

2.4 ASPETTI GENERALI RELATIVI ALLO STUDIO DEGLI ATOMI CON N ELETTRONI

L'atomo di idrogeno fornisce uno degli esempi più semplici di sistema quantistico: esso è infatti un sistema a due corpi. In questo caso è possibile ricondurre lo studio dello stato quantistico del sistema composto dalle due particelle (protone ed elettrone) allo studio dello stato quantico di una sola particella (quella associata al moto relativo) soggetta ad un campo esterno. Questo problema può essere **risolto esattamente** sia che si consideri l'equazione di Schrödinger che quella di Dirac (a secondo che si sia o meno interessati alla trattazione relativistica completa del problema).

In questo capitolo studieremo invece gli atomi a molti elettroni. Ovviamente questo studio è molto più complicato di quello dell'atomo di idrogeno, pertanto conviene cominciare **trascurando le correzioni relativistiche** e considerando esplicitamente solo le interazioni dominanti fra le particelle costituenti l'atomo, ossia quelle elettrostatiche.

Trattiamo il **nucleo come una particella puntiforme di massa M , carica Ze e spin \bar{I}** (anche se, dal momento che stiamo trascurando le correzioni relativistiche, possiamo ignorare lo spin del nucleo).

Inoltre indichiamo con N il numero di elettroni presenti nell'atomo (ossia elettroni in stati legati attorno al nucleo): pertanto se $N=Z$ (numero atomico) allora l'atomo è in uno stato neutro altrimenti è in stato ionizzato.

Notiamo che l'approssimazione di non tener conto della struttura interna del nucleo e dei gradi di libertà ad essa associati è valida in quanto le energie in gioco nei processi che considereremo (fino a qualche KeV) non sono in grado di eccitare i gradi di libertà interni al nucleo stesso.

Per semplicità cominciamo con supporre che non esistano campi esterni. Quindi per il momento stiamo studiando un **atomo isolato**.

Inoltre, adottiamo un sistema di riferimento con origine sul centro di massa del sistema, centro di massa praticamente coincidente con il nucleo.

Con queste approssimazioni, l'operatore Hamiltoniano di un atomo ad N elettroni, diventa quello di **un sistema di N elettroni nel campo elettrostatico del nucleo**:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (12)$$

dove: m è la massa dell'elettrone di carica $-e$,

$r_i = |\vec{r}_i|$ è il vettore di posizione dell' i -esimo elettrone rispetto al nucleo

$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ è la distanza relativa fra l'elettrone i e quello j .

∇_i^2 è l'operatore laplaciano agente sulle coordinate dell' i -esimo elettrone, mentre il fattore $1/2$ davanti alla sommatoria doppia tiene conto del fatto che questa somma contiene solo $N(N-1)/2$ termini distinti.

Siamo interessati agli **stati stazionari** di questo sistema. Dobbiamo quindi risolvere l'equazione di Schrödinger stazionaria :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N) \quad (13)$$

dove **E** è l'**energia totale del sistema elettronico**, mentre $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots, \vec{s}_N$ sono i vettori di spin degli elettroni. In effetti, anche se nella (12) non compaiono termini dipendenti dallo spin (visto che stiamo trascurando le correzioni relativistiche) nello scrivere la funzione d'onda a molti elettroni Ψ dobbiamo tener conto del fatto che il sistema è composto da particelle identiche, quindi indistinguibili, e dotate di spin semi-intero. Infatti l'indistinguibilità degli elettroni, unita alla loro natura fermionica, comporta il fatto che $\Psi(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N)$ debba essere **antisimmetrica** rispetto allo scambio di una qualunque coppia di elettroni, la qual cosa influenza drasticamente le proprietà del sistema, come abbiamo discusso nel paragrafo 2.2.

Notiamo che possiamo riscrivere l'hamiltoniano \hat{H} nella forma seguente:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \equiv \hat{H}_c + \hat{H}_{ee} \quad (14)$$

In questo modo, stiamo evidenziando il fatto che l'operatore hamiltoniano del sistema è composto dalla somma di due termini con caratteristiche ed effetti molto diversi.

Il primo termine, \hat{H}_c , può scriversi a sua volta come **somma di operatori \hat{h}_i di particella singola**, cioè operatori che dipendono solo dalle coordinate dell'elettrone i -esimo. Per di più ogni operatore \hat{h}_i è a **simmetria sferica** (infatti ha la forma dell'operatore hamiltoniano di un elettrone soggetto al potenziale coulombiano del nucleo). Pertanto \hat{H}_c e' anch'esso a simmetria sferica (c sta per centrale).

Il secondo termine, \hat{H}_{ee} , dovuto all'interazione repulsiva fra elettroni, **accoppia** le coordinate degli stessi. Da questo termine si originano gran parte delle difficoltà che si incontrano nello studio di un sistema a molti elettroni. Infatti, se quest'ultimo termine non esistesse lo stato dinamico di un elettrone sarebbe disaccoppiato da quello degli altri $Z-1$ elettroni e potremmo ridurre l'equazione a molti corpi: $\hat{H}\Psi = E\Psi$ in N equazioni ad una particella del tipo:

$$\hat{h}_i \varphi = \varepsilon_i \varphi \quad i = 1, 2, \dots, N \quad \text{con} \quad \hat{h}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}_0(r_i) \quad (15)$$

e $V_0(r_i)$ potenziale centrale (coulombiano). Queste equazioni di particella singola sarebbero quindi quelle di atomi idrogenoidi di cui conosciamo già la soluzione. Tuttavia il termine \hat{H}_{ee} non può essere ignorato: se è vero che

l'attrazione con il nucleo è proporzionale a Ze^2 e la repulsione fra elettroni è proporzionale solo ad e^2 , è vero anche che ogni elettrone subisce una forza repulsiva generata da $Z-1$ elettroni, quindi il termine repulsivo $\frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}}$ è

confrontabile con il termine dovuto all'interazione attrattiva con il nucleo e quindi esso è tutt'altro che trascurabile. D'altra parte, possiamo verificare questa affermazione, eliminando completamente il termine H_{ee} , calcolando $E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$, dove ε_i sono i livelli di un atomo idrogenoide e confrontando con il valore sperimentale dell'energia totale dell'atomo. Questo confronto ci dice che tale approssimazione è totalmente inadeguata.

Un'altra conseguenza della presenza del termine \hat{H}_{ee} è che i **momenti angolari orbitali dei singoli elettroni non sono delle costanti del moto**, cioè non sono osservabili compatibili con l'energia totale dell'atomo. Infatti indicando con \vec{l}_i il momento angolare orbitale dell'elettrone i -esimo, con l_i^2 il quadrato del suo modulo e con l_{iz} la sua componente lungo la direzione di quantizzazione z , si può vedere che i corrispondenti operatori **non commutano** con l'hamiltoniano totale. Infatti :

$$[\hat{H}_C, \hat{l}_i^2] = [\hat{H}_C, \hat{l}_{iz}] = 0$$

mentre:

$$[\hat{H}_{ee}, \hat{l}_i^2] \neq 0 \text{ e } [\hat{H}_{ee}, \hat{l}_{iz}] \neq 0$$

pertanto:

$$\boxed{[\hat{H}, \hat{l}_i^2] \neq 0 \text{ e } [\hat{H}, \hat{l}_{iz}] \neq 0} \quad (16)$$

Di conseguenza, **non esistono stati in cui siano simultaneamente definiti l'energia totale dell'atomo ed i momenti angolari dei singoli elettroni** e non possiamo più utilizzare i numeri quantici l e m_l che nel caso dell'atomo di idrogeno quantizzavano rispettivamente l^2 and l_z come espresso dalle equazioni:

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \\ \hat{l}_z Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) &= m_l \hbar Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad \text{con } m_l = -l, \dots, l \quad (17)$$

Piuttosto, definendo gli osservabili ed i corrispondenti operatori:

$$\hat{L} \equiv \sum_i \hat{l}_i = \text{momento angolare orbitale totale}$$

$$\hat{L}_z \equiv \sum_i \hat{l}_{iz} = \text{componente lungo l'asse } z \text{ del momento angolare orbitale totale}$$

$$\hat{S} \equiv \sum_i \hat{s}_i = \text{momento angolare totale di spin}$$

$$\hat{S}_z \equiv \sum_i \hat{s}_{iz} = \text{componente lungo l'asse z del momento angolare totale di spin}$$

Si può vedere che gli operatori $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ commutano fra loro e con \hat{H} e che E, L^2, L_z, S^2, S_z formano un **set completo di osservabili compatibili**. Pertanto, i numeri quantici che quantizzano tali osservabili: Σ, L, M_L, S, M_S definiscono il massimo di informazione sullo stato di un atomo isolato (trascurando gli effetti relativistici). Notiamo inoltre che in **assenza di campi esterni**, l'energia dell'atomo non dipende dall'orientazione dell'asse z, quindi non dipende dai $(2L+1)$ valori di M_L e dai $(2S+1)$ valori di M_S . Questo comporta una **degenerazione** $(2L+1)(2S+1)$ per ogni livello energetico.

Se invece si tiene conto dell'interazione **spin-orbita** (e delle altre correzioni relativistiche fin qui trascurate) l'energia dell'atomo dipende anche dal momento angolare totale elettronico $\vec{J} \equiv \vec{L} + \vec{S}$. In particolare negli atomi leggeri e medi (valori di Z non troppo grandi $Z \leq 40$) l'interazione spin-orbita può essere considerata come una debole perturbazione (sappiamo dallo studio dell'atomo di idrogeno che $E_{SO} \propto Z^4$). In questo tipo di atomi, tenendo conto della perturbazione dovuta all'interazione spin-orbita, si può vedere che \hat{H} non commuta con \hat{L}_z e \hat{S}_z mentre commuta con $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$. Le autofunzioni dipendono quindi da L, S, J, M_J che rappresentano quindi dei buoni numeri quantici. Siccome in assenza di campi esterni, l'energia dipende da L, S e J ma non da M_J , è presente una degenerazione residua pari a $(2J+1)$.

I livelli energetici di un atomo ad N elettroni, detti **termini spettrali atomici** vengono di solito indicati con la notazione $^{2S+1}L_J$ (esempio $^1S_0, ^3P_2$ etc.). Quando si trascurano le correzioni relativistiche, dato che in questo caso l'energia non dipende dal numero quantico J , allora si omette il corrispondente suffisso nelle notazioni dei termini spettrali.

2.5 APPROSSIMAZIONE A CAMPO MEDIO CENTRALE AUTO-CONSISTENTE: ASPETTI GENERALI

La presenza nell'hamiltoniano a molti elettroni, eq. (14), del termine \hat{H}_{ee} di interazione repulsiva fra elettroni non consente di risolvere esattamente l'equazione di Schrödinger stazionaria e costringe a sviluppare metodi di soluzione approssimata.

Vari approcci sono stati sviluppati a questo scopo e quasi tutti si basano o possono essere ricondotti al metodo variazionale discusso nel Cap. 1. Alcuni fra i più importanti di essi inoltre utilizzano la cosiddetta **approssimazione a campo medio centrale auto-consistente**. Più precisamente, i metodi che rientrano in questo schema sono due: il **metodo di Hartree** ed il **metodo di Hartree-Fock**

Prima di addentrarsi nella descrizione di essi è da sottolineare comunque che esistono anche altri approcci che **non rientrano in questo schema**. Fra tutti citiamo il **metodo del funzionale densità**, proposto da **Hohenberg, Kohn e Sham** negli anni 1964-65, che soprattutto nella sua approssimazione a densità locale è ormai diventato il metodo di elezione per il calcolo degli stati elettronici in atomi, molecole e solidi. Tuttavia cominciamo discutendo i primi due metodi sopra citati, sia perchè storicamente sono stati i primi a risolvere in maniera soddisfacente il problema, sia perchè ci consentono di evidenziare, in maniera abbastanza semplice, alcuni aspetti importanti della fisica di un sistema a molti elettroni.

2.6 METODO DI HARTREE

La versione più semplice del metodo del campo medio centrale auto-consistente è quella introdotta da Hartree, detta appunto **metodo di Hartree**. Hartree formulò questo metodo nel 1928 su basi **intuitive**, ignorando il problema della richiesta di antisimmetria per la funzione d'onda a molti elettroni e tenendo conto dell'identità delle particelle e del loro spin semi-intero solo tramite il principio di esclusione, così come era stato formulato da Pauli pochi anni prima (nel 1925).

Seguendo Hartree, possiamo approssimare l'effetto prodotto su un dato elettrone dall'interazione repulsiva con tutti quanti gli altri elettroni introducendo un **campo medio centrale definito tramite l'espressione dell'energia potenziale media di un elettrone**, dove la media è effettuata su tutte le posizioni possibili degli altri elettroni:

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \approx \sum_{i=1}^N \langle v_{ee}(\vec{r}_i) \rangle \equiv \sum_{i=1}^N V_{ee}(|\vec{r}_i|) \quad (18)$$

Adottando questa approssimazione, ogni elettrone nell'atomo si muove sotto l'azione di un potenziale elettrostatico medio prodotto dagli altri elettroni, a simmetria sferica, che si aggiunge al potenziale coulombiano generato dal nucleo. Quindi possiamo scrivere **l'energia potenziale di un singolo elettrone nell'atomo**, $V_{MF}(\vec{r})$ come:

$$V_{MF}(\vec{r}_i) \equiv -\frac{Ze^2}{r_i} + V_{ee}(r_i) \quad (19)$$

Come risultato di questa approssimazione l'hamiltoniano nell'eq. (12) diventa:

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H}_{MF} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^{MF} \equiv \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + V_{MF}(r_i) \right] = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V_{ee}(r_i) \right] \quad (20)$$

dove **MF** = Mean Field. In questo modo, possiamo **formalmente** disaccoppiare lo stato dinamico degli N elettroni e trattarli come particelle non interagenti. Di conseguenza riduciamo il **problema ad N elettroni allo studio di N equazioni ad una particella in un potenziale centrale**:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{MF}(r_i) \right] \varphi_j(\vec{r}_i, \vec{s}_i) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}_i, \vec{s}_i) \quad (21)$$

Notiamo, che **in virtù dell'approssimazione adottata e nei limiti di essa**, è definito lo stato del singolo elettrone nonché la sua energia ed il suo momento angolare orbitale e di spin. Pertanto, le funzioni **spin-orbitali** $\varphi_j(\vec{r}, \vec{s})$ funzioni delle variabili spaziali e di spin di un elettrone ed autostati di \hat{h}_{MF} , possono essere interpretate come gli stati stazionari di un elettrone nel campo medio centrale dovuto all'attrazione con il nucleo ed alla repulsione con gli altri $Z-1$ elettroni. Dato che al momento stiamo trascurando le correzioni relativistiche e che pertanto nell'hamiltoniano \hat{h}_{MF} non sono presenti termini che accoppiano le variabili spaziali e quelle di spin, le funzioni di particella singola possono essere scritte come prodotto di una funzione **orbitale** $\psi(\vec{r})$ per una funzione dello spin $\chi(\vec{s})$, ossia come:

$$\boxed{\varphi_j(\vec{r}, \vec{s}) = \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \chi_{m_s}(\vec{s})} \quad (22)$$

Per brevità d'ora in poi ometteremo la dipendenza dallo spin delle funzioni $\varphi_j(\vec{r}, \vec{s})$ e scriveremo semplicemente $\varphi_j(\vec{r})$, tuttavia per il seguito il significato di questa notazione sarà quello ora specificato. Occorre sottolineare che essendo V_{MF} centrale, possiamo utilizzare la stessa procedura sviluppata per studiare l'atomo di idrogeno e separare le variabili angolari da quelle radiali:

$$\psi_{nlm_l}(r_i, \vartheta_i, \phi_i) = R_{nl}(r_i) \cdot Y_{lm_l}(\vartheta_i, \phi_i) = \frac{1}{r} P_{nl}(r_i) \cdot Y_{lm_l}(\vartheta_i, \phi_i) \quad (23)$$

La parte radiale della ψ è determinata dall'equazione radiale (omettiamo per semplicità l'indice i nelle coordinate dell'elettrone):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{MF}(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] P_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} P_{nl}(r) \quad (24)$$

Dobbiamo notare però che, a differenza dell'atomo di idrogeno, in questo caso il potenziale (da definire) è **centrale ma non più coulombiano**:

$V_{MF} \neq -\frac{ze^2}{r}$, di conseguenza anche le funzioni radiali R_{nl} ed P_{nl} differiranno dalle funzioni radiali idrogenoidi.

Notiamo inoltre che in assenza di campi esterni o di interazioni dipendenti dallo spin, **l'energia ε dipende solo da l e da n** . Pertanto, una volta fissati (n_i, l_i) per ognuno degli N stati di particella singola occupati dagli N elettroni e fissati L^2 e S^2 , è determinata l'energia dell'atomo nello stato Ψ autostato di \hat{H} e di \hat{L}^2 e \hat{S}^2 . La specificazione di tutte le coppie (n_i, l_i) con $i=1,2,\dots,N$, relative agli N stati ad una particella, determina la cosiddetta **configurazione elettronica** dell'atomo. Notiamo che in generale ad una data configurazione elettronica corrispondono più valori di energia totale E a secondo dei valori dei numeri quantici L e S (separazione o *split* di una configurazione elettronica in multipletti).

E' bene sottolineare già da ora che, poiché l'approssimazione a campo medio è molto usata ed è in grado di spiegare in maniera più che soddisfacente molte delle osservazioni sperimentali, talvolta si tende a credere che realmente in un atomo (o molecola o solido) a ciascuno degli N elettroni sia associato un suo orbitale, cioè che sia ben definito lo stato di un singolo elettrone e si dimentica che questa è solo **un'utile approssimazione per descrivere le proprietà di un sistema composto da molte particelle interagenti fra di loro**.

Entrando nei dettagli, consideriamo ora l'espressione proposta da Hartree per descrivere **l'energia media di interazione repulsiva fra l'elettrone i -esimo nella posizione \vec{r} e gli altri $N-1$ elettroni** presenti nel sistema:

$$V_{ee}^i(r) = V_{Hartree}^i(r) \equiv e^2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \equiv e^2 \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \frac{n_j(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \quad (28)$$

Questa espressione, detta **energia potenziale di Hartree**, fornisce l'energia potenziale dell'elettrone i -esimo nel campo elettrostatico medio generato dagli altri $N-1$ elettroni (ovviamente tale energia è una funzione della posizione \vec{r} dell'elettrone i -esimo). Nell'equazione (28), n_j indica la densità di probabilità di presenza dell'elettrone nello stato j -esimo. Notiamo che in accordo con il principio di Pauli stiamo assumendo che ogni spin-orbitale sia occupato al più da un elettrone. In questo modo si ottengono dunque le seguenti equazioni, dette **equazioni di Hartree**:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \right] \varphi_i(\vec{r}) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{MF}^i(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (29)$$

con $i=1, \dots, N$. Queste equazioni corrispondono quindi ad una data forma esplicita per il potenziale in approssimazione di campo medio nelle equazioni. (19)-(20):

$$V_{MF}^i(r) = -\frac{Ze^2}{r} + V_{Hartree}^i(r) \quad (30)$$

Si può dimostrare, come fecero **Hartree e Fock nel 1930**, che è possibile ottenere le equazioni di Hartree, anzichè partendo dall'ipotesi *ad hoc* (28) sull'energia media di interazione repulsiva fra elettroni, assumendo invece una funzione d'onda del sistema ad N elettroni del tipo:

$$\Psi_{Hartree}(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1, \vec{s}_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2, \vec{s}_2) \cdot \dots \cdot \varphi_N(\vec{r}_N, \vec{s}_N) = \prod_i \varphi_i(\vec{r}_i, \vec{s}_i) \quad (31)$$

ossia fattorizzata nel prodotto di N funzioni di particella singola:

$$\varphi(\vec{r}, \vec{s}) = \psi(\vec{r})\chi(\vec{s}) \quad \text{e} \quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad \forall ij \quad (32)$$

e considerando le variazioni delle φ , e quindi della Ψ , che minimizzano l'energia totale del sistema, con \hat{H} dato dall'eq. (12), seguendo quindi il **metodo variazionale**⁷.

Tornando a discutere le equazioni di Hartree, notiamo che abbiamo N equazioni del tipo (29), una per ognuno degli stati occupati dagli N elettroni del sistema. Notiamo ancora che queste equazioni costituiscono un **sistema di N equazioni integro-differenziali, non lineari ed accoppiate**. In particolare notiamo come la soluzione di una di esse contribuisca al potenziale nelle altre $N-1$ equazioni. Per risolvere (numericamente) le equazioni (29) occorre conoscere $V_{MF}^i(r)$ e questo implica la conoscenza degli spin-orbitali φ_j , una difficoltà che si può superare adottando una procedura iterativa auto-consistente.

Prima di illustrare tale procedura, sottolineiamo che nella forma (28) proposta da Hartree, i **potenziali** $V_{Hartree}^i(r)$ **sono diversi da stato a stato** (cioè dipendono dall'indice i), perchè occorre escludere il termine di **energia di auto-interazione** (l'ultimo termine nell'espressione seguente):

$$\sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' = \sum_j \int \frac{e^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' - \int \frac{e^2 |\varphi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}'$$

⁷ NOTA: Chi fosse interessato alla derivazione delle equazioni (29) da un principio variazionale può vedere per esempio Fieschi – De Renzi, p.194-195 e chi comunque volesse saperne di più può vedere: J. C. Slater, Teoria Quantistica della Materia, Ed. Zanichelli, Bologna, 1985 e M. Weissbluth, Atoms and Molecules, Ed. Academic Press, New York, 1978. Questo vale anche per la formulazione di Hartree – Fock, a cui accenneremo molto brevemente nel paragrafo successivo.

Per questa **correzione di auto-energia** sono state proposte varie espressioni approssimate, in modo da ottenere un termine mediato sui vari stati e non dipendente dall'indice i dello stato. La correzione più nota è quella dovuta a **Slater** (proposta sulla base di un ragionamento che illustreremo dopo aver introdotto il metodo di Hartree-Fock):

$$V_{self-energy}(\vec{r}) = -3e^2 \left[\frac{3}{8\pi} n(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (33)$$

dove:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 = \sum_{j=1}^N n_j(\vec{r}) \quad (34)$$

è la **densità di probabilità elettronica complessiva associata agli N elettroni**, anche detta **densità di particelle**. Essa soddisfa la seguente condizione di normalizzazione:

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

In questo modo il potenziale nelle equazioni di Hartree può essere riscritto nella forma semplificata, uguale per tutti gli stati :

$$V_{MF}(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' - 3e^2 \left[\frac{3}{8\pi} n(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (35)$$

Osserviamo che in generale la densità di particelle $n(\vec{r}) = \sum_j |\varphi_j(\vec{r})|^2$ **non ha simmetria sferica**, quindi il potenziale V_{MF} fornito dalla (35) non è rigorosamente un potenziale centrale. Più precisamente, si può dimostrare che ogni **sub-shell completa** (ossia ogni gruppo di **2(2l+1)** stati corrispondenti agli stessi valori dei numeri quantici n ed l , al variare di $m = -l, \dots, +l$ e di $m_s = \pm 1/2$), fornisce un **contributo a simmetria sferica** alla \sum_j che definisce $n(\vec{r})$.

Di conseguenza per una configurazione atomica a **“shell chiuse”**, ossia composta esclusivamente da sub-shell complete, la densità di particelle presenta simmetria sferica ed il potenziale espresso dalla (35) è rigorosamente centrale. In tutti gli altri casi, la funzione $n(\vec{r})$ devia più o meno fortemente dalla sfericità. In questi casi allora si calcola la **media sferica** della densità elettronica:

$$\langle n(\vec{r}) \rangle_{\Omega} \equiv \frac{1}{4\pi} \int n(\vec{r}) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int n(\vec{r}) \sin \theta \cdot d\theta d\varphi \quad (35')$$

e si introduce quest'ultima all'interno della (35) in modo da ottenere un potenziale centrale.

La procedura iterativa auto-consistente che si adotta per risolvere le equazioni di Hartree è schematizzata in figura 1 e descritta di seguito. In approssimazione zero si sceglie un set di funzioni $\{\varphi_i^0\}_{i=1,2,\dots,N}$ ragionevoli. Per esempio, si possono scegliere delle funzioni idrogenoidi $\{\varphi_i^0\}_{i=1,2,\dots,N}$, e si calcola il potenziale $V^0(r)$. Inserendo $V^0(\vec{r})$ nelle equazioni (29) al posto di V_{MF} si ottengono delle soluzioni che forniscono l'approssimazione di ordine 1 e che sono il prodotto di una funzione radiale per le armoniche sferiche:

$$\psi_{nlm}^{(1)}(\vec{r}) = R_{nl}^{(1)}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \phi)$$

La parte radiale differisce da quella idrogenoide di partenza, perché quest'ultima corrispondeva al potenziale coulombiano $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$. Gli autovalori $\varepsilon^{(1)}$ **dipendono quindi sia da n che da l** .

Le $\varphi^{(1)}$ vengono usate in un secondo ciclo iterativo come funzioni di partenza per calcolare una nuova espressione $V^{(1)}(\vec{r})$ del potenziale, prendendo ancora una media sferica della densità elettronica $n^{(1)}(\vec{r})$; le equazioni (29) vengono risolte di nuovo e si ottengono le nuove funzioni $\varphi_{nlm}^{(2)}$ e i nuovi valori $\varepsilon_{nl}^{(2)}$.

La procedura si ripete finché gli autovalori convergono entro la precisione richiesta. Se le $\{\varphi_i^0\}_{i=1,2,\dots,N}$ sono scelte in modo opportuno si trova che questo processo converge abbastanza rapidamente. E' proprio a causa di questo tipo di soluzione iterativa che il metodo di Hartree si dice a campo medio auto-consistente.

Se si utilizzano potenziali diversi per ogni stato, invece di usare un unico potenziale (ossia se non si fa ricorso a un'espressione approssimata per il termine di auto-interazione), le autofunzioni ottenute non sono mutuamente ortogonali, perché sono soluzioni di equazioni di Schrödinger differenti e quindi vanno ortogonalizzate ad ogni iterazione.

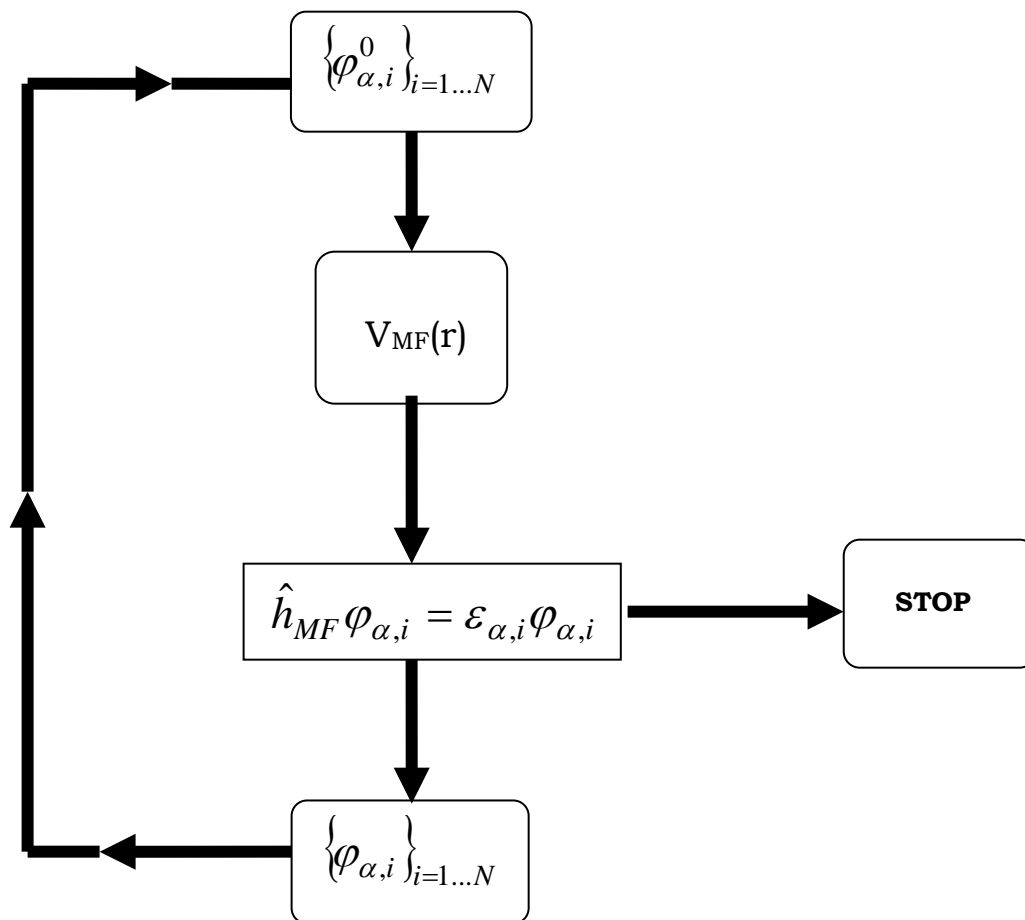


Figura 1.

Una volta risolte le equazioni di Hartree si può calcolare **l'energia totale del sistema ad N elettroni**. Essa è data dal valore di aspettazione dell'Hamiltoniano nell'Eq. (12) (che per comodità riscriviamo di seguito):

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

calcolato sulla funzione d'onda (31), dove le φ_i sono a loro volta determinate dalla soluzione delle eqs. di Hartree (29). Si trova il seguente risultato⁸:

⁸ Chi fosse interessato alla derivazione di questo risultato può consultare J. C. Slater, *Teoria Quantistica della Materia*, Ed. Zanichelli, Bologna, 1985 e M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, Ed. Academic Press, New York, 1978.

$$E_{tot}^{Hartree} = \left\langle \Psi_{Hartree}, \hat{H}_N \Psi_{Hartree} \right\rangle = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \cdot \varphi_j(\vec{r}'), \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) \cdot \varphi_j(\vec{r}') \right\rangle \quad (36)$$

Come evidente dalla (36), l'energia totale non è semplicemente la somma degli autovalori perché, così facendo, si conterebbe due volte l'energia di repulsione elettrostatica fra le varie coppie di elettroni; questa va dunque sottratta. Il confronto con i dati sperimentali dei valori dell'energia totale ottenuti con questo metodo mostra un disaccordo dell'ordine del 1%.

E' importante il teorema che ora enunceremo, **teorema di Koopmans**, perché chiarisce il significato fisico delle energie di particella singola ε_i . Abbiamo detto che la funzione d'onda di un sistema a N elettroni nell'approssimazione di Hartree è:

$$\Psi_{Hartree}^N(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r}_i, \vec{s}_i)$$

Immaginiamo ora di rimuovere dal sistema un elettrone nell'orbitale k -esimo, ottenendo così un sistema con $N - 1$ elettroni. Supponiamo che gli altri orbitali restino invariati, "congelati", cioè assumiamo la cosiddetta **frozen core approximation** (questo ovviamente non è rigorosamente vero: togliendo un elettrone, i rimanenti elettroni sentono un potenziale attrattivo più forte e si riassetano dando così origine ad orbitali ed autovalori differenti). In conseguenza dell'approssimazione adottata, la funzione d'onda del sistema ad $N-1$ elettroni può essere scritta come:

$$\Psi_{Hartree}^{N-1}(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_{N-1}, \vec{s}_{N-1}) = \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \psi_i(\vec{r}_i, \vec{s}_i)$$

Si può allora dimostrare che **l'energia necessaria per rimuovere l'elettrone k -esimo dal sistema è:**

$$E_{tot}^{Hartree}(N) - E_{tot}^{Hartree}(N-1) = \left\langle \Psi_{Hartree}^N, \hat{H}_N \Psi_{Hartree}^N \right\rangle - \left\langle \Psi_{Hartree}^{N-1}, \hat{H}_{N-1} \Psi_{Hartree}^{N-1} \right\rangle = \varepsilon_k \quad (37)$$

dove l'hamiltoniano del sistema ad $N-1$ elettroni \hat{H}_{N-1} non contiene i termini con $i = k$. Gli **autovalori delle equazioni di Hartree rappresentano dunque l'energia di ionizzazione dei vari elettroni.**

La validità di questo risultato, dimostrato da Koopmans nel 1933, dipende dalla validità dell'approssimazione *frozen core*. Per esempio, in un atomo leggero la sottrazione di un elettrone comporta il riassetamento della distribuzione di probabilità di presenza degli altri elettroni più che negli atomi pesanti, pertanto in questi ultimi l'approssimazione è migliore. Notiamo che questo teorema continua a valere anche per il metodo di Hartree-Fock. D'altra parte, entrambi questi metodi, Hartree e Hartree-Fock, non sono limitati agli atomi ma sono impiegati (con alcune ovvie modifiche) anche per determinare gli orbitali elettronici nelle molecole e nei solidi. Di conseguenza, il teorema di

Koopmans è molto importante perchè chiarisce il significato fisico da attribuire alle energie di particella singola in un atomo o in una molecola o in un solido. Notiamo, che nel caso di un cristallo, la validità del teorema di Koopmans è sicuramente verificata per quanto concerne la rimozione di un elettrone di conduzione che è caratterizzato da una funzione d'onda delocalizzata sull'intero cristallo.

2.7 METODO DI HARTREE - FOCK

La funzione d'onda a molti elettroni adottata nel metodo di Hartree, pur soddisfacendo il principio di Pauli nella sua forma debole non soddisfa la richiesta di antisimmetria di un sistema elettronico. Come ben sappiamo, entrambe queste condizioni sono soddisfatte se invece scriviamo la funzione d'onda del sistema elettronico sotto forma di determinante di Slater:

$$\Psi^{H.F.} \equiv \Psi_N(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1, \vec{s}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1, \vec{s}_1) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_1, \vec{s}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2, \vec{s}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2, \vec{s}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_2, \vec{s}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N, \vec{s}_N) & \varphi_2(\vec{r}_N, \vec{s}_N) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N, \vec{s}_N) \end{vmatrix} \quad (38)$$

Pertanto, assumendo una funzione del tipo (38) ed applicando il metodo variazionale⁹, si può dimostrare che si ottengono le seguenti equazioni, note come **equazioni di Hartree-Fock**, $\forall i=1, \dots, N$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \right] \varphi_i(\vec{r}) - \left[\sum_{j \neq i} \delta_{m_{si}, m_{sj}} \int \frac{e^2 \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \right] \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (39)$$

I primi tre termini al primo membro, sono uguali a quelli che compaiono nelle equazioni di Hartree (29). La differenza fra i due tipi di equazioni sta nell'ultimo termine al primo membro, detto **termine di scambio**. Prima di passare a chiarire il significato fisico del termine di scambio, è bene notare che:

- 1) La soluzione di queste equazioni si ottiene con una **procedura iterativa auto-consistente** simile, ovviamente un poco più complicata, a quella descritta nel metodo di Hartree.
- 2) Siccome continua a valere il **teorema di Koopmans**, gli autovalori delle eqs. di H.F. hanno il significato di energie di ionizzazione.

⁹ La procedura variazionale in questo caso consiste nel variare le $\{\varphi\}$ in modo da minimizzare l'energia totale calcolata come valore di aspettazione su funzioni del tipo (38) dell'hamiltoniano a molti elettroni. Nel variare le $\{\varphi\}$ si impone il vincolo che esse siano ortonormali.

- 3) Le soluzioni che si ottengono sono in numero maggiore degli stati occupati. Le prime N soluzioni, in ordine crescente di energia, corrispondono ai cosiddetti **“stati” occupati**, ossia sono gli spin-orbitali che compaiono nell'espressione (38) della funzione d'onda dello stato fondamentale. Le rimanenti soluzioni sono interpretabili come descriventi **“stati” eccitati** di particella singola (stati virtuali ossia spin-orbitali non occupati nello stato fondamentale del sistema) e possono essere utilizzati per scrivere espressioni, ovviamente approssimate, della funzione d'onda a molti elettroni relativa agli stati eccitati (con un'approssimazione peggiore di quella corrispondente allo stato fondamentale). Notiamo che quest'ultima interpretazione, anche se utile, è meno fondata (ricordiamo che stiamo usando un metodo variazionale e quindi l'unico risultato rigoroso ottenibile riguarda lo stato fondamentale del sistema).
- 4) Nelle eqs. di H.F. le **somme su $i \neq j$ nel 3° e 4° termine** a primo membro, possono essere sostituite con somme su $j=1, \dots, N$, perché il **contributo con $j=i$ nel 3° termine** cancella quello con $j=i$ nel 4°.
- 5) Notiamo che le autofunzioni delle eqs. di H.F. sono **ortogonali** fra loro (infatti tali equazioni sono state ottenute proprio imponendo questo vincolo alla procedura variazionale)..
- 6) È abbastanza facile verificare che la funzione (38) è un **autostato** di \hat{L}_z ed \hat{S}_z con autovalori:

$$\hbar M_L = \hbar \sum_i m_{l_i} \quad \text{e} \quad \hbar M_S = \hbar \sum_i m_{s_i}$$

In generale però la (38) **non è autostato** di \hat{L}^2 ed \hat{S}^2 .

- 7) Il termine di scambio è un **operatore integrale**, cioè agisce sulla funzione φ_i che stiamo calcolando, integrandola.

Per chiarire il **significato fisico** del termine di scambio, moltiplichiamo e dividiamo questo termine per $\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_i(\vec{r})$. Esso diventa quindi:

$$\left[\sum_j \delta_{m_{s_i}, m_{s_j}} \frac{\int \frac{e^2 \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}'}{\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})} \right] \varphi_i(\vec{r}) \equiv \int \frac{e^2 n_{ex}(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \varphi_i(\vec{r})$$

dove:

$$n_{ex}(\vec{r}', \vec{r}) \equiv \sum_j \delta_{m_{s_i}, m_{s_j}} \frac{\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})} \quad (40)$$

quindi l'eqs. H. F. diventano:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \int \frac{e^2 n(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' - \int \frac{e^2 n_{ex}(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d\vec{r}' \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (41)$$

Dove, pensando alla solita analogia elettrostatica, **-en** gioca il ruolo di una **densità di carica elettronica**, $\rho_H(\vec{r}) = -en(\vec{r})$, **mentre +en_{ex}** definisce la **cosiddetta densità di carica di scambio**, $\rho_{ex}(\vec{r}', \vec{r}) = en_{ex}(\vec{r}', \vec{r})$. Quindi il 3° e 4° termine nelle equazioni di HF (39) possono essere visti come energie di interazione elettrostatica fra un elettrone di carica -e nella posizione \vec{r} e le densità di carica $\rho_H(\vec{r}')$ (termine di Hartree) e $\rho_{ex}(\vec{r}', \vec{r})$ (termine di scambio):

$$-e \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = -e \frac{\rho_H(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - e \frac{\rho_{ex}(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = e^2 \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - e^2 \frac{n_{ex}(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

con $\rho(\vec{r}') = \rho_H(\vec{r}') + \rho_{ex}(\vec{r}', \vec{r})$.

Si possono facilmente dimostrare le seguenti proprietà della carica di scambio:

1) la quantità di carica totale che è associata a $\rho_{ex} = en_{ex}$ è positiva ed uguale al valore assoluto della carica elettronica:

$$\int en_{ex}(\vec{r}', \vec{r}) d\vec{r}' \equiv e \sum_j \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \frac{\varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \int \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r}}{\varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')} = e \sum_j \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \frac{\varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}') \delta_{ij}}{\varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')} = e$$

2) n_{ex} descrive una densità di probabilità di presenza di elettroni con lo stesso spin dello spin-orbitale φ_i (la cui funzione d'onda stiamo calcolando), come si vede dal fattore $\delta_{m_{s_i} m_{s_j}}$

3) quando $\vec{r} = \vec{r}'$ (in questo termine $\vec{s} = \vec{s}'$ sempre) si ottiene:

$$n_{ex}(\vec{r}, \vec{r}) \equiv \sum_j \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \frac{\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})}{\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})} = \sum_j \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} |\varphi_j(\vec{r})|^2$$

cioè la densità di probabilità di presenza associata al termine di scambio nel punto \vec{r} in cui trova l'elettrone di cui sto calcolando la funzione d'onda è data dalla densità di probabilità di presenza complessiva in quel punto di tutti e soli gli elettroni che hanno lo stesso spin dell'elettrone.

In conclusione, possiamo interpretare l'energia potenziale di un elettrone descritta dalle eqs. di H. F. come prodotta dall'interazione con:

a) **il nucleo**

- b) **tutti gli elettroni che hanno spin opposto** a quello dell'elettrone in considerazione
- c) **gli elettroni con lo stesso spin una volta sottratto l'effetto del termine di scambio** (ossia modificata la distribuzione di probabilità di presenza di questi elettroni per effetto del contributo di scambio).

Tutto va quindi come se ad ogni elettrone fosse associata una regione, centrata sulla posizione in cui esso si trova, caratterizzata da un "allontanamento" degli elettroni con lo stesso spin, cioè dalla **riduzione della probabilità di presenza degli elettroni con lo stesso spin**. Globalmente, considerando l'integrale della densità di scambio, è come se in questa regione fosse rimossa la carica **-e** di un elettrone, ovvero è come se esistesse un eccesso di carica positiva, complessivamente pari a **e**. A questa regione viene dato il nome di **buca di Fermi** o **buca di scambio**.

Notiamo: la forma di questa buca dipende da stato a stato, tuttavia possiamo approssimativamente descriverla come una sfera di raggio R . Supponendo per esempio che l'elettrone in considerazione abbia $m_s=1/2$, possiamo stimare le dimensioni della buca ed il potenziale che essa genera trattandola come una sfera uniformemente carica con densità $+en_\uparrow$. A questo scopo imponiamo la condizione:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 n_\uparrow = 1 \quad \Rightarrow \quad R = \left(\frac{3}{4\pi n_\uparrow} \right)^{1/3}$$

siccome: $n_\uparrow \approx \frac{1}{2}n \quad \Rightarrow \quad R = \left(\frac{3}{2\pi n} \right)^{1/3} \quad \Rightarrow \quad R \approx n^{-1/3}$

Il potenziale generato nel centro di una sfera uniformemente carica, con carica totale $Q = e$ è data da:

$$\phi = \frac{3Q}{2R} = \frac{3e}{2R}$$

quindi l'energia potenziale per l'elettrone al centro della sfera, dovuta all'effetto della buca di Fermi è':

$$-e\phi = V_{ex} = -\frac{3e^2}{2R} = -\frac{3}{2}e^2 \left(\frac{2\pi n}{3} \right)^{1/3} \propto -n^{1/3}$$

Vedremo nel seguito del corso (discutendo il comportamento degli elettroni di conduzione nei metalli) che se descriviamo gli elettroni come liberi, ossia assumiamo che le funzioni orbitali siano onde piane: $\psi_i = \frac{1}{\sqrt{V_{vol}}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, allora il

termine di energia di scambio nella (41) diventa:

$$V_{ex} = -3e^2 \left(\frac{3}{8\pi} n \right)^{1/3} = -\frac{3e^2}{2\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} = -\frac{3}{2}e^2 \left(\frac{3}{\pi} n \right)^{1/3}$$

che è proprio l'espressione proposta da Slater per l'energia media di auto-interazione, introdotta in uno dei paragrafi precedenti.

In ogni caso, prescindendo da queste ultime approssimazioni introdotte, notiamo che in generale l'effetto del termine di scambio è quello di annullare nel punto in cui si trova un dato elettrone la probabilità di presenza di elettroni con lo stesso spin. Questo fatto è conseguenza dell'espressione antisimmetrica, in forma di determinante di Slater, eq. (38), della funzione d'onda a molti corpi. Infatti, se due elettroni con lo stesso spin venissero a trovarsi nella stessa posizione questo renderebbe uguali due righe del determinante e quindi comporterebbe $\Psi = 0$. In altri termini, il termine di scambio tiene conto del fatto che è nulla la probabilità di presenza simultanea e nella stessa posizione di due elettroni con lo stesso spin.

Quindi, il termine di scambio presente nelle equazioni di Hartree-Fock, esprime una proprietà generale molto importante di un sistema elettronico: l'energia di un sistema a molti elettroni dipende dall'orientazione degli spin anche quando non sono presenti nella hamiltoniana termini dipendenti dallo spin. Come già notato, questo effetto viene a volte impropriamente descritto parlando di "forze" di scambio o "interazione" di scambio mentre è corretto parlare solo di **energia di scambio**. Infatti non esiste una specifica interazione di questo genere. Sono invece l'indistinguibilità degli elettroni e la loro natura fermionica che introducono una correlazione fra le variabili spaziali e di spin degli elettroni, i quali si comportano come se fosse presente una forza di scambio il cui segno dipende dall'orientazione relativa dello spin. L'interazione magnetica diretta fra i momenti magnetici elettronici, che qui non abbiamo considerato, darebbe un contributo molto inferiore. **Heisenberg** per primo capì che l'energia di scambio in certi solidi può essere così forte da mantenere allineati gli spin elettronici generando una magnetizzazione permanente (**ferromagnetismo**).

Notiamo che per **l'energia totale** si ottiene con il metodo di H.F. un'espressione simile ma più complicata di quella ottenuta con il metodo di Hartree:

$$E_{tot}^{H.F.} = \langle \Psi^{H.F.}, \hat{H} \Psi^{H.F.} \rangle = E_{tot}^{Hartree} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \delta m_{s_i} m_{s_j} \left\langle \varphi_i(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}'), \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}) \right\rangle \quad (42)$$

Infine, il metodo H.F. è più pesante computazionalmente ed i valori di energia che si ottengono sono generalmente solo leggermente più precisi di quelli ottenuti con il metodo di Hartree. Il **vantaggio** maggiore fornito da questo metodo riguarda la buona **accuratezza con cui si ottengono le funzioni d'onda** e quindi le densità elettroniche, la qual cosa è importante perché molto spesso queste grandezze vengono utilizzate come "input" per calcolarne delle altre, come la polarizzabilità elettrica, la suscettività magnetica, etc. In effetti

utilizzando i risultati di calcoli H.F è possibile calcolare la suscettività magnetica e la polarizzabilità elettrica in buon accordo con i dati sperimentali.

Il **confronto con gli esperimenti** mostra che questi metodi di cui abbiamo parlato sono in grado di spiegare in modo più che soddisfacente molte proprietà di un sistema elettronico. Non discuteremo qui i risultati dell'approccio a campo medio centrale in relazione alle evidenze sperimentali (tavola periodica degli elementi, potenziali di ionizzazione, polarizzabilità atomiche, etc), in quanto tale discussione è stata già affrontata nel corso della laurea triennale. Tuttavia, prima di concludere è il caso di sottolineare i limiti di questi due metodi:

2. 8 LIMITI DELL' APPROSSIMAZIONE A CAMPO MEDIO

1. Essendo le equazioni di Hartree e quelle di Hartree – Fock derivate da un metodo variazionale sono a rigore attendibili **solo per lo stato fondamentale**. Le soluzioni ottenute per gli stati eccitati più bassi forniscono comunque un'approssimazione generalmente accettabile.
2. Il punto di partenza del metodo di Hartree – Fock è una autofunzione Ψ espressa come determinante di Slater: tuttavia, un **unico determinante** di Slater **non sempre** fornisce una buona rappresentazione della Ψ_N , questo è particolarmente vero per gli elementi di transizione.
3. Bisogna ricordarsi sempre che **non esistono in realtà i livelli** energetici di un singolo elettrone ma solo l'energia dello stato fondamentale e quelle degli stati eccitati del sistema nel suo complesso. Allo stesso modo non bisogna attribuire una realtà fisica all'**orbitale elettronico** in un sistema di molti elettroni interagenti: si tratta solo di un utile strumento matematico nei cui termini esprimere la funzione d'onda approssimata del sistema ad N elettroni.
4. Notiamo che a volte, per certi stati atomici, è possibile scrivere il determinante di Slater che definisce la Ψ come prodotto di una funzione spaziale, autostato di \hat{H} e dipendente dalle sole variabili spaziali, per una funzione nelle variabili di spin. Allora la condizione di antisimmetria è soddisfatta se e solo se una sola delle due autofunzioni è antisimmetrica:

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{s}_1, \vec{r}_2, \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{s}_N) = \begin{cases} \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \cdot X_S(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots, \vec{s}_N) \\ \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \cdot X_A(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots, \vec{s}_N) \end{cases}$$

Quest'espressione della Ψ è particolarmente vantaggiosa nell'analisi dei termini spettrali. Tuttavia **solo in pochi casi è possibile fattorizzare in questo modo un determinante di Slater**. A volte si può ottenere una Ψ fattorizzata considerando un'opportuna combinazione di determinanti di Slater, ma anche questa fattorizzazione **non è in generale possibile** per sistemi con più di due elettroni.

5. Abbiamo già osservato come un determinante di Slater costruito con le funzioni $\varphi_i = \psi_{nlm_i} \chi_{m_s}$ autostati di $\hat{l}_i^2, \hat{l}_{iz}, \hat{s}_i^2, \hat{s}_{iz}$ sia anche autostato di \hat{L}_z ed \hat{S}_z ma in generale non sia autostato di \hat{L}^2 ed \hat{S}^2 . Pertanto, per ottenere **autostati comuni** agli operatori $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ dobbiamo considerare delle opportune **combinazioni lineari** di determinanti di Slater.
6. **Anche il moto degli elettroni con spin antiparallelo è in realtà correlato** a causa della repulsione coulombiana diretta che tende a separare le coppie. Questo effetto, che tende a ridurre l'energia repulsiva, non è descritto in maniera adeguata dai modelli a campo medio e dà luogo a un'energia detta di correlazione. **Formalmente si definisce energia di correlazione la differenza fra l'energia totale "esatta" e quella calcolata con il metodo Hartree-Fock.** Notiamo che l'approssimazione di Hartree – Fock, rispetto a quella di Hartree, porta ad una riduzione dell'energia repulsiva per coppie con spin parallelo, ma anche ad una sovrastima dell'energia per coppie con spin antiparallelo, così che i due effetti in parte si compensano e l'energia totale dello stato fondamentale calcolata con i due metodi differisce di poco.
7. Una maniera per superare i limiti dell'approssimazione a campo medio e per calcolare l'energia di correlazione è fornito dal metodo detto **Configuration Interaction** (interazione di configurazioni). In questo metodo la funzione d'onda tentativo del metodo variazionale è scritta come una **combinazione lineare di determinanti di Slater**. Ovviamente questo è il modo più generale, anche se più complicato, di scrivere la funzione d'onda a molti elettroni (ipoteticamente, considerando un set di base completo otterrei la soluzione esatta dell'eq. (13)). Infatti, scrivere la Ψ nella forma (38) comporta di dover **specificare la configurazione elettronica**, ossia specificare tramite il set di numeri quantici qui indicati sinteticamente con j , gli N spin-orbitali a disposizione degli N elettroni. Mentre, scrivere Ψ come combinazione lineare di determinanti di Slater, consente di utilizzare un numero M di funzioni di particella singola, con $M > N$, ossia di **mescolare le diverse configurazioni elettroniche** (per questa ragione il metodo è appunto detto *configuration interaction*).