

Vogliamo estendere le considerazioni fatte per l'atomo di elio, a tutti gli altri atomi, quindi con un numero qualunque di elettroni.

utilizzeremo la **approssimazione del campo centrale medio autoconsistente**. Cominciamo a vedere quali sono le idee che stanno alla base di quest'approssimazione.

Questa idea fu formulata negli anni '20 da Hartree (senior). Dirac vi diede fondamento con un calcolo variazionale, e ne esiste una versione in cui si utilizza una funzione di prova fatta da un determinante. Questa seconda idea è dovuta a Fock, e quindi il metodo che ne scaturisce si chiama metodo di Hartree-Fock. Un'altra approssimazione è quella di Thomas-Fermi, che consiste nel trattare gli elettroni come particelle semiclassiche, e porta anch'essa ad un campo centrale medio autoconsistente.

### Approssimazione del campo centrale medio autoconsistente

Abbiamo visto durante l'applicazione del metodo variazionale per lo stato fondamentale dell'elio, che riuscivamo a tenere conto dell'interazione elettrone-elettrone semplicemente considerando come se ogni elettrone interagisse solo con il nucleo, ma considerando come carica del nucleo una 'carica efficace' ( $Z_e e$ ) ridotta rispetto alla carica ( $Z e$ ) reale (effetto di schermo degli altri elettroni).

In realtà il punto in cui entra questa nozione è quando abbiamo scelto, come funzione di prova per il metodo variazionale per il livello fondamentale, una funzione che è l'autofunzione di livello fondamentale di un atomo idrogenoide, che ha una carica nucleare ( $Z_e e$ ), e cioè una carica 'ritoccata' rispetto all'atomo di idrogeno (possiamo pensare ad uno ione a cui sono stati tolti tutti gli elettroni meno uno).

In particolare, dal confronto dei risultati del prim'ordine del metodo perturbativo e del metodo variazionale (vedi), si può notare che se nel risultato del metodo perturbativo sostituiamo alla carica del nucleo il valore  $Z_e$  otteniamo lo stesso risultato del metodo variazionale (!!).

L'idea del campo medio autoconsistente è quella che sta alla base del calcolo perturbativo.

Il metodo perturbativo consiste nel partire dall'Hamiltoniana 'senza interazione' (modello a particelle non interagenti), di cui è facile ottenere lo spettro. Gli autostati di quest'Hamiltoniana li chiamiamo **configurazioni**, e sono degeneri.

Introducendo l'interazione tra gli elettroni (come perturbazione), rimuoviamo (del tutto o in parte) questa degenerazione, e otteniamo delle autofunzioni distinte di  $L^2$  ed  $S^2$  (momenti angolari totali), che chiamiamo **termini**.

Purtroppo, a differenza del caso di due soli elettroni, nel caso di molti elettroni, non è possibile considerare la parte di interazione tra elettroni dell'Hamiltoniana come una perturbazione, semplicemente perché non è 'trascurabile' come richiede la teoria perturbativa.

A questo punto l'idea di base del campo medio autoconsistente sta nel cambiare il

potenziale centrale (cioè quello del modello a particelle non interagenti).

In questo modo continuiamo a usare lo stesso schema, cioè usiamo autofunzioni di singolo elettrone.

Inoltre per il modello a particelle non interagenti (cioè prima di perturbare) descriviamo lo stato del sistema totale con un determinante di Slater, in modo che quindi valga il principio di Pauli (che essenzialmente si riduce a tener conto del principio di esclusione nel distribuire gli elettroni negli orbitali 'singoli' del potenziale centrale). Tuttavia sostituiamo al potenziale coulombiano del nucleo un altro potenziale centrale.

Come accennato, il motivo che spinge a fare ciò (vedi Bransden) è il seguente.

Consideriamo l'Hamiltoniana di un atomo con  $N$  elettroni nell'ipotesi di nucleo a massa infinita e tenendo conto anche del potenziale d'interazione:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} P_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}}.$$

Il problema è che non è possibile considerare il potenziale di interazione come una perturbazione dell'Hamiltoniana a particelle non interagenti perché tale perturbazione non è piccola.

Quindi l'idea è in un certo senso di spezzare il potenziale d'interazione in due parti.

La prima, che è un effetto di schermaggio, a simmetria centrale, lo inglobiamo nell'Hamiltoniana imperturbata, mentre il pezzo rimanente lo introduciamo come perturbazione (interazione elettrostatica residua).

Bisogna cercare un compromesso tra il rimpicciolire la perturbazione, ma non complicare troppo l'«Hamiltoniana imperturbata», in modo che sia comunque facile trovarne lo spettro. Per questo motivo sceglieremo come pezzo da inglobare un potenziale a simmetria sferica, che verrà detto potenziale centrale medio.

In questo modo, l'Hamiltoniana imperturbata è

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

per la quale valgono le proprietà delle Hamiltoniane con potenziale centrale, e cioè che le autofunzioni dipendono da  $n$ ,  $l$  ed  $m$  (armoniche sferiche), mentre le energie dipendono da  $n$  ed  $l$ .

Quest'ultimo fatto in altre parole significa che i livelli energetici degli elettroni degli atomi a molti elettroni non dipendono più solo da  $n$ , come succede per l'atomo di idrogeno e per gli atomi idrogenoidi, ma dipendono anche da  $l$ .

Dunque, il fatto che il potenziale centrale è sferico, ma non è più coulombiano, 'rimuove' parzialmente la degenerazione dei livelli energetici, rispetto a quelli di atomo idrogenoide.

La parte rimanente del potenziale di interazione, chiamata **interazione elettrostatica residua** si trova facendo la differenza

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i)$$

Questa interazione elettrostatica residua rimuoverà la degenerazione delle ‘configurazioni’, dando una ‘struttura più fine’ dei livelli.

Il problema è dunque procurarsi il ‘potenziale centrale medio’  $S(r_i)$ .

Di questo problema “si occupano” i metodi di Hartree, Hartree - Fock e Thomas - Fermi che andiamo a trattare qui di seguito.

### Cenni sul metodo di Hartree

(A192)

L’idea di Hartree era la seguente : una volta assegnato un potenziale centrale  $S(r_i)$  opportuno, trovo lo spettro di quest’Hamiltoniana ‘imperturbata’, partendo dalle Hamiltoniane ‘di singola particella’

$$h_i = \frac{1}{2} P_i^2 - \frac{1}{r_i} + S(r_i)$$

trovo cioè gli autostati di singola particella

$$\psi_i(\mathbf{P})$$

Con queste autofunzioni di singola particella mi costruisco un “**potenziale di interazione di un elettrone con tutti gli altri**” nel modo seguente :

$$W_k(\mathbf{P}_k) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \int |\psi_i(\mathbf{P}_i)|^2 \frac{e^2}{r_{ik}} |\psi_k(\mathbf{P}_k)|^2 d\mathbf{P}_i.$$

Possiamo leggere l’integrale in maniera semiclassica (questo è proprio l’integrale coulombiano del metodo perturbativo per gli stati eccitati dell’atomo di elio) : ogni elettrone con la sua funzione d’onda dà luogo ad una distribuzione di carica, integrando sul volume abbiamo l’energia potenziale della coppia di elettroni (vedi).

La somma è poi estesa a tutte le coppie possibili che forma l’elettrone k-esimo con tutti gli altri.

Questo dà l’energia potenziale dell’interazione di quel certo elettrone con tutti gli altri.

Questa quantità dipende dallo stato k-esimo e dagli angoli  $q$  e  $j$  della posizione dell’ elettrone

k-esimo. Allora ne faccio la media, cioè integro sulla sfera, e divido per  $4\pi$ .  
 Così ho eliminato la dipendenza dagli angoli.  
 Poi, per eliminare la dipendenza da  $k$  sommo su tutti i  $k$  e poi divido per  $N$  :

$$\langle W \rangle(r_i) = \frac{1}{4\pi N} \sum_{k=1}^N \int W_k(r_i, \theta, \phi) d\Omega$$

(questo è il *potenziale centrale medio*).

Se avavo ‘azzeccato’ le autofunzioni (o il potenziale  $S(r_i)$ ) di partenza, questa sarebbe una costruzione rigorosa della parte sferica del potenziale del sistema, e quindi dovrei ritrovare  $S(r_i)$ .

Se così non è, uso questo potenziale medio come nuovo  $S(r_i)$  e reitero il processo.  
 Questo processo converge : ad un certo punto ottengo la stessa  $S(r_i)$  per due passi successivi.  
 Allora dico che il potenziale è ‘autoconsistente’, e parlo di **potenziale centrale medio autoconsistente**.

La cosa cruciale è il potenziale (o le autofunzioni) da cui si parte.

### **nota mia**

va capito meglio questo meccanismo iterativo dopo aver sviluppato più in dettaglio il metodo di Hartree (vedi)

### **Costruzione della tavola periodica**

Dalla sola forma della Hamiltoniana  $H_0$  possiamo ricavare le proprietà di periodicità degli elementi.

[...]

Il fatto che con la sola Hamiltoniana  $H_0$  riesco a dare conto della tavola degli elementi, significa che la gran parte dell’interazione elettrone - elettrone è descritta dal potenziale centrale.