere a ionizzare l'atomo ovvero l'energia di ionizzazione IE:

$$IE \approx \varepsilon_1 \quad (9)$$

La (9) è nota come *approssimazione di Koopman* ed è una relazione molto utile, che permette di stimare l'energia di ionizzazione degli atomi. Si dice approssimazione perché si basa sull'ipotesi che possiamo descrivere con gli stessi orbitali di HF sia l'atomo neutro che il suo ione. La (9) funziona bene e, anche per atomi con $N > 2$ dà buoni risultati.

Energia di correlazione e Interazione di configurazione

La migliore soluzione HF per l'atomo di elio si trova scrivendo gli orbitali ψ_{1s} come la seguente combinazione lineare di orbitali di Slater $S_{1s}(\xi)$:

$$\psi_{1s} = 0.8438 S_{1s}(\xi = 1.453) + 0.1807 S_{1s}(\xi = 2.9109)$$

L'orbitale è chiamato orbitale *double zeta* e l'energia che si ottiene è $E_{HF} = 2.8617 E_H$, che rappresenta il limite Hartree Fock.

La differenza tra l'energia esatta $E=2.9033$ e l'energia E_{HF} è chiamata energia di correlazione. Nel metodo HF che abbiamo visto, la soluzione è espressa come prodotto di orbitali di singolo elettrone. Se invece si adottano soluzioni in cui compaiono termini di interazione tra i due elettroni, ovvero compare il termine r_{12} , si riesce ad ottenere con il metodo variazionale un'energia praticamente uguale a quella sperimentale. Tuttavia, l'utilizzo di funzioni d'onda contenenti l'interazione tra gli elettroni ha due svantaggi:

1. diventa molto complesso per atomi più grandi
2. non si ha più una descrizione dell'atomo sotto forma di orbitali atomici.

Il metodo alternativo è di utilizzare il metodo HF, ma utilizzando come funzione d'onda una combinazione lineare di stati, introducendo stati in cui l'atomo si trova in configurazioni eccitate. Queste funzioni si definiscono di *Interazione di Configurazione*.

Ad esempio, si può considerare la soluzione

$$\Psi_{CI}(1,2) = c_{1s} \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) + c_{2s} \psi_{2s}(\mathbf{r}_1) \psi_{2s}(\mathbf{r}_2)$$

e applicare il principio variazionale per determinare i coefficienti c_{1s} , c_{2s} e i valori ξ che descrivono gli orbitali di Slater con cui sono costruiti ψ_{1s} e ψ_{2s} . Si ha generalmente che la soluzione vede il coefficiente del primo termine preponderante rispetto agli altri. La funzione d'onda ha cioè la forma che conosciamo dall'applicazione HF semplice, con correzioni introdotte dalla Interazione di configurazione. Si può perciò continuare a parlare di atomi descritti da orbitali atomici.

Anche in questo modo, esprimendo la funzione d'onda su basi via via più estese, si ottengono valori di energia totale prossimi a quelli sperimentali.

Metodo HF per atomi a N elettroni

(guida alle sezioni 9.6 – 9.8 McQuarrie, non servono le derivazioni, ci interessa il senso generale e vedere come il caso dell'atomo di elio è esteso ad atomi con N elettroni)

L'estensione del metodo Hartree Fock ad atomi a N elettroni, pur non avendo niente di diverso nella formulazione e nei principi del metodo, introduce nuovi termini di interazione perchè si considerano orbitali diversi che interagiscono tra loro. Questo rende la descrizione più involuta. Vediamo la trattazione, ma a noi interessano il senso generale e le considerazioni che faremo alla fine. Innanzitutto considereremo solo il caso in cui abbiamo 2N elettroni che riempiono completamente una shell. Il caso di shell parzialmente riempite si complica perché la funzione d'onda diventa non un semplice determinante di Slater, ma una combinazione lineare di determinanti di Slater, che tiene conto delle diverse possibilità di riempimento degli spin-orbitali disponibili.

L'hamiltoniana per 2N elettroni è:

$$\begin{aligned}
 H &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{2N} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^{2N} \frac{Z}{r_j} + \sum_{j=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \\
 &= \sum_{j=1}^{2N} H_j + \sum_{j=1}^{2N} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (10)
 \end{aligned}$$

La funzione d'onda sarà un determinante di Slater su 2N spinorbitali (N orbitali occupati spin up e spin down):

$$\psi(1,2, \dots, 2N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha(1) & \psi_1\beta(1) & \dots & \psi_N\alpha(1) & \psi_N\beta(1) \\ \psi_1\alpha(2) & \psi_1\beta(2) & \dots & \psi_N\alpha(2) & \psi_N\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \psi_1\alpha(2N) & \psi_1\beta(2N) & \dots & \psi_N\alpha(2N) & \psi_N\beta(2N) \end{vmatrix} \quad (11)$$

L'energia E , valore di aspettazione di H , che sappiamo essere:

$$E = \langle \psi(1,2, \dots, 2N) | H | \psi(1,2, \dots, 2N) \rangle$$

si può vedere (non lo facciamo) che diventa:

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (12)$$

dove

$$\begin{aligned} I_j &= \langle \psi_j | H_j | \psi_j \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} \psi_j^*(\mathbf{r}) H_j \psi_j(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (13)$$

$$J_{ij} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_j(\mathbf{r}_2) \quad (14)$$

$$K_{ij} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) \quad (15)$$

Gli integrali I_j e J_{ij} sono gli analoghi di quelli visti per l'elio. I_j dà in sostanza l'energia dell'hamiltoniana j -esima di singolo elettrone. I J_{ij} , **integrali di Coulomb**, esprimono l'interazione coulombiana tra i diversi elettroni. Nota che quando $i=j$ si ha $J_{ij} = K_{ij}$ e questo fa sì che nella (12) i contributi di interazione tra le varie coppie di orbitali non vengano contate più di una volta. Gli integrali K_{ij} che restano, quelli per $i \neq j$, si chiamano **integrali di scambio**. Non hanno un corrispettivo classico, sono di natura puramente quantistica e ci sono grazie al fatto che la funzione d'onda che dobbiamo usare deve essere antisimmetrica. Per l'atomo di elio non avevamo trovato l'integrale di scambio perché in quel caso avevamo orbitali uguali tra loro⁵.

Per trovare gli orbitali ψ_i viene applicato il principio variazionale alla (12). Quello che si trova (non lo facciamo) sono le seguenti N equazioni agli autovalori:

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (16)$$

con l'operatore \hat{F} , detto **operatore di Fock**, che è:

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^N 2\hat{J}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_1) \quad (17)$$

Vediamo come è fatto $\hat{F}(\mathbf{r}_1)$ e poi commentiamo quello che veramente ci serve ricordare. Il primo termine $\hat{h}(\mathbf{r}_1)$ è:

$$\hat{h}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \quad (18)$$

$\hat{J}_j(\mathbf{r}_1)$ è l'operatore coulombiano e agisce in questo modo:

⁵ per l'elio la (12) sarebbe $E = 2I_1 + 2J_{11} - K_{11}$. Ma $K_{11} = J_{11}$, quindi avremmo $E = 2I_1 + J_{11}$ che è quello che abbiamo trovato in precedenza.

$$\hat{J}_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \psi_i(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_2) \quad (19)$$

$\hat{K}_j(\mathbf{r}_1)$ è l'operatore di scambio che agisce in questo modo:

$$\hat{K}_j(\mathbf{r}_1)\psi_i(\mathbf{r}_1) = \psi_j(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2) \quad (20)$$

In sostanza, le relazioni precedenti mi descrivono l'operatore $\hat{F}(\mathbf{r}_1)$ cioè mi dicono come esso opera su un generico stato $\psi_i(\mathbf{r}_1)$. In queste relazioni \mathbf{r}_1 indica che si tratta di stati di singola particella. **I $\psi_i(\mathbf{r}_1)$ soluzioni della 17 saranno gli orbitali di Hartree-Fock con cui costruiremo la soluzione data dalla (11). Per ogni i , sceglieremo la soluzione riferita all'autovalore ε_i più basso se vorremo descrivere lo stato fondamentale. Come per il caso dell'elio, si può vedere giocando con le relazioni che abbiamo scritto che l'energia totale E dell'atomo può essere scritta come:**

$$E = \sum_{i=1}^N (I_i + \varepsilon_i) \quad (21)$$

Note:

- La (21) somma solo sugli N orbitali ma mi dà l'energia dei $2N$ elettroni. Questo viene dal fatto che stiamo considerando shell piene, in cui ogni orbitale compare due volte (per le due occupazioni di spin) e sostituendo la definizione di ε_i nella (21) otteniamo proprio la (12)
- Per la soluzione di questo problema si procede come per l'elio con il metodo di autoconsistenza:
 1. si parte con un set di orbitali di N prova $\psi_i(\mathbf{r}_1)$.
 2. Si calcolano tutti i termini integrali visti sopra
 3. Si risolvono gli N problemi agli autovalori descritti dalla (17)
 4. Con gli orbitali trovati si riparte da 1.....

Questa generalizzazione del metodo Hartree Fock al caso di atomi a N elettroni è appesantita dalle notazioni che siamo costretti ad utilizzare per indicare i vari orbitali, integrali, etc...

Quello che conta è intuire come il caso più semplice dell'atomo di elio venga esteso a questo caso più complesso.

Il concetto di base è che il metodo permette di ritrovarsi a risolvere N problemi ad un corpo (le equazioni HF della (17)) anziché 1 problema a $2N$ corpi che sarebbe molto più complesso.

Ci sono altri metodi per risolvere il problema di un atomo a N elettroni, ma il vantaggio del metodo HF è che ci permette di continuare a ragionare in termini di orbitali elettronici, ovvero di funzioni di stato dei singoli elettroni. Con una scelta opportuna degli orbitali di prova e con una loro ottimizzazione, le energie che si ottengono sono molto prossime ai valori veri. Come visto per l'atomo di elio, gli autovalori ε_i delle equazioni di HF rappresentano la stima dell'energia di ionizzazione dell'orbitale i -esimo dell'atomo nell'approssimazione di Koopman. Se ad esempio si considera l'energia di prima ionizzazione (cioè il valore ε_i più piccolo che un atomo ha calcolandolo tra i suoi orbitali) e si confronta questo dato con il valore sperimentale si ottiene il grafico in figura, preso dal McQuarrie:

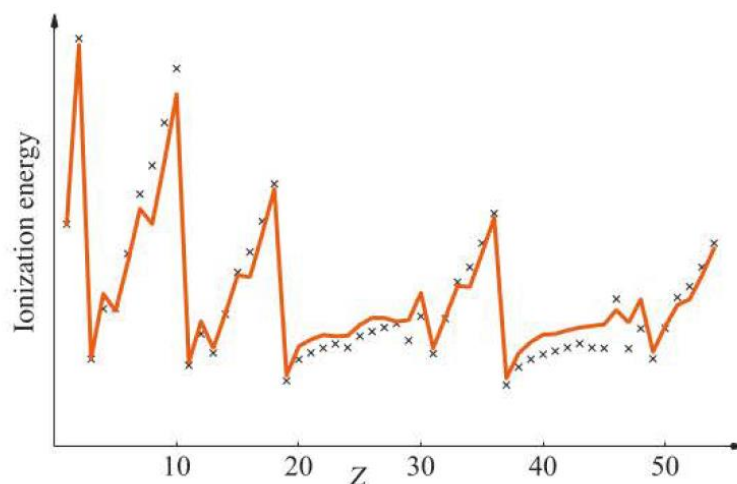


FIGURE 9.7

The ionization energies of neutral atoms of hydrogen through xenon plotted versus atomic number. The solid line connects the experimental data, and the crosses are calculated according to Koopman's approximation. (From <http://www.ecl.net/cca/data/atomic-RHF-wavefunctions/tables>.)

L'accordo è buono. L'accordo diventa ancora migliore se, anziché utilizzare gli ε_i si ripete il conto HF per gli ioni oltre che per gli atomi neutri. In quel caso, è la differenza tra le energie totali nei due casi a darci la energia di ionizzazione.

Il miglior valore di energia totale di un atomo ottenuta con il metodo HF si scosta però sempre un pò dal valore vero. Questo perchè nell'orbitale definito dal determinante di Slater che viene usato come soluzione mancano i termini r_{ij} , con cui è possibile esprimere la correlazione tra le posizioni relative tra gli elettroni. Come per il caso dell'elio, la differenza tra calcolo e esperimento è nota come **energia di correlazione**. Altri metodi permettono un calcolo che tenga conto anche dell'energia di correlazione, ma quello che si perde è la descrizione della struttura atomica come unione di orbitali atomici.

Interazione di Configurazione

La trattazione HF che abbiamo fatto è riferita a casi di sub-shell chiuse, in cui c'è un unico modo di disporre gli elettroni nei vari orbitali, che saranno tutti riempiti con i due stati di spin. Questo permette di descrivere lo stato elettronico con un unico determinante di Slater. Se però la shell più esterna non è chiusa, ci sono diverse configurazioni possibili con cui gli elettroni possono essere accomodati. Ad esempio, il carbonio ha due elettroni nella shell esterna che possono essere messi in 15 modi diversi negli stati 2p. In questi casi la funzione di prova per il calcolo HF sarà una combinazione lineare dei diversi determinanti di Slater corrispondenti ad ognuna delle configurazioni. Questa estensione del metodo HF ai casi di shell aperta si chiama Interazione di configurazione. Il calcolo HF con questo metodo consente di trovare quelle delle configurazioni corrisponde allo stato fondamentale. Nel paragrafo seguente vediamo come, con regole semi-empiriche, si possa determinare la configurazione di stato fondamentale degli elementi anche senza dover calcolare le energie HF.

Considerazioni su Aufbau, Momento totale, Termine di configurazione.

Abbiamo visto una progressione di complessità per poter descrivere la struttura elettronica di atomi con un numero crescente di elettroni o anche dell'atomo di idrogeno in cui però si vogliono tener conto delle correzioni relativistiche.

Ricapitolando, l'atomo di idrogeno non relativistico ammette soluzioni analitiche, che sono gli spin-orbitali $|n l m_l m_s\rangle$. Il CSCO è rappresentato dagli operatori H, L^2, L_z, S^2, S_z (nel ket il valore di s non si riporta in quanto è sempre $1/2$).

Quando voglio considerare gli effetti relativistici, se voglio farlo con rigore, devo utilizzare l'equazione di Dirac. Un punto fondamentale è che con la trattazione di Dirac, che non abbiamo fatto, a commutare con H sono solo J^2 e J_z , sia per particelle libere che per particelle legate come nel caso degli elettroni degli atomi. Solo il momento angolare totale si conserva.

Se però le correzioni (soprattutto quella spin-orbita) sono sufficientemente piccole, esse possono essere calcolate, anziché con il formalismo di Dirac, come perturbazione dell'Hamiltoniana non relativistica alla Schrödinger. L'abbiamo visto per l'idrogeno e funziona adeguatamente per gli atomi con $Z < 35$ circa, per i quali gli effetti relativistici sono meno importanti. In questi casi quindi, posso prima considerare le soluzioni della Hamiltoniana non relativistica e poi calcolare la perturbazione.

L'hamiltoniana non relativistica commuta con \mathbf{L} e \mathbf{S} totali, ovvero con i momenti angolari orbitali e di spin, somma dei momenti angolari dei singoli elettroni dell'atomo (per un atomo di N elettroni, $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i$ e $\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i$).

I determinanti di Slater soluzioni delle equazioni HF viste in precedenza sono autovettori dei momenti per i singoli elettroni L_i e S_i ma non necessariamente lo sono per i momenti totali L e S . Si possono però trovare le combinazioni lineari delle soluzioni che siano autovettori di L e S , utilizzando la somma di momenti angolari e i coefficienti di Clebsch Gordan. Gli autostati così trovati possono quindi ulteriormente combinati tra loro per ottenere degli stati che siano autofunzioni anche di J e di J_z . **In questo modo avremo delle soluzioni con cui calcolare agevolmente le correzioni spin-orbitali.** Questo è quello che si chiama accoppiamento $L - S$ dei momenti angolari (o accoppiamento Russel-Saunders). Con l'accoppiamento $L - S$ si trovano delle funzioni di cui sono ben definiti L , S e J . Tali configurazioni di orbitali descrivono i possibili stati in cui l'atomo può trovarsi (dallo stato fondamentale a quelli eccitati); si possono indicare con il termine spettroscopico (*term symbol*):

$$^{2S+1}L_J$$

dove il numero $2S + 1$ è la cosiddetta molteplicità di spin.

Dato un certo atomo, possiamo trovare varie combinazioni di orbitali atomici rappresentate da diversi simboli di configurazione.

Regole di Hund.

Le regole di Hund sono regole empiriche che ci dicono quale dei possibili termini spettroscopici identificati per un dato atomo corrisponde allo stato fondamentale. Esse stabiliscono che:

1. Lo stato con maggiore spin totale S ha energia più bassa
2. Per un dato spin S , lo stato con più alto L ha energia più bassa
3. A parità di L e S , se la sub-shell incompleta è occupata per metà o meno, lo stato con minore J ha energia più bassa; se la sub-shell incompleta è occupata per più di metà lo stato con J maggiore ha energia più bassa.

Con il termine spettroscopico si possono descrivere le possibili transizioni elettroniche che possono avvenire tra stati eccitati di un certo atomo con assorbimento o emissione di un fotone, tenendo presente le regole di selezione (per l'accoppiamento $L-S$ sono: $\Delta S = 0, \Delta J = 0, \pm 1$ ma mai passaggi da $J = 0$ a $J = 0$).

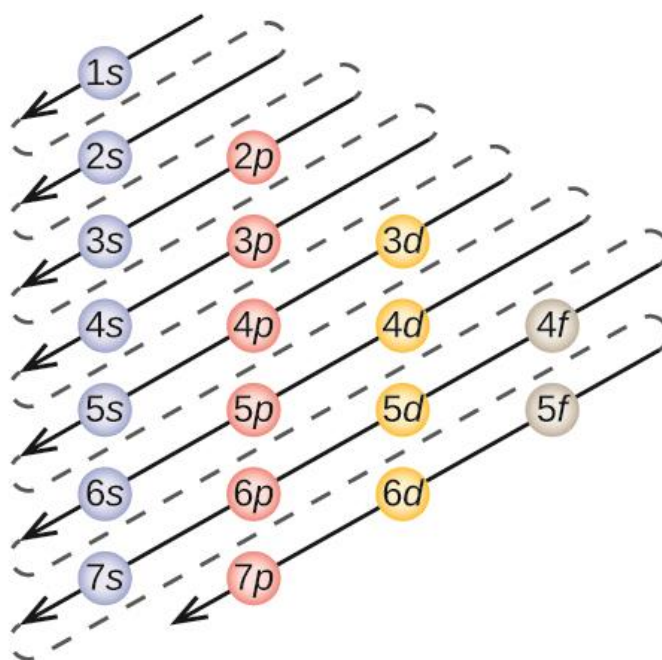
Il grafico delle energie di ionizzazione mostrato in precedenza, evidenzia come gli atomi con shell complete (gas nobili) siano quelli da cui è più dispendioso strappare un elettrone. Viceversa, gli atomi con un elettrone spaiato oltre alla configurazione di gas nobile, sono quelli da cui è più semplice strappare un elettrone.

Gli orbitali più esterni sono detti di valenza, e sono quelli che intervengono nei legami chimici con altri atomi; gli orbitali più profondi sono gli orbitali di *core*.

La tavola periodica degli elementi

Il poter descrivere la struttura elettronica di un atomo attraverso degli orbitali elettronici di singola particella, sebbene sia una approssimazione, permette di classificare gli elementi in base alla loro configurazione elettronica, ovvero all'occupazione dei vari orbitali dei vari livelli.

Dato un atomo con numero atomico Z , gli elettroni occuperanno gli orbitali secondo il principio dell'*Aufbau* (costruzione in tedesco). Essi si disporranno andando a riempire man mano gli orbitali, rispettando il principio di esclusione di Pauli (non più di due elettroni ad orbitale quindi), seguendo lo schema di Madelung riportato in figura:

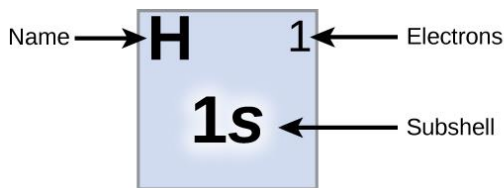


<https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/6-4-electronic-structure-of-atoms-electron-configurations>

Quindi ad esempio, gli orbitali 4s verranno riempiti prima dei 3d. Questo perchè energeticamente risulta più favorevole. Attenzione, questa regola vale solo per gli stati fondamentali, non per quelli eccitati. La sequenza di riempimento dipende dalla forma degli orbitali e questo fa si' che essa non sia semplicemente a n crescente ma che ci siano delle sub-shell di un certo livello che risultano favorite rispetto a shell di livelli superiori. Anche questa regola non funziona sempre, fallisce ad esempio nel predire la configurazione del rame, del cromo. Il rame ad esempio, dovrebbe avere secondo la regola la configurazione $[Ar]4s^23d^9$ e invece trova più favorevole mettersi in $[Ar]4s^13d^{10}$. A parte queste eccezioni, la regola rimane un valido promemoria. La tavola periodica riportata di seguito raggruppa con codice dei colori gli elementi con shell parzialmente riempite in comune.

Electron Configuration Table

Period	Group	1											13	14	15	16	17	18		
		1	H 1s																He 1s	
		2	Li 2s	Be 2s											B 2p	C 2p	N 2p	O 2p	F 2p	Ne 2p
		3	Na 3s	Mg 3s	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 3p	Si 3p	P 3p	S 3p	Cl 3p	Ar 3p
		4	K 4s	Ca 4s	← 3d →										Ga 4p	Ge 4p	As 4p	Se 4p	Br 4p	Kr 4p
		5	Rb 5s	Sr 5s	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In 5p	Sn 5p	Sb 5p	Te 5p	I 5p	Xe 5p
		6	Cs 6s	Ba 6s	La *1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl 6p	Pb 6p	Bi 6p	Po 6p	At 6p	Rn 6p
7	Fr 7s	Ra 7s	Ac **1	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo		
		*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
		**	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				



<https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/6-4-electronic-structure-of-atoms-electron-configurations>

Una volta definita la configurazione elettronica di un elemento, bisogna considerare quali simboli spettroscopici sono compatibili con essa e determinare, utilizzando le regole di Hund, lo stato fondamentale.

Ad esempio, il carbonio ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$.

Le shell complete hanno $S=L=0$. Quindi per determinare il termine spettroscopico basta considerare come gli elettroni delle shell parzialmente riempite possono combinare L e S . Per il caso $2p^2$ i possibili termini spettroscopici sono (vedi derivazione fatta in aula):

$${}^1S_0, {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^3D_2$$

Le regole di Hund stabiliscono che lo stato fondamentale è 3P_0 (serve arrivare alla terza regola!).

Accoppiamento JJ

Per $Z > 35$ l'interazione spin-orbita comincia ad essere rilevante. Non è più una piccola correzione perturbativa. Come orbitali atomici con cui costruire le soluzioni vanno considerati perciò gli orbitali che sono autostati di j_i^2 e j_{iz} dei singoli elettroni. Questi andranno ad accoppiarsi per formare autostati del momento angolare totale J^2 e J_z . Si parla quindi di accoppiamento jj . In questo caso, il termine spettroscopico perde di significato, in quanto gli stati elettronici non hanno un L ed un S definiti. Tuttavia, essendoci una gradualità nel passaggio dall'accoppiamento LS a quello jj all'aumentare di Z, all'interno dei gruppi della tavola periodica che hanno la stessa configurazione elettronica, si mantengono i termini spettroscopici anche per gli elementi più pesanti. La figura successiva riporta la tavola con indicati i termini spettroscopici dello stato fondamentale degli elementi.

		Term symbol of the chemical elements																[hide]		
Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
↓ Period																				
1	H $2S_{1/2}$																	He $1S_0$		
2	Li $2S_{1/2}$	Be $1S_0$													B $2P_{1/2}$	C $3P_0$	N $4S_{3/2}$	O $3P_2$	F $2P_{3/2}$	Ne $1S_0$
3	Na $2S_{1/2}$	Mg $1S_0$													Al $2P_{1/2}$	Si $3P_0$	P $4S_{3/2}$	S $3P_2$	Cl $2P_{3/2}$	Ar $1S_0$
4	K $2S_{1/2}$	Ca $1S_0$	Sc $2D_{3/2}$	Ti $3F_2$	V $4F_{3/2}$	Cr $7S_3$	Mn $6S_{5/2}$	Fe $5D_4$	Co $4F_{9/2}$	Ni $3F_4$	Cu $2S_{1/2}$	Zn $1S_0$	Ga $2P_{1/2}$	Ge $3P_0$	As $4S_{3/2}$	Se $3P_2$	Br $2P_{3/2}$	Kr $1S_0$		
5	Rb $2S_{1/2}$	Sr $1S_0$	Y $2D_{3/2}$	Zr $3F_2$	Nb $6D_{1/2}$	Mo $7S_3$	Tc $6S_{5/2}$	Ru $5F_5$	Rh $4F_{9/2}$	Pd $1S_0$	Ag $2S_{1/2}$	Cd $1S_0$	In $2P_{1/2}$	Sn $3P_0$	Sb $4S_{3/2}$	Te $3P_2$	I $2P_{3/2}$	Xe $1S_0$		
6	Cs $2S_{1/2}$	Ba $1S_0$	La $2D_{3/2}$	Hf $3F_2$	Ta $4F_{3/2}$	W $5D_0$	Re $6S_{5/2}$	Os $5D_4$	Ir $4F_{9/2}$	Pt $3D_3$	Au $2S_{1/2}$	Hg $1S_0$	Tl $2P_{1/2}$	Pb $3P_0$	Bi $4S_{3/2}$	Po $3P_2$	At $2P_{3/2}$	Rn $1S_0$		
7	Fr $2S_{1/2}$	Ra $1S_0$	Ac $2D_{3/2}$	Rf $3F_2$	Db $4F_{3/2}?$	Sg $5D_0?$	Bh $6S_{5/2}?$	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og		
			*	Ce $1G_4$	Pr $4I_{9/2}$	Nd $5I_4$	Pm $6H_{5/2}$	Sm $7F_0$	Eu $8S_{7/2}$	Gd $9D_2$	Tb $6H_{15/2}$	Dy $5I_8$	Ho $4I_{15/2}$	Er $3H_6$	Tm $2F_{7/2}$	Yb $1S_0$	Lu $2D_{3/2}$			
			*	Th $3F_2$	Pa $4K_{11/2}$	U $5L_6$	Np $6L_{11/2}$	Pu $7F_0$	Am $8S_{7/2}$	Cm $9D_2$	Bk $6H_{15/2}$	Cf $5I_8$	Es $4I_{15/2}$	Fm $3H_6$	Md $2F_{7/2}$	No $1S_0$	Lr $2P_{1/2}?$			

Background color shows subcategory in the metal-metalloid-nonmetal trend:

Metal					Metalloid			Nonmetal		Unknown chemical properties
Alkali metal	Alkaline earth metal	Lanthanide	Actinide	Transition metal	Post-transition metal		Reactive nonmetal	Noble gas		

taken from wikipedia (https://en.wikipedia.org/wiki/Term_symbol)

Osservando la tavola possiamo fare le seguenti considerazioni:

- I gas nobili, che hanno shell piena, hanno $S=L=0$ e quindi $J=0$. Il loro termine spettroscopico non può che essere $1S_0$
- Il gruppo 1 dei metalli alcalini, ha un elettrone spaiato ns^1 . Loro hanno $L = 0$ (shell s), $S = 1/2$ e J sarà per forza $1/2$. Lo stato spettroscopico sarà $2S_{1/2}$

- Anche il gruppo 2 è semplice da analizzare. Ha sub-shell esterna completa ns^2 . Vuol dire $L=0$, $S=0$ e $J=0$ quindi come i gas nobili il termine è 1S_0
- La situazione precedente si ripete per il gruppo 12, che corrisponde al riempimento della shell nd .