

Interazione elettrostatica residua

Abstract

Vogliamo valutare l'interazione elettrostatica residua utilizzando la teoria delle perturbazioni.

- Innanzitutto ricordiamo cos'è l'interazione elettrostatica residua.
- Poi ricordiamo come, alla luce di certe proprietà delle soluzioni del metodo di Hartree - Fock, è sufficiente valutare questa perturbazione 'sulle sottoshell incomplete' (chiarimo anche che significa sottoshell incompleta e 'valutare su')
- Dopodiché dimostriamo che l'operatore di momento angolare totale commuta con l'Hamiltoniana completa (e quindi in particolare col termine di interazione elettrostatica residua). Dunque l'autobase del momento angolare totale è migliore per studiare questa perturbazione, in quanto in questa rappresentazione essa è diagonale (e dunque non occorre la teoria delle perturbazioni per stati degeneri).
- Infine, utilizzando la rappresentazione dei momenti angolari totali, studiata precedentemente (vedi), è possibile valutare perturbativamente l'interazione elettrostatica residua. Questo ultimo fatto viene solo enunciato, ma non vengono svolti i conti.

Richiamo della definizione di interazione elettrostatica residua

Ritorniamo a quanto accennato nell'introdurre gli atomi a molti elettroni.

Abbiamo detto che l'Hamiltoniana completa di un tale sistema, a differenza del caso a due elettroni, non si può studiare semplicemente dividendola in Hamiltoniana imperturbata del modello a particelle indipendenti e potenziale di interazione tra gli elettroni, trattando quest'ultimo come perturbazione della prima.

Infatti nel caso a molti elettroni il termine di interazione non è 'piccolo' rispetto al resto.

Dunque 'dividiamo' il potenziale di interazione elettrone-elettrone in due parti : da una parte un potenziale a simmetria centrale (potenziale centrale medio), e dall'altra quello che chiameremo **interazione elettrostatica residua**.

Potremo così adoperare un modello a particelle indipendenti, che però tiene conto anche della presenza degli altri elettroni.

Infatti l'Hamiltoniana

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} P_i^2 - \frac{Z}{r_i} + S(r_i)$$

si può scrivere come la somma di Hamiltoniane di singola particella.

Per questa Hamiltoniana valgono le proprietà delle Hamiltoniane con potenziale centrale (le autofunzioni dipendono da n , l ed m (armoniche sferiche), mentre le energie dipendono da n (ed l , perché il potenziale è a simmetria sferica, ma non coulombiano; ma il prof non lo dice)).

La parte rimanente del potenziale di interazione di tipo elettrostatico (interazione elettrostatica residua) si trova per differenza :

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(\mathbf{r}_i) \quad (\text{interazione elettrostatica residua}).$$

Rappresentazione degli stati di un atomo a più elettroni

Se consideriamo per un atomo a più elettroni, l'approssimazione di potenziale centrale medio, uguale per tutti gli elettroni, abbiamo che un determinante di Slater di autofunzioni di singola particella ben descrive lo stato dell'atomo.

Infatti una tale funzione d'onda è autofunzione degli operatori di momento angolare dei singoli atomi, e questi commutano con un'Hamiltoniana che abbiamo come potenziale un potenziale centrale uguale per tutti gli atomi. Dunque l'Hamiltoniana e tutti gli operatori di momento angolare di singolo elettrone costituiscono un insieme completo di osservabili che commutano.

D'altra parte, l'approssimazione di campo centrale medio autoconsistente, nel 'quadro' di Hartree-Fock, è 'esatta', almeno per sottoshell complete.

Infatti, è possibile dimostrare che il potenziale medio che si ottiene col metodo di H-F (sia il termine diretto che quello di scambio) valutato su sottoshell complete è a simmetria centrale (vedi).

Tuttavia il metodo di Hartree - Fock è un metodo variazionale, approssimato, e inoltre 'indica' l'idea di un potenziale centrale che è uguale solo per tutti gli elettroni di una sottoshell completa.

Se consideriamo l'Hamiltoniana completa dell'atomo a più elettroni, con il termine di interazione elettrostatica residua, non abbiamo un potenziale centrale uguale per tutti gli elettroni. Infatti ogni elettrone risente di un potenziale diverso che dipende dalla posizione degli altri elettroni.

In questo approccio più 'completo' vediamo che i numeri quantici relativi al momento angolare orbitale e di spin dei singoli elettroni (spin-orbitals) non sono dei buoni numeri quantici per tutto il sistema. Invece sono buoni numeri quantici quelli degli autostati del momento angolare orbitale e dello spin totale.

Infatti i numeri quantici delle funzioni di singola particella sono relativi ai momenti angolari delle singole particelle, ed è possibile dimostrare che gli operatori di momento angolare di singola particella non commutano con l'Hamiltoniana completa, mentre gli operatori che commutano con l'Hamiltoniana completa sono quelli del momento angolare orbitale totale e dello spin totale (in particolare modulo quadro e proiezione su Z).

Dunque conviene passare dalla descrizione degli stati in termini degli autostati di singola particella in campo centrale, i cosiddetti *orbitali*, che sono identificati appunto dai numeri quantici del momento angolare di singola particella, alla descrizione in termini degli autostati del (l'operatore) momento angolare orbitale totale e spin totale di tutto il sistema, e cioè le somme dei momenti angolari orbitali e spin di singola particella.

Gli autostati del momento angolare totale e dello spin totale (di tutto l'atomo) vengono chiamati in fisica atomica "**termini**" (vedi anche quanto detto nell'introduzione agli atomi a molti elettroni).

Possiamo ottenere questi autostati del momento angolare totale come combinazione lineare dei determinanti di Slater composti da autofunzioni di singola particella che abbiamo utilizzato nella teoria di Hartree-Fock, utilizzando la teoria della somma di momenti angolari.

Applicazione della teoria delle perturbazioni

Abbiamo visto come vi siano due modi per rappresentare gli autostati dell'atomo a più elettroni, ossia mediante un determinante di Slater formato da autofunzioni di singolo elettrone (configurazioni) oppure mediante le autofunzioni dei momenti angolari (orbitale e di spin) totali.

Questi due modi di rappresentare gli autostati dell'atomo sono rilevanti ai fini dell'applicazione della teoria delle perturbazioni.

Ricordiamo che vogliamo studiare l'interazione elettrostatica residua utilizzando la teoria delle perturbazioni. Se applichiamo sui termini (anziché sulle configurazioni) la teoria delle perturbazioni abbiamo un grande vantaggio: non dobbiamo utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri, ma basta la teoria delle perturbazioni per stati non degeneri.

Infatti riusciremo a dimostrare che l'operatore di momento angolare totale commuta con l'Hamiltoniana 'completa' (in particolare commuta col termine di interazione elettrostatica residua), e dunque autostati dell'uno sono autostati dell'altra.

In altre parole l'Hamiltoniana completa è diagonale nella base delle autofunzioni dell'operatore di momento angolare totale.

In particolare sarà diagonale il termine di interazione elettrostatica residua, che costituisce la perturbazione.

Invece, gli operatori di momento angolare dei singoli elettroni non commutano con l'Hamiltoniana completa.

Ricapitolando, poiché gli autovalori dell'energia sono degeneri rispetto agli autostati di singola particella, a rigore dovremmo usare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri; ma se dimostriamo di aver trovato una base in cui la perturbazione è diagonale, siamo autorizzati ad utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati non degeneri.

Questa cosa l'abbiamo già vista per lo studio degli stati eccitati dell'atomo a due elettroni (vedi). In quel caso abbiamo potuto usare la teoria per stati non degeneri grazie alle proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche, mentre in questo caso occorre cambiare base.

Possiamo verificare che l'Hamiltoniana completa commuta con l'operatore di momento angolare totale, calcolando esplicitamente il commutatore.

Commutatore tra \mathbf{H} e \mathbf{L}

L'Hamiltoniana completa è

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \sum_i \left(\frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_I \end{aligned}$$

mentre il momento angolare totale è

$$\vec{\mathbf{L}} = \sum_i \vec{\mathbf{l}}_i$$

dove

$$\vec{l}_i = \vec{r}_i \wedge \vec{p}_i.$$

E' dunque semplice dimostrare che il momento angolare totale commuta con H_0 (infatti questa è composta da una somma di operatori di momento lineare e un operatore di moltiplicazione (posizione), e lo stesso si può dire per il momento angolare totale.

Notiamo altresì che l'Hamiltoniana completa (e soprattutto la parte di interazione elettrone-elettrone H_I) non commuta con i singoli operatori di momento angolare di singola particella, mentre vogliamo dimostrare che commuta col momento angolare totale.

Questo si può capire abbastanza semplicemente 'sul piano fisico'. Infatti commutare con un momento angolare significa, come abbiamo visto a istituzioni (vedi) essere invariante per rotazioni.

E' seplice capire che l'Hamiltoniana, anche quella completa, è invariante se ruotiamo tutti gli elettroni 'rigidamente', lasciando immutate le distanze relative, mentre se ruotiamo un solo elettrone ciò non è più vero!

Infine notiamo che poiché nell'Hamiltoniana non compaiono operatori di spin, essa commuta sia con l'operatore di spin totale che con gli operatori di spin di singola particella.

Dimostriamo dunque che

$$[H_I, \vec{L}] = 0$$

[...] la dimostrazione manca :-) [...]

CVD

B240 Le autofunzioni del momento angolare totale di una sottoshell completa (cioè la somma dei momenti angolari di tutti e soli gli atomi di una sottoshell completa) hanno sempre numero quantico $M_L = 0$. Infatti M_L è la somma di tutti gli m_l di singola particella, e poiché la sottoshell è completa, questi assumono tutti i valori da $-l'$ a l' , e quindi la loro somma è nulla. Lo stesso dicasi per il numero quantico della componente Z dello spin, M_S .

Notazione che si usa in fisica atomica per indicare i termini (l'abbiamo già vista quando abbiamo studiato gli stati eccitati dell'atomo di elio, vedi) :

Con una lettera maiuscola, con la solita convenzione, si indica il valore del momento angolare orbitale totale :

valore di L	lettera
0	S
1	P
2	D
3	F
4	G
5	H

In alto si mette un numero che indica la molteplicità di spin :

$$N^{2S+1}L$$

dove $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \dots$ è (il modulo quadro del)lo spin totale del sistema, mentre $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \dots$ è il (modulo quadro del) momento angolare orbitale totale del sistema.

Ad esempio, se ho due elettroni, uno nello stato $1s$ con spin $=1/2$ e l'altro nel $2p$ con spin $= -1/2$, si ha

$$\mathbf{L} = 0 + 1 = 1$$

$$\mathbf{S} = 1/2 - 1/2 = 0$$

e dunque il 'termine' si denota con

$$2^1P.$$

Riguardo al numero quantico principale N , poiché gli stati eccitati interessanti sono solo quelli in cui uno dei due elettroni è nello stato fondamentale (vedi effetto Auger), il numero quantico principale è semplicemente quello relativo all'elettrone più energetico.

Cenni sulle correzioni dovute all'interazione elettrostatica residua

E' possibile utilizzare la teoria delle perturbazioni per calcolare le correzioni agli autovalori dell'energia degli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata (Hamiltoniana con potenziale centrale).

A tal fine occorre calcolare il valore di aspettazione (elemento di matrice) del termine di interazione elettrone-elettrone 'su' gli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata con potenziale centrale.

Ricordiamo ancora una volta che abbiamo dimostrato (alla fine del metodo di Hartree-Fock) che su sottoshell complete l'ipotesi di potenziale medio autoconsistente e 'esatta' (vedi). Per questo motivo sulle sottoshell complete il termine di interazione elettrostatica residua è 'nullo'.

Dunque ci limiteremo a calcolare questi valori di aspettazione solo su sottoshell incomplete.

Abbiamo visto che il termine di interazione elettrostatica residua non è diagonale sulle configurazioni, ma è diagonale sui termini.

Dunque conviene rappresentare gli autostati dell'energia nella rappresentazione dei momenti angolari totali (termini).

Partiamo dalla rappresentazione tramite determinanti di Slater (configurazioni). Il termine di interazione elettrone-elettrone è un operatore a due corpi, e nello studio preliminare del metodo di Hartree-Fock abbiamo visto che il valore di aspettazione di un operatore a due corpi su un determinante di Slater porta ai due termini denominati 'termine diretto' e 'termine di scambio'.

In generale il termine di scambio dipende dallo spin, mentre quello diretto no.

Detto questo, dobbiamo passare dalle configurazioni ai termini, cioè dalla rappresentazione degli stati per mezzo di determinanti di Slater composti da orbitali di singola particella, alla rappresentazione dei momenti angolari totali. In questa rappresentazione, ogni stato è rappresentato da un certo insieme di numeri quantici relativi all'energia e ad altre osservabili, che possiamo indicare cumulativamente con α , e poi dai quattro numeri quantici relativi al modulo quadro e alla componente Z del momento angolare orbitale totale e al momento angolare di spin totale :

$$| \mathbf{L} \mathbf{S} M_L M_S \rangle.$$

Abbiamo visto che gli stati in questa rappresentazione vengono detti ‘termini’.

Un ‘termine’ rappresenta in realtà un multipletto, cioè l’insieme degli stati che nella rappresentazione dei momenti angolari totali hanno gli stessi numeri quantici L e S , e tutti i possibili valori di M_L e M_S .

In altre parole un termine rappresenta una sottoshell rispetto ai momenti angolari totali (orbitale e di spin). Dunque ogni termine ha degenerazione pari a

$$(2L + 1) (2S + 1).$$

Il motivo per cui si considerano questi autospazi degeneri è che ci aspettiamo che lo spettro dell’Hamiltoniana completa (cioè col termine di interazione elettrostatica residua) sia degenere rispetto ai numeri quantici M_L ed M_S , cioè tutti gli stati di un termine hanno la stessa energia anche se consideriamo l’interazione elettrostatica residua.

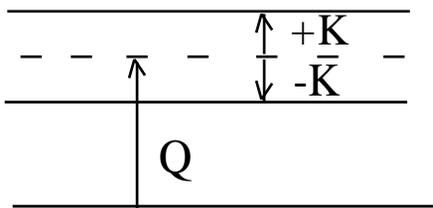
Detto in altro modo, ci aspettiamo che l’interazione elettrostatica residua sia in grado di risolvere la degenerazione rispetto a L e S , mentre non riesca a risolvere la degenerazione rispetto a M_L ed M_S .

Il motivo è che l’interazione elettrone-elettrone non ha una direzione privilegiata, e quindi ci aspettiamo che sia degenere rispetto alla proiezione sull’asse Z dei momenti angolari totali.

Dunque i livelli energetici dell’Hamiltoniana senza l’interazione elettrostatica residua, che può essere scritta come la somma di tante Hamiltoniane di singola particella con potenziale centrale (le Hamiltoniane di singola particella che compaiono nelle equazioni di H.-F.), sono degeneri rispetto a L e S , e l’interazione elettrostatica residua risolve questa degenerazione, cioè assegna energie diverse ai ‘termini’, lasciando però la degenerazione rispetto a M_L e M_S (degenerazione pari a $(2L + 1) (2S + 1)$).

In particolare, quello che succede è che il termine coulombiano ‘risolve’ la degenerazione rispetto a L e quello di scambio risolve la degenerazione rispetto a S , in modo analogo a quanto visto per gli atomi a due elettroni (vedi).

Si dimostra che il termine diretto Q è positivo (ciò è coerente con l’interpretazione classica : l’energia di interazione di due cariche dello stesso segno è positiva), ed in generale anche il termine di scambio K , inoltre Q è più grande di K . Allora la correzione ‘totale’ è fatta in questo modo:



Attenzione che qui il termine diretto e il termine di scambio non sono quelli che compaiono nel metodo di H-F. Qui stiamo valutando la correzione dell’interazione elettrostatica residua. Tuttavia tale termine è comunque rappresentato da un operatore a due corpi, e dunque anche esso darà luogo ad un ‘termine diretto’ e ad un ‘termine di scambio’.

Comunque queste ultime affermazioni sono mie intuizioni, e vorrei averne conferma...

Commenti

- Può nascere una certa confusione riguardo a chi è l'Hamiltoniana imperturbata e chi è la perturbazione. Abbiamo detto che non possiamo considerare come Hamiltoniana imperturbata quella che descrive le particelle indipendenti, perché a quel punto il termine di interazione elettrone-elettrone è troppo grande per essere considerato perturbativamente.

Per questo motivo è stato introdotto il concetto di potenziale centrale medio.

Dunque bisogna considerare come Hamiltoniana imperturbata quella che descrive le particelle indipendenti, con in più il termine di potenziale centrale medio, e come perturbazione la cosiddetta interazione elettrostatica residua.

Tuttavia questa formulazione più corretta non cambia di molto le cose, perché l'Hamiltoniana imperturbata continua ad essere la somma di Hamiltoniane di singola particella, con un potenziale che non è più coulombiano, ma è sempre centrale, e la perturbazione è sempre un operatore a due corpi, che quindi da' origine, nella rappresentazione delle configurazioni, al termine diretto e al termine di scambio.

- Notiamo che quanto visto nella rappresentazione delle configurazioni, e cioè la forma della perturbazione fatta come un termine diretto ed un termine di scambio, è utile anche nella rappresentazione dei termini, in quanto gli stati nella rappresentazione dei termini, ossia nella rappresentazione dei momenti angolari totali, si possono sempre vedere come combinazioni lineari di stati nella rappresentazione delle configurazioni, ossia nella rappresentazione dei momenti angolari di singole particelle.

I coefficienti di queste combinazioni lineari sono i coefficienti di Clabsh-Gordan.

Regole di Hund

Non faremo dei conti espliciti per ricavare i livelli, ma enunciamo due regole, che sono state ricavate da Hund sulla base di osservazioni empiriche, ma che sono di validità abbastanza generale.

Prima regola di Hund

Nell'ambito dei livelli 'originati' dalla stessa sottoshell, gli stati ad energia più bassa sono quelli a più alta molteplicità di spin.

Per molteplicità di spin si intende la dimensione del multipletto (vedi) di spin, nella rappresentazione dei momenti angolari totali, ossia la quantità $2S+1$.

A parità di molteplicità di spin vale la seconda regola

Seconda regola di Hund

lo stato ad energia più bassa è quello che ha il massimo momento angolare.

Si tratta di regole empiriche, che trovano la loro giustificazione in come sono fatti (in particolare il segno) degli integrali coulombiano e di scambio, calcolati sui termini (cioè sulle sottoshell)

E' possibile dare una giustificazione di queste regole sul piano fisico : gli stati con maggiore molteplicità richiedono 'maggiore antisimmetria' e l'antisimmetria tende a far stare lontani tra loro gli elettroni. Infatti una funzione antisimmetrica tende ad annullarsi quando i vettori posizione (le variabili) diventano uguali (cioè quando le particelle si avvicinano) e viceversa sarà massima quanto più le particelle si allontanano. Ma elettroni lontani hanno energia d'interazione (coulombiana) minore.

Esempio : il silicio

Il silicio ha due elettroni nella shell incompleta più esterna.

In particolare si tratta della shell $3p$.

L'orbitale $3p$ ha una degenerazione pari a 6 per ogni atomo, quindi ci sono 36 possibili coppie, ridotte a 15 dal principio di Pauli e dalla simmetria per scambio.

La situazione è de tutto analoga al carbonio.

In altri termini diciamo che la configurazione della shell è

$$3 p^2.$$

Passando ai termini, vediamo che quelli permessi, analogamente al carbonio, sono

$$^1S, ^1D \text{ e } ^3P.$$

Per controllare se ci tornano i conti con la degenerazione, vediamo che il primo ha degenerazione 1, il secondo $2x2+1=5$ e il terzo $3x(2x1+1)=9$. La somma è 15, uguale alla degenerazione della configurazione.

Le regole di Hund ci dicono che il più basso in energia è il 3P , poi viene l' 1D , e infine l' 1S che è il più alto in energia.