$N = 2$ orbitali spaziali $\quad M = 2$ elettroni $\quad$ He

$N = 2$ orbitali spaziali $\quad M = 4$ elettroni $\quad$ Be

He

$$|He\rangle_{1,2} = |\alpha, \alpha'; \sigma, \sigma'\rangle_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\alpha\rangle_1 |\sigma\rangle_1 & |\alpha\rangle_2 |\sigma\rangle_2 \\ |\alpha'\rangle_1 |\sigma'\rangle_1 & |\alpha'\rangle_2 |\sigma\rangle_2 \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\alpha\rangle_1 |\sigma\rangle_1 |\alpha'\rangle_2 |\sigma'\rangle_2 - |\alpha\rangle_2 |\sigma\rangle_2 |\alpha'\rangle_1 |\sigma'\rangle_1 \right)$$

$\alpha = \alpha' \rightarrow |He\rangle_{1,2} = 0$ se $\sigma = \sigma'$. Escludendo casi come questi, in cui la fn. d'onda è identicamente nulla, consideriamo ora solo due stati spaziali di singola particella, 1s e 2s; siccome i σ possibili sono due (↑ e ↓), i determinanti $|He\rangle_{1,2}$ indipendenti che si possono formare sono questi 6 (tutti con $L = 0$)

	α	α'	σ	σ'		
1)	1s	1s	↑	↓	→	$1s^2$, $S_z = 0$, $S = 0$ singoletto, st. fond.
2)	1s	2s	↑	↑	→	$1s2s$, $S_z = 1$, $S = 1$ tripletto
3)	1s	2s	↑	↓	→	$1s2s$, $S_z = 0$] questi due determinanti vanno sommati o sottratti per ottenere due autostati di $\hat{S}$ con $S = 0$ oppure 1
4)	1s	2s	↓	↑	→	$1s2s$, $S_z = 0$]
5)	1s	2s	↓	↓	→	$1s2s$, $S_z = -1$, $S = 1$ tripletto
6)	2s	2s	↑	↓	→	$2s^2$, $S_z = 0$, $S = 0$ singoletto eccitato

Spazio di Hilbert: differenza fra parte spaziale (∞ dimensionale, non auto stati di $\hat{P}$ se autostati di $\hat{h}$) e di spin (2D; autostati di $\hat{S}_z$). *

Valor medio dell'hamiltoniana $\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + v_{ext}(\vec{r}_1) + v_{ext}(\vec{r}_2) + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$

$\left(v_{ext}(\vec{r}) = -\frac{2}{r} \text{ per He atomico}\right)$

che è locale e indipendente dalle coordinate di spin S_{z1}, S_{z2}, supponendo $|He\rangle_{1,2}$ già normalizzata a 1; nel caso dello stato fondamentale $|1s, 1s, \uparrow, \downarrow\rangle_{1,2} = |He\rangle_{1,2}$

$$\sum_{S_{z1}=-1/2}^{1/2} \sum_{S_{z2}=-1/2}^{1/2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\langle\uparrow|_1\langle\downarrow|_2 - \langle\downarrow|_1\langle\uparrow|_2\right] |S_{z1}, S_{z2}\rangle \cdot$$

$$\cdot \left[\psi_{1s}^*(\vec{r}_1)\psi_{1s}^*(\vec{r}_2)\ \hat{H}\ \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)\right] \cdot \langle S_{z1}, S_{z2}| \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right]$$

$$= \int d^3r_1 \int d^3r_2\ \psi_{1s}^*(\vec{r}_1)\,\psi_{1s}^*(\vec{r}_2)\,\hat{H}\,\psi_{1s}(\vec{r}_1)\,\psi_{1s}(\vec{r}_2) \cdot$$

$$\cdot \sum_{S_{z1}=-\frac{1}{2}}^{1/2} \sum_{S_{z2}=-\frac{1}{2}}^{1/2} \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\langle\uparrow|_1\langle\downarrow|_2 - \langle\downarrow|_1\langle\uparrow|_2\right] |S_{z1}S_{z2}\rangle\langle S_{z1}S_{z2}| \frac{1}{\sqrt{2}}\left[|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right]$$

Il secondo fattore si fa a vista notando che $\sum_{S_{z1}=-1/2}^{1/2} \sum_{S_{z2}=-1/2}^{1/2} |S_{z1}S_{z2}\rangle\langle S_{z1}S_{z2}|$ è un proiettore $= \mathbb{1}$, cioè è l'identità nello "spazio di spin" a due particelle di spin ½, e poi si ottiene $\frac{1}{2}\left[\langle\uparrow|_1\langle\downarrow|_2 - \langle\downarrow|_1\langle\uparrow|_2\right]\left[|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right] = 1$; oppure, per capire meglio alcune cose successive, possiamo farlo esplicitando i quattro addendi $(-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}; -\frac{1}{2},\frac{1}{2}; \frac{1}{2},-\frac{1}{2}; \frac{1}{2},\frac{1}{2})$, notando che il primo e l'ultimo fanno zero e gli altri due sommati danno:

$$\frac{1}{2}\left[\langle\uparrow|_1\langle\downarrow|_2 - \langle\downarrow|_1\langle\uparrow|_2\right] |\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle\langle\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}| \left[|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2\right] + \frac{1}{2}[\dots]|-\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle\langle\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}|[\dots]$$

$$= \frac{1}{2}(1-0)\cdot(1-0) + \frac{1}{2}(0-1)\cdot(0-1) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

In effetti, con N stati spaziali (di singola particella) e due stati di spin ($|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$) a disposizione, io posso facilmente convincermi che in generale posso costruire, col metodo del determinante di Slater, $\binom{2N}{M}$ stati (indipendenti) a M elettroni (che non siano identicamente nulli). M è compreso fra 1 (1 solo elettrone, 2N stati possibili: N stati spaziali, ciascuno abbinato o a $|\uparrow\rangle$ o a $|\downarrow\rangle$) e 2N (per il principio di Pauli (automaticamente imposto dal determinante), non potrò mai accomodare più di due elettroni (uno $\uparrow$ e uno $\downarrow$) in ogni stato spaziale). Il caso (visto) dell'elio $(N=2, M=2)$ dà appunto $\binom{2N}{M} = \binom{4}{2} = \frac{4!}{2!2!} = 3! = 6$ stati. Se invece voglio contare quanti stati indipendenti e non identicamente nulli posso costruire con fissato S_z, vedo che, definiti $M_\uparrow$, $M_\downarrow$ il numero di spinori $\uparrow$ e $\downarrow$, devo fissarli in modo tale che sia $M_\uparrow + M_\downarrow = M$ (numero totale di elettroni) e $M_\uparrow - M_\downarrow = 2S_z$ dove S_z è il valore fissato, autovalore di $\hat{S}_z$ per tutti i determinanti che riesco a costruire. Quanti saranno? $\binom{N}{M_\uparrow}\binom{N}{M_\downarrow}$ — Nel caso dell'elio, appena visto, si verifica questa regola: ci sono $\binom{2}{1}\binom{2}{1} = 2\cdot 2 = 4$ stati con $M_\uparrow = M_\downarrow = 1$ (quindi con $S_z = 0$); poi c'è $\binom{2}{2}\binom{2}{0} = 1$ stato con $M_\uparrow = 2$, $M_\downarrow = 0$ ($S_z = 1$); e poi uno, del tutto analogamente, per $S_z = -1$ ($M_\uparrow = 0$, $M_\downarrow = 2$)

Be

Qui se, analogamente al caso precedente, continuo a considerare solo i due orbitali 1s e 2s (quindi $N=2$), mi accorgo che, avendo $M=4$ elettroni, anzitutto per avere uno stato che non sia identicamente nullo è necessario che metà di essi siano $\uparrow$ e metà $\downarrow$ (non più $M=2$ come nell'elio) (quindi dovrà per forza essere $M_\uparrow = M_\downarrow = 2$ e perciò $S_z = 0$: con

due soli orbitali spaziali a disposizione, nessun altro valore di S_z è possibile. Insomma, con 4 elettroni e 2 orbitali spaziali 1s e 2s, per il Be costruisco solo lo stato fondamentale, che ha $S_z = 0$. Poi vedo che, comunque scambio fra loro i numeri quantici, lo stato a due elettroni resta lo stesso (come accadeva nell'He $1s^2$ o $2s^2$, come NON accadeva per $S_z = 0$ nel caso 1s 2s). DUNQUE QUI NON C'È MODO DI PESCARE ALTRI DETERMINANTI, RICOMBINARLI CON QUESTO E RIDIRSI A TUTTO SPAZIO PER TUTTO SPIN. C'è un solo stato possibile, si può verificare che è autostato di $\hat{S}^2$ (con $S = 0$, not surprisingly), ma ce lo teniamo in questa forma e basta:

$$|1s^2(\uparrow\downarrow)\,2s^2(\uparrow\downarrow)\rangle = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} |1s\rangle_1|\uparrow\rangle_1 & |1s\rangle_2|\uparrow\rangle_2 & |1s\rangle_3|\uparrow\rangle_3 & |1s\rangle_4|\uparrow\rangle_4 \\ |1s\rangle_1|\downarrow\rangle_1 & |1s\rangle_2|\downarrow\rangle_2 & |1s\rangle_3|\downarrow\rangle_3 & |1s\rangle_4|\downarrow\rangle_4 \\ |2s\rangle_1|\uparrow\rangle_1 & |2s\rangle_2|\uparrow\rangle_2 & |2s\rangle_3|\uparrow\rangle_3 & |2s\rangle_4|\uparrow\rangle_4 \\ |2s\rangle_1|\downarrow\rangle_1 & |2s\rangle_2|\downarrow\rangle_2 & |2s\rangle_3|\downarrow\rangle_3 & |2s\rangle_4|\downarrow\rangle_4 \end{vmatrix} =$$

$$= |\mathrm{Be}\rangle_{1,2,3,4} = \text{stato fond. Hartree-Fock del Berillio.}$$

INTEGRALI E VALOR MEDIO DI H

Quando faccio il valor medio di $\hat{H}$ (che stavolta è a 4 corpi) mi accorgo che dei $2\times2\times2\times2 = 16$ termini della $\sum_{s_{z1}=-\frac{1}{2}}^{1/2} \cdots \sum_{s_{z4}=-1/2}^{1/2}$ sopravvivono (cioè non fanno zero) solo quelli in cui figurano due $s_z = \frac{1}{2}$ e altri due $s_z = -\frac{1}{2}$. Di questi quanti ce ne sono? 6. Ma come visto a lezione, (per il valor medio) basta uno dei 6 addendi [che si presenta come un integrale spaziale della forma $\int d^3r_1 \cdots \int d^3r_4\, \Psi^*(r_1 \cdots r_4)\, \hat{H}\, \Psi(r_1 \cdots r_4)$]

con $$\Psi(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_4) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(r_1) & \psi_{1s}(r_2) \\ \psi_{2s}(r_1) & \psi_{2s}(r_2) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(r_3) & \psi_{1s}(r_4) \\ \psi_{2s}(r_3) & \psi_{2s}(r_4) \end{vmatrix}.$$

Infatti tutti gli altri addendi, dato che $\hat{H}$ è simmetrica sotto permutazione di due elettroni, danno lo stesso risultato.

ECCO PERCHÈ NEL PARLARVI DI FZ. DI PROVA $D^\uparrow D^\downarrow$:

non sempre si può ridurre (la funzione d'onda) a spazio × spin, ma sempre si possono ridurre integrali del tipo $\langle\psi|H|\psi\rangle$ ad uno solo dei (tanti o pochi) addendi che lo compongono, che hanno appunto la forma $D^\uparrow D^\downarrow$ perché in ciascuno di essi (solo) gli elettroni con la stessa proiezione di spin sono fra loro spazialmente antisimmetrici.

GUARDIAMO BENE UNA DI QUELLE $\Psi = D^\uparrow D^\downarrow$

Osserviamo che elettroni che appartengono a s_z diversi (quindi uno in un det. e uno nell'altro) sono del tutto SCORRELATI. L'hamiltoniana, quando si avvicinano, esplode, ma loro non se ne accorgono e non gli importa niente. Si capisce che questo viene dal fatto di aver usato prodotti di fz. di singolo elettrone. Osserviamo che (cioè) per s_z uguali (stesso determinante) c'è una tendenza di Ψ a diminuire ed annullarsi quando due elettroni si avvicinano fino a coincidere. Ma questo viene dalla sola simmetria fermionica, e anche qui l'hamiltoniana esplode:

COMPITO A CASA:
E' VERO CHE → $E_{HF} < E_H$?
DIMOSTRARE

VEDI → Jastrow (per singoletto e tripletto)

→ Nodi spaziali: link alla futura, 2ª parte del corso

→ Correlazione nel Berillio

(1 o 4 determinanti?)