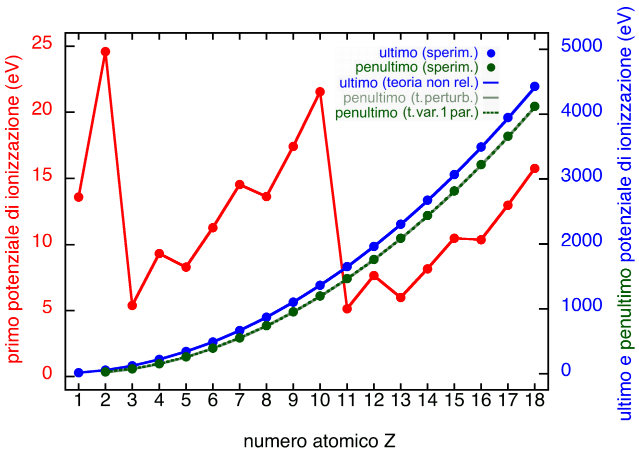
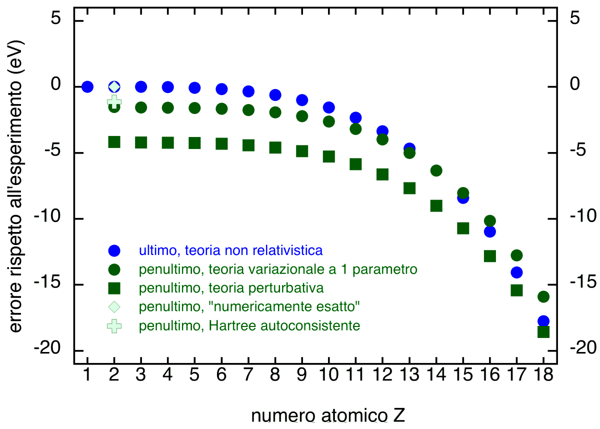
Elio e atomi a due elettroni: ultimo e penultimo potenziale di ionizzazione (G.B. Bachelet, 23 ottobre 2005)

Definizione di n-mo potenziale di ionizzazione (ovvero n-ma energia di ionizzazione)

Il primo potenziale di ionizzazione è l'energia minima necessaria ad estrarre un elettrone dall'atomo A neutro (nello stato fondamentale) e trasformarlo cosí nello ione A^+ (nello stato fondamentale); il secondo potenziale di ionizzazione è l'energia minima necessaria ad estrarre un elettrone dallo ione A^+ trasformandolo nello ione $A^{++} = A^{2+}$; eccetera. Ora nell'atomo neutro A il nucleo, che ha Z protoni, lega Z elettroni; nello ione A^+ lega $Z-1$ elettroni; eccetera. L'$n-$mo potenziale di ionizzazione, energia minima necessaria ad estrarre un elettrone dallo ione $A^{(n-1)+}$ ottenendo lo ione A^{n+}, è quindi il modulo della differenza fra $E(Z,N)$, energia di stato fondamentale dell'atomo con nucleo Z e N elettroni, dove $N = Z-(n-1)$, e $E(Z,N-1)$, energia di stato fondamentale dell'atomo con nucleo Z e un elettrone in meno, cioè $N-1$ elettroni. Il primo (n=1) potenziale di ionizzazione è dunque $I_1 = |E(Z,N{=}Z) - E(Z,N{=}Z-1)|$; il penultimo $I_{Z-1} = |E(Z,N{=}2) - E(Z,N{=}1)|$; l'ultimo $I_Z = |E(Z,N{=}1) - E(Z,N{=}0)|$, energia minima per estrarre l'ultimo elettrone e lasciare il nucleo senza elettroni.





Ultimo potenziale di ionizzazione

In approssimazione non relativistica l'energia per estrarre l'ultimo elettrone è $I_Z = |E(Z,N{=}1) - E(Z,N{=}0)| = |\varepsilon_o - 0| = |\varepsilon_o|$, dove ε_o è l'autovalore di stato fondamentale dell'equazione di Schrödinger di singolo elettrone

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}\right)\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r});\ \text{per lo stato fondamentale abbiamo } \psi(\vec{r}) = \psi_o(r) = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr}\ ;\ \varepsilon = \varepsilon_o = -\frac{Z^2}{2}\,,$$

da cui si ottiene l'ultimo potenziale di ionizzazione $I_Z = Z^2/2$ (curva blu), in accordo con i dati sperimentali per i primi 18 atomi (pallini blu). [NB a futura memoria: $\int d^3r\, \psi_o^*(r)\nabla^2\psi_o(r) = -Z^2$ e $\int d^3r\, \psi_o^*(r)(1/r)\psi_o(r) = Z$]

Penultimo potenziale di ionizzazione

Per calcolare da primi principi il penultimo $I_{Z-1} = |E(Z,N{=}2) - E(Z,N{=}1)|$ in approssimazione non relativistica occorrerebbe conoscere l'energia esatta di stato fondamentale $E(Z,N{=}2)$ dell'hamiltoniana a due elettroni

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2_{\vec{r}_1} - \frac{1}{2}\nabla^2_{\vec{r}_2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} = \hat{h}_{o1} + \hat{h}_{o2} + \frac{1}{r_{12}} = \hat{H}_o + \frac{1}{r_{12}}\,.$$

Sono possibili diverse stime approssimate. La prima è perturbativa e si ottiene sommando a $2\varepsilon_o$, energia di stato fondamentale dell'hamiltoniana imperturbata $\hat{H}_o$, il valor medio della perturbazione sul suo stato fondamentale $\langle 1/r_{12}\rangle = \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\psi_o(r_1)|^2\, |\psi_o(r_2)|^2 / r_{12}$; l'integrale è analitico e vale $5Z/8$ (cfr. Bransden-Joachain):

$$E^{\text{pert}}(Z,N{=}2) = 2\varepsilon_o + \langle 1/r_{12}\rangle = -Z^2 + \frac{5}{8}Z \quad ; \quad I^{\text{pert}}_{Z-1} = \left|E^{\text{pert}} - \varepsilon_o\right| = \left|-Z^2 + \frac{5}{8}Z + \frac{Z^2}{2}\right| = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z$$

Una stima migliore si ottiene con una teoria variazionale a un parametro, frutto di due approssimazioni successive: prima si approssima la funzione a due elettroni con il prodotto di due funzioni a un elettrone $\Psi^{\text{var}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)$, come nelle teorie di Hartree e Hartree-Fock (che per lo stato fondamentale degli atomi a due elettroni coincidono), e poi si approssima la funzione a un elettrone $\psi(\vec{r})$ con la funzione normalizzata $(\widetilde{Z}^3/\pi)^{1/2} e^{-\widetilde{Z}r}$ che dipende da un solo parametro $\widetilde{Z}$. Si ottiene $E^{\text{var}}(Z,N=2;\widetilde{Z}) = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \Psi^{\text{var}*}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)\hat{H}\Psi^{\text{var}}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \widetilde{Z}^2 - 2Z\widetilde{Z} + (5/8)\widetilde{Z}$, che dipende solo dal parametro variazionale $\widetilde{Z}$ (il valore di Z è fissato dall'hamiltoniana). Imponendo $\partial E^{\text{var}}/\partial \widetilde{Z} = 0$ si trova $\widetilde{Z}_{\text{min}} = Z - (5/16)$ e, sostituendo, $E^{\text{var}}_{\text{min}}(Z,N{=}2) = -Z^2 + (5/8)Z - (25/256)$ e $I^{\text{var}}_{Z-1} = |E^{\text{var}}_{\text{min}} - \varepsilon_o| = (Z^2/2) - (5/8)Z + (25/256)$.