

Atomi a due elettroni

(Bransden, Cap. 6)

Introduzione

Possiamo pensare all'**atomo di elio**, ma il modello che vogliamo trattare va bene per qualunque **ione a cui rimangono due soli elettroni**.

Sia Z la carica del nucleo, e M la sua massa, e siano e e m rispettivamente la carica e la massa dell'elettrone.

Per semplicità dapprima consideriamo l'approssimazione in cui la massa del nucleo è infinitamente più grande della massa degli elettroni, evitando così il lavoro di 'separare il centro di massa'.

La separazione del centro di massa, a differenza di quanto avviene per l'atomo di idrogeno, non è 'esatta', e quindi se studiamo il solo moto relativo trascuriamo dei termini (termini di polarizzazione di massa). Tuttavia questi termini sono molto piccoli, e quindi trascurandoli non si commette un grosso errore.

Comunque questo è un discorso qualitativo che sarà trattato rigorosamente nel seguito. Nel seguito giustificheremo anche rigorosamente la separazione tra parte spaziale e parte di spin.

Inoltre lavoreremo in unità atomiche.

In queste ipotesi l'Hamiltoniana del sistema è (vedi energia potenziale coulombiana)

$$\boxed{H = -\frac{1}{2} L_{r_1}^2 - \frac{1}{2} L_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}} \quad (\text{Hamiltoniana a nucleo fisso}).$$

Notiamo che quest'Hamiltoniana è invariante per scambio di particelle.

Inoltre in quest'Hamiltoniana non compaiono operatori di spin.

Ciò significa che per l'evoluzione del sistema useremo l'equazione di Schrödinger (e non quella di Dirac), che agisce solo sulla 'parte spaziale' della funzione d'onda.

• Coppia di particelle con spin 1/2 •

In generale il postulato di simmetrizzazione e il teorema di spin-statistica prevedono che se un sistema è composto da due o più particelle identiche con spin semintero, i suoi autostati sono nel complesso siano antisimmetrici per scambio di particelle. Tuttavia, i sistemi composti da due particelle con spin 1/2 godono di un'ulteriore proprietà: è possibile ottenere che anche la parte spaziale e la parte di spin prese da sole abbiano simmetria definita per scambio di particelle.

Per dimostrare questa proprietà studiamo in dettaglio gli autostati del sistema.

Autostato di singola particella

Lo spin e la parte spaziale si riferiscono a due variabili dinamiche diverse, allora possiamo descrivere lo stato di singola particella come prodotto di una funzione della posizione per un'autofunzione dello spin.

In particolare come autofunzioni possiamo prendere le autofunzioni di S_z relative agli autovalori $+1/2$ e $-1/2$.

In altre parole si tratta di un elemento di

$$\mathbf{H} \sim H^{-2}.$$

In particolare se lo stato di spin della particella è autostato di S_z , lo spinore sarà uno dei due elementi di base, e quindi lo stato del sistema avrà la forma

$${}^{(\mathcal{P})} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} {}^{(\mathcal{P})} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{oppure} \quad {}^{(\mathcal{P})} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ {}^{(\mathcal{P})} \end{pmatrix}.$$

Se invece la particella non sta in uno stato di spin definito, cioè sta in uno stato che non è autostato di S_z , allora lo stato avrà la forma

$${}_+{}^{(\mathcal{P})} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + {}_-{}^{(\mathcal{P})} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} {}_+{}^{(\mathcal{P})} \\ {}_-{}^{(\mathcal{P})} \end{pmatrix}$$

dove le due funzioni rappresentano rispettivamente la proiezione dello stato della particella sullo stato di spin $+1/2$ e $-1/2$.

Questo è l'esito della teoria di Pauli per lo spin (vedi).

Autostato del sistema di due particelle

Per costruire l'autostato totalmente antisimmetrico che descrive il sistema composto da due particelle, devo costruire un determinante di Slater, i cui elementi saranno due autostati di singola particella attribuiti alle due particelle :

$$\begin{vmatrix} {}_{k_1}({}^{\mathcal{P}}_1) & {}_{s_1}(1) & {}_{k_2}({}^{\mathcal{P}}_1) & {}_{s_2}(1) \\ {}_{k_1}({}^{\mathcal{P}}_2) & {}_{s_1}(2) & {}_{k_2}({}^{\mathcal{P}}_2) & {}_{s_2}(2) \end{vmatrix}$$

dove le c rappresentano le generiche autofunzioni di spin, seguite da un numero tra parentesi che specifica a quale delle due particelle sono attribuite.

Le due autofunzioni per la parte spaziale e per la parte di spin sono individuate da due indici, k_i e s_i rispettivamente.

Sviluppando si ha :

$$k_1(\mathbf{P}_1)_{s_1}(1) \quad k_2(\mathbf{P}_2)_{s_2}(2) - k_1(\mathbf{P}_2)_{s_2}(2) \quad k_2(\mathbf{P}_1)_{s_2}(1).$$

Il problema è che questa, come autofunzione dello spin totale, è degenere.

Infatti lo spin è un momento angolare, e quindi bisogna tenere conto della teoria della somma di momenti angolari.

Il teorema di addizione dei momenti angolari ci dice che se sommiamo due momenti angolari il cui modulo quadro vale $j_1=j_2=1/2$, il modulo quadro del momento totale può valere o $j=|j_1-j_2|=0$ oppure $j=j_1+j_2=1$.

L'autovalore $s=0$ non è degenere rispetto a S_z , mentre esistono tre autostati relativi allo stesso autovalore $s=1$ rispetto al (modulo quadro del)lo spin totale, ma relativi ad autovalori diversi rispetto a S_z .

Si tratta dunque di due cosiddetti multipletti (vedi), e in particolare di un singoletto e di un tripletto.

Per passare dalla rappresentazione dell'autobase dello spin totale ottenuta moltiplicando gli autostati di spin di singola particella a quella degli autostati comuni del modulo quadro e della componente z dello spin totale, possiamo utilizzare i coefficienti di Clabsh - Gordan.

Tra l'altro, per due sole particelle con spin 1/2 è un utile esercizio fare il conto in maniera diretta (vedi).

Quello che si ottiene è che l'autobase dello spin totale, scritta in termini delle autofunzioni di spin di singola particella è

$${}_{0,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1) (2) - (1) (2)]$$

$${}_{1,-1}(1,2) = (1) (2)$$

$${}_{1,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1) (2) + (1) (2)]$$

$${}_{1,1}(1,2) = (1) (2).$$

I numeri a pedice indicano nell'ordine i numeri quantici di spin degli operatori S^2 e S_z del sistema totale.

Il primo vettore, è l'unico che ha autovalore (più precisamente n° quantico) $s = 0$, che è

un autovalore non degenere, mentre gli altri tre sono relativi all'autovalore (più precisamente n° quantico) degenere $s = 1$, e con n^i quantici $m_s \in \{-1,0,1\}$ relativi all'operatore S_z .

In riferimento alla teorie dell'addizione di momenti angolari, ed in particolare al concetto di multipletto (vedi), il primo si dice stato (di spin) di **singoletto**, e gli altri di **tripletto**.
 Notiamo che lo stato di *singoletto* è antisimmetrico, e gli stati di *tripletto* sono simmetrici.

Stati 'orto' e stati 'para'

Dal momento che lo stato totale deve essere antisimmetrico per scambio di particelle, e che abbiamo appena visto che la parte di spin è a simmetria definita, anche la parte spaziale deve sempre essere a simmetria definita.

Gli stati descritti da una funzione d'onda la cui parte spaziale è simmetrica si diranno *para* stati, mentre quelli descritti da una funzione d'onda la cui parte spaziale è antisimmetrica si diranno *orto* stati.

Notazione spettroscopica (più elettroni)

(Bransden pag 255)

Per gli stati di un sistema composto, cioè un atomo a più elettroni, per identificare uno stato si usa una notazione che tiene conto del fatto che il sistema è la 'somma' di più elettroni, e che dunque parte dagli stati idrogenoidi di singolo elettrone.

Utilizzeremo la molteplicità di spin totale e il momento angolare orbitale totale :

$$N 2S+1L$$

dove $S = s_1 + s_2 + \dots$ è (il modulo quadro del)lo spin totale del sistema, mentre $L = l_1 + l_2 + \dots$ è il (modulo quadro del) momento angolare totale del sistema.

Per L, si usa una lettera-codice, seguendo la convenzione adottata per l'atomo di idrogeno, ma questa volta maiuscola:

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

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

$$L = 0 + 1 = 1$$

$$S = 1/2 - 1/2 = 0$$

e dunque lo stato 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.

• **Autostato fondamentale** •

- **Modello a particelle indipendenti** -

(c'è una differenza tra l'approccio del Bransden e quello del prof.: il B. evita di usare la nozione di determinante di Slater e usa solo l'enunciato del postulato di simmetrizzazione, mentre il prof usa il det. di Slater.

Io qui seguo l'approccio del prof., che è più semplice.)

Torniamo dunque all'Hamiltoniana del sistema e ricerchiamone lo spettro.

In un primo momento facciamo l'**ipotesi che le particelle non interagiscono tra loro**, trascurando l'ultimo termine dell'Hamiltoniana, che quindi diventa

$$H = -\frac{1}{2} L_{r_1}^2 - \frac{1}{2} L_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} .$$

Si tratta della somma di due Hamiltoniane di atomo idrogenoide.

Poiché quindi quest'Hamiltoniana è la somma di Hamiltoniane il cui spettro è noto, possiamo costruire il determinante di Slater che rappresenterà le autofunzioni (antisimmetriche) dell'Hamiltoniana totale, a partire dalle **autofunzioni delle singole particelle** (che saranno le note autofunzioni di atomo idrogenoide).

Vogliamo però tenere conto dello spin.

- Autofunzioni e autovalori di singola particella

Denotiamo con

$$n_i \ l_i \ m_i \ (P_i)$$

le parti spaziali delle autofunzioni di atomo idrogenoide. Sappiamo che i corrispondenti autovalori sono, in unità atomiche

$$E_{n_i} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_i^2}.$$

Tenendo conto anche dello spin, le autofunzioni di singola particella sono

$${}_{n_i l_i m_l} \psi(\mathbf{r}_i) \quad {}_s m_s(\mathbf{i})$$

(qui nella parte di spin \mathbf{i} può valere 1 o 2, intendendo ‘elettrone 1’ o ‘elettrone 2’, mentre m_s identifica ‘spin up’ o ‘spin down’ per l’elettrone 1 o 2. Il pedice s per la c è una pignoleria, perché vale sempre $1/2$!)

- Autovalori sistema totale

In questo modello a particelle non interagenti, poiché il sistema totale ha come Hamiltoniana la somma delle Hamiltoniane di atomo idrogenoide, gli autovalori dell’energia sono la somma degli autovalori di singola particella (cioè delle due Hamiltoniane che compongono l’Hamiltoniana totale) e cioè

$$E_{n_1, n_2}^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Ricerca dell’autostato fondamentale (modello a particelle indipendenti)

Nel seguito concentriamo la nostra attenzione solo sulla **parte spaziale**, cioè sullo spettro del solo operatore Hamiltoniano.

A seconda della sua simmetria ad essa verrà agguinta una parte di spin di singoletto o di tripletto (questo influenzerà la molteplicità e/o la degenerazione, perché di singoletto ce n’è una, mentre di tripletto ce ne sono tre; o no?).

La nostra Hamiltoniana è la somma di due Hamiltoniane di atomo idrogenoide:

$$H = h_1 + h_2$$

dove

$$h_i = \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m} - \frac{Z e^2}{r_i}.$$

Gli autovalori di atomo idrogenoide sono noti essere

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2 a_B n^2}$$

e dunque gli autovalori dell'Hamiltoniana totale saranno la somma dei due autovalori delle due Hamiltoniane 'componenti' :

$$E_{n_1, n_2} = -\frac{Z^2 e^2}{2 a_B} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Notiamo che non c'è dipendenza (cioè c'è degenerazione) rispetto ai numeri quantici l , m_l e m_s .

Dunque l'**autovalore** dello stato fondamentale (in questo modello ad elettroni non interagenti) è

$$E_0 = -\frac{Z^2 e^2}{a_B}$$

che espresso in unità atomiche è

$$E_0 = -Z^2$$

Per quanto riguarda gli **autostati**, poichè l'autostato fondamentale di atomo idrogenoide è

$${}_{1,0,0}(\mathbf{P}_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_b} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_b} r_i}$$

(Bransden, 140)

allora l'autostato fondamentale del nostro sistema (atomo a due elettroni con ipotesi di nucleo a massa infinita ed elettroni non interagenti) è

$${}_0(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) = \frac{1}{a^3} e^{-\frac{r_1 + r_2}{a}} \quad (\text{autostato fondamentale})$$

dove ho usato un solo indice 'cumulativo' per l'autofunzione, e ho posto $\boxed{a = a_B/Z}$.

Nota : nello stato fondamentale di singola particella, i numeri quantici l ed m non possono variare, quindi la parte spaziale delle funzioni d'onda di singola particella sono per forza uguali. Ciò significa che la parte spaziale antisimmetrica

$${}_{100}(\mathbf{P}_1) \quad {}_{100}(\mathbf{P}_2) - {}_{100}(\mathbf{P}_2) \quad {}_{100}(\mathbf{P}_1)$$

è sempre nulla, e quindi abbiamo una sola possibilità : parte spaziale simmetrica (para-stato) e parte di spin di antisimmetrica (singoletto), in cui gli spin di singola particella sono opposti (e

così è rispettato il principio di Pauli).

Ciò significa che non ho ambiguità (degenerazione di scambio) quando descrivo lo stato fondamentale del sistema complessivo in cui entrambe le particelle identiche stanno nello stato fondamentale.

(Vedremo che per i livelli eccitati ci saranno dei “±”, che tengono conto del fatto che la parte spaziale può essere simmetrica o antisimmetrica (orto-stati e para-stati))

- Modello a particelle interagenti -

Autostato fondamentale

Abbiamo due possibili approcci: trattare l’interazione coulombiana come una perturbazione, oppure usare un metodo variazionale.

Applichiamo dapprima la teoria delle perturbazioni.

- Metodo perturbativo

Per tenere conto dell’interazione tra gli elettroni scriviamo l’Hamiltoniana ‘completa’ come somma di quella appena vista, più la perturbazione dell’interazione coulombiana tra gli elettroni:

$$H = H_0 + V$$

dove

$$H_0 = -\frac{1}{2} L_{r_1}^2 - \frac{1}{2} L_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad \text{e} \quad V = \frac{1}{|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|}$$

La teoria delle perturbazioni dice che la correzione al prim’ordine per un certo autovalore “n-esimo” dell’energia si ottiene sommando ad esso “l’elemento di matrice $\langle n|V|n \rangle$ ” della perturbazione (vedi). Poiché cerchiamo la correzione all’autovalore dell’autostato fondamentale calcoleremo l’elemento di posto (1,1).

La funzione d’onda dell’autostato fondamentale dell’Hamiltoniana imperturbata è

$${}_0(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) = \frac{Z^3}{\pi^3} e^{-Z(r_1+r_2)}$$

(non ci preoccupiamo di antisimmetrizzarla, perché ci serve solo per la teoria delle perturbazioni. Inoltre non ci preoccupiamo nemmeno della normalizzazione (a quanto pare) (?) (confermare, così come la mancanza del fattore $2^{1/2}$ vedi domande)

e quindi la correzione al prim’ordine del suo autovalore è

$$E^{(1)} = \langle \psi_0(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) | V_{12} | \psi_0(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \rangle = \int V_{12} d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 = \frac{Z^6}{2} \int \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|} d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2.$$

Per rendere più approccioabile quest'integrale, sviluppiamo dapprima sulle funzioni di Legendre e poi sulle armoniche sferiche la funzione $1/|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|$ (vedi):

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|} &= \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \theta) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \end{aligned}$$

dove

$$r_{<} = \min \{r_1, r_2\} \quad \text{e} \quad r_{>} = \max \{r_1, r_2\}.$$

Poiché le armoniche sferiche sono in coordinate sferiche, mentre l'integrale è in $d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2$ occorre effettuare un cambio di coordinate.

Trattandosi di un integrale multiplo, bisogna applicare la relativa teoria.

(in particolare vedi esempio sul cambio di variabili da cartesiane a sferiche, per giustificare la presenza di r^2)

Dunque si ha :

$$\begin{aligned} &\frac{Z^6}{2} \int \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|} d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 = \\ &= \frac{Z^6}{2} \int \left[\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^m(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \right] e^{-2Z(r_1+r_2)} r_1^2 r_2^2 dr_1 d\phi_1 dr_2 d\phi_2 \end{aligned}$$

porto la sommatoria fuori dal segno di integrazione ((?) posso? l'integrale è un limite, e bisogna che ... convergenza uniforme... controllare !)

$$= \frac{Z^6}{2} \sum_{lm} \frac{4}{2l+1} \int_{\text{sfera 2}} \left[\int_{\text{sfera 1}} \left[\int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right] Y_l^m(\theta_1, \phi_1) d\Omega_1 \right] Y_l^m(\theta_2, \phi_2) d\Omega_2$$

poiché le variabili di integrazione sono diverse, posso portare fuori gli integrali l'uno dall'altro

$$= \frac{Z^6}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)} \int_{lm} \frac{4}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \int_{\text{sfera } 2} Y_l^m(\theta_2, \phi_2) d\Omega_2 \int_{\text{sfera } 1} Y_l^m(\theta_1, \phi_1) d\Omega_1$$

concentriamoci ora su un integrale sulla sfera : moltiplicando e dividendo per $(4\pi)^{1/2}$ si ha

$$\sqrt{4\pi} \int_{\text{sfera } i} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Y_l^m(\theta_i, \phi_i) d\Omega_i$$

ora, notiamo che

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} = Y_0^0$$

e, utilizzando la proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche, si ha

$$\sqrt{4\pi} \int_{\text{sfera } i} Y_0^0 Y_l^m(\theta_i, \phi_i) d\Omega_i = \sqrt{4\pi} \delta_{l,0} \delta_{m,0}$$

e dunque, tornando alla correzione al prim'ordine

$$= \frac{Z^6}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)} \int_{lm} \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \delta_{l,0} \delta_{m,0} \delta_{l,0} \delta_{m,0}$$

$$= 16Z^6 \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

$$= 16Z^6 \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Zr_1} e^{-2Zr_2} \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

$$= 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[\int_0^\infty e^{-2Zr_2} \frac{1}{r_>} r_2^2 dr_2 \right] dr_1$$

$$= 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[\int_{r_1}^{r_1} \frac{1}{r_1} e^{-2Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2} e^{-2Zr_2} r_2^2 dr_2 \right] dr_1$$

$$= 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[\int_{r_1}^{r_1} \frac{1}{r_1} e^{-2Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty \frac{1}{r_2} e^{-2Zr_2} r_2^2 dr_2 \right] dr_1$$

a questo punto calcoliamo i singoli integrali in r_2 .

Per il primo, integrando per parti si ha :

$$\begin{aligned}
 \int_0^R r^2 e^{-2Zr} dr &= \left[-r^2 \frac{e^{-2Zr}}{2Z} \right]_0^R + \int_0^R 2r \frac{e^{-2Zr}}{2Z} dr = \\
 &= \left[-R^2 \frac{e^{-2ZR}}{2Z} + 0 \right] + \left[\left[-r \frac{e^{-2Zr}}{2Z^2} \right]_0^R + \int_0^R \frac{e^{-2Zr}}{2Z^2} dr \right] = \\
 &= -\frac{R^2 e^{-2ZR}}{2Z} + \left[\left(-\frac{R e^{-2ZR}}{2Z^2} + 0 \right) + \left[-\frac{e^{-2Zr}}{4Z^3} \right]_0^R \right] = \\
 &= -\frac{R^2}{2Z} e^{-2ZR} + \left[-\frac{R}{2Z^2} e^{-2ZR} + \left(-\frac{1}{4Z^3} e^{-2ZR} + \frac{1}{4Z^3} \right) \right] = \\
 &= -\frac{R^2}{2Z} e^{-2ZR} - \frac{R}{2Z^2} e^{-2ZR} - \frac{1}{4Z^3} e^{-2ZR} + \frac{1}{4Z^3}
 \end{aligned}$$

mentre per il secondo, sempre per parti, si ha :

$$\begin{aligned}
 \int_R r e^{-2Zr} dr &= \left[-\frac{r}{2Z} e^{-2Zr} \right]_R + \int_R \frac{e^{-2Zr}}{2Z} dr = \left(0 + \frac{R}{2Z} e^{-2ZR} \right) + \left[-\frac{e^{-2Zr}}{4Z^2} \right]_R = \\
 &= \frac{R}{2Z} e^{-2ZR} + \left[0 + \frac{e^{-2ZR}}{4Z^2} \right]_R = \frac{R}{2Z} e^{-2ZR} + \frac{1}{4Z^2} e^{-2ZR}
 \end{aligned}$$

Rimettendo questi risultati nell'espressione del funzionale si ha

$$\begin{aligned}
 &= 16Z^6 \int_0^\infty r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[-r_1 \frac{e^{-2Zr_1}}{2Z} - \frac{e^{-2Zr_1}}{2Z^2} - \frac{e^{-2Zr_1}}{4r_1 Z^3} + \frac{1}{4r_1 Z^3} + \right. \\
 &\qquad \qquad \qquad \left. + r_1 \frac{e^{-2Zr_1}}{2Z} + \frac{e^{-2Zr_1}}{4Z^2} \right] dr_1 = \\
 &= 16Z^6 \int_0^\infty r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[-\frac{e^{-2Zr_1}}{4Z^2} + \frac{1}{r_1} \frac{1}{4Z^3} - \frac{1}{r_1} \frac{e^{-2Zr_1}}{4Z^3} \right] dr_1 = \\
 &= 4Z^4 \int_0^\infty -r_1^2 e^{-4Zr_1} + \frac{1}{Z} r_1 e^{-2Zr_1} - \frac{1}{Z} r_1 e^{-4Zr_1} dr_1
 \end{aligned}$$

eseguiamo gli integrali separatamente :

$$\begin{aligned}
 \text{a) } \int_0^{\infty} r^2 e^{-4Zr} dr &= \left[-\frac{e^{-4Zr}}{4Z} r^2 \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} 2 \frac{e^{-4Zr}}{4Z} r dr = \\
 &= [-0+0] - \left[\frac{e^{-4Zr}}{8Z^2} r \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{e^{-4Zr}}{8Z^2} dr = [-0+0] - \left[\frac{e^{-4Zr}}{32Z^3} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{32Z^3}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{b) } \int_0^{\infty} r e^{-2Zr} dr &= \left[-\frac{e^{-2Zr}}{2Z} r \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{e^{-2Zr}}{2Z} dr = \\
 &= [-0+0] - \left[\frac{e^{-2Zr}}{4Z^2} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{4Z^2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{c) } \int_0^{\infty} r e^{-4Zr} dr &= \left[-\frac{e^{-4Zr}}{4Z} r \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{e^{-4Zr}}{4Z} dr = \\
 &= [-0+0] - \left[\frac{e^{-4Zr}}{16Z^2} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{16Z^2}
 \end{aligned}$$

e dunque otteniamo la correzione al prim'ordine da apporre all'autovalore di stato fondamentale dell'energia, che tiene conto del termine di interazione tra gli elettroni :

$$\boxed{E_0^{(1)} = 4 Z^4 \left(-\frac{1}{32 Z^3} + \frac{1}{4 Z^3} - \frac{1}{16 Z^3} \right) = \frac{5}{8} Z} \quad (\text{correzione al prim'ordine})$$

(controllare il segno!).

Dunque, ricordando l'autovalore del modello a particelle non interagenti (vedi), l'autovalore corretto al prim'ordine è :

$$E_0 = -Z^2 + \frac{5}{8} Z$$

- Metodo variazionale

Vogliamo ora ricercare l'autovalore dell'energia E_0 relativo all'autostato fondamentale utilizzando il metodo variazionale.

Si tratta di trovare la f che minimizza la quantità

$$\frac{\langle |H| \rangle}{\langle | \rangle}$$

(infatti ricordiamo che sussiste la relazione

$$E_0 \neq \frac{\langle |H| \rangle}{\langle | \rangle}$$

e quindi minimizzando questa quantità riusciamo a stimare (per eccesso) E_0)

Sceglieremo la funzione f (funzione di prova) del tipo :

$$Z_e^3(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) = \frac{Z_e^3}{0} e^{-Z_e(r_1+r_2)}$$

dove Z_e è il parametro variazionale.

Questa scelta è guidata dal fatto che la funzione d'onda si può fattorizzare così :

$$Z_e^3(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) = Z_e^3(\mathbf{P}_1) Z_e^3(\mathbf{P}_2)$$

dove

$$Z_e^3(\mathbf{P}_i) = \frac{Z_e^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Z_e r_i} \text{ (vedi Bransden p 140 tavola 3.1)}$$

è l'autostato fondamentale di un atomo idrogenoide con carica efficace Z_e (diversa da Z) (ricorda che siamo in unità atomiche, in cui la carica dell'elettrone è 1).

Quindi supponiamo che questa funzione d'onda si avvicini alla vera autofunzione dello stato fondamentale del sistema, perché pensiamo che descriva bene l'effetto di schermo di un elettrone rispetto all'altro.

Supponiamo cioè che questo fenomeno di schermo ha come effetto finale che l'altro elettrone risente ancora di un potenziale coulombiano (quindi centrale e che va con l'inverso del quadrato della distanza), ma con una carica ridotta.

Notare che questa funzione di prova è normalizzata ((?) o no?), e dunque non occorre imporne la normalizzazione (dunque non è un problema di minimo condizionato, e non occorre il metodo dei moltiplicatori di Lagrange)

Dunque dobbiamo calcolare l'elemento di matrice

$$\left\langle \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \middle| \mathbf{H} \middle| \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \right\rangle = \frac{Z_e^6}{2} \int e^{-Z_e(r_1+r_2)} [\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{V}_1 + \mathbf{V}_2 + \mathbf{V}_{12}] e^{-Z_e(r_1+r_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

dove abbiamo posto

$$\mathbf{T}_1 = -\frac{L_{r_1}^2}{2} \quad ; \quad \mathbf{T}_2 = -\frac{L_{r_2}^2}{2}$$

$$\mathbf{V}_1 = \mathbf{V}(r_1) = -\frac{Z}{r_1} \quad ; \quad \mathbf{V}_2 = \mathbf{V}(r_2) = -\frac{Z}{r_2}$$

$$\mathbf{V}_{12} = \mathbf{V}(r_1, r_2) = \frac{1}{|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|}$$

Possiamo evitare di calcolare l'integrale sfruttando il teorema del Viriale.
Infatti (vedi Bransden pag)

$$\tilde{\mathbf{H}}_i = \mathbf{T}_i + \tilde{\mathbf{V}}_i = -\frac{L_{r_i}^2}{2} - \frac{Z_e}{r_i}$$

è l'Hamiltoniana di atomo idrogenoide con carica nucleare Z_e , e quindi, poiché conosciamo il suo autovalore di stato fondamentale, possiamo scrivere :

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \middle| \mathbf{T}_i \middle| \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \right\rangle + \left\langle \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \middle| \tilde{\mathbf{V}}_i \middle| \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \right\rangle = \\ & = \left\langle \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \middle| \tilde{\mathbf{H}}_i \middle| \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \right\rangle = \left\langle \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_1) \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_2) \middle| \tilde{\mathbf{H}}_i \middle| \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_1) \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_2) \right\rangle = \\ & = \left\langle \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_i) \middle| \tilde{\mathbf{H}}_i \middle| \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_i) \right\rangle = E_0 = -\frac{Z_e^2}{2} \end{aligned}$$

(n.b. questo autovalore di stato fondamentale idrogenoide è espresso in unità atomiche)

Vediamo d'altra parte che la funzione del potenziale è omogenea di grado -1 (vedi), infatti

$$\tilde{\mathbf{V}}(t \mathbf{r}_i) = -\frac{Z_e}{t r_i} = -t^{-1} \frac{Z_e}{r_i} = t^{-1} \tilde{\mathbf{V}}(r_i)$$

e quindi possiamo applicare il teorema del Viriale, concludendo che

$$2 \left\langle \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_i) \middle| \mathbf{T}_i \middle| \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_i) \right\rangle = - \left\langle \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_i) \middle| \tilde{\mathbf{V}}_i \middle| \begin{matrix} Z_e \\ 0 \end{matrix} (\mathbf{P}_i) \right\rangle$$

e dunque

$$\begin{aligned} \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | \tilde{H}_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle &= \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | T_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle + \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | \tilde{V}_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle = \\ &= \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | T_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle - 2 \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | T_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle = - \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | T_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle = -\frac{Z_e^2}{2} \end{aligned}$$

cioè

$$\boxed{\langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) | T_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \rangle = \frac{Z_e^2}{2}} .$$

Analogamente

$$\begin{aligned} \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | T_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle + \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | \tilde{V}_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle &= \\ = -\frac{1}{2} \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | \tilde{V}_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle + \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | \tilde{V}_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle &= \frac{1}{2} \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | \tilde{V}_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle = -\frac{Z_e^2}{2} \end{aligned}$$

cioè

$$\langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | \tilde{V}_i | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle = \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | -\frac{Z_e}{r_i} | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle = -Z_e^2,$$

Notiamo che il potenziale dell'Hamiltoniana che stiamo valutando è $-Z/r_i$ e non $-Z_e/r_i$ e quindi dobbiamo dividere tutto per Z_e :

$$\langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) | -\frac{1}{r_i} | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_i) \rangle = -Z_e$$

è poi moltiplicare per Z ricavando l'elemento di matrice che ci interessa :

$$\boxed{\langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) | -\frac{Z}{r_i} | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \rangle = -ZZ_e} .$$

Per quanto riguarda

$$\langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) | V_{12} | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \rangle = \langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) | \frac{1}{|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|} | \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \rangle$$

quest'integrale è proprio quello calcolato applicando la teoria delle perturbazioni, dove abbiamo trovato

$$\left\langle \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|} \right| \frac{z_e}{0}(\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2) \right\rangle = \frac{5}{8} Z_e.$$

Mettendo insieme i vari risultati si ha

$$\begin{aligned} E_0 \approx \left\langle \frac{z_e}{0} \left| \mathbf{H} \right| \frac{z_e}{0} \right\rangle &= 2 \left\langle \frac{z_e}{0} \left| \mathbf{T}_i \right| \frac{z_e}{0} \right\rangle + 2 \left\langle \frac{z_e}{0} \left| \mathbf{V}_i \right| \frac{z_e}{0} \right\rangle + \left\langle \frac{z_e}{0} \left| \mathbf{V}_{12} \right| \frac{z_e}{0} \right\rangle = \\ &= 2 Z_e^2 - 4 Z Z_e + \frac{5}{8} Z_e. \end{aligned}$$

A questo punto dobbiamo trovare il minimo di questa funzione, derivandola rispetto a Z_e e imponendo che tale derivata si annulli :

$$\frac{M}{MZ_e} \left\langle \frac{z_e}{0} \left| \mathbf{H} \right| \frac{z_e}{0} \right\rangle = \frac{M}{MZ_e} \left(2Z_e^2 - 4ZZ_e + \frac{5}{8} Z_e \right) = 4 Z_e - 4 Z + \frac{5}{8} = 0$$

e quindi il valore di Z_e che dobbiamo usare è c'è un problema di unità di misura (Rydberg), per cui c'è un fattore 2 davanti al 5/8! Così i conti tornano!

$$Z_e = Z - \frac{5}{16} \text{ (valore di minimo del parametro variazionale)}$$

che sostituito nell'espressione che magiora E_0 ci fornisce

$$\begin{aligned} E_0 \approx \tilde{n} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 - 2Z \left(Z - \frac{5}{16} \right) + \frac{5}{8} \left(Z - \frac{5}{16} \right) &= \\ = Z^2 + \frac{25}{256} - \frac{10}{16} Z - 2Z^2 + \frac{10}{16} Z + \frac{5}{8} Z - \frac{25}{128} &= \end{aligned}$$

$$\boxed{E_0 \approx \tilde{n} - Z^2 + \frac{5}{8} Z - \frac{25}{256} = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2} \text{ (autovalore 'corretto')}$$

che sappiamo essere un'approssimazione per eccesso.

Confronto tra i due metodi di approssimazione

Notiamo che il risultato ottenuto col metodo perturbativo è

$$E_0^{(1)} = \frac{5}{8}Z \text{ ((?) controllare il segno)}$$

e quindi

$$E_0 = -Z^2 + \frac{5}{8}Z$$

mentre quello ottenuto col metodo variazionale è

$$E_0 = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2$$

e dunque possiamo concludere che il risultato del metodo perturbativo corrisponde ad un metodo variazionale ‘non ottimale’.

(?)** attenzione, con la storia delle unità di misura bisogna riaggiustare qui, perché così com'è il discorso non fila!**

• Autostati eccitati •

Effetto Auger

[...]
L'atomo con un elettrone nello stato fondamentale e l'altro ‘all'infinito’ (ionizzazione) ha un'energia minore dell'atomo con entrambi gli elettroni nel primo stato eccitato. Così anche per qualunque altro stato in cui entrambi gli elettroni sono eccitati. Quindi l'atomo posto in un tale stato, passa spontaneamente nel primo, *autoionizzandosi*.

[...]
Abbiamo uno stato discreto (legato) che è degenere con uno stato del continuo. Sono degeneri nel senso che hanno la stessa energia.

[...]
Dunque se mettiamo entrambi gli elettroni in uno stato con $n > 1$ (stati eccitati), questi non sono veri e propri stati legati dell'atomo, perché sono stati autoionizzanti, in quanto la loro energia è maggiore di quella di uno stato con uno dei due elettroni che torna nello *stato fondamentale* ($n=1$) e l'altro che ‘esce dall'atomo’ (Aggiungiamo che la autoionizzazione è sempre più probabile all'aumentare del numero atomico). Per questo motivo studieremo solo gli stati in cui un solo elettrone è eccitato e l'altro sta nello stato fondamentale (‘genuini’ stati legati).

Nel modello a particelle indipendenti, per assegnare lo stato del sistema totale (in linguaggio tecnico ‘assegnare la configurazione dell'atomo’) possiamo specificare i numeri quantici delle funzioni d'onda di singola particella.

Allora per esempio, lo stato fondamentale si può rappresentare con

1s, 1s.

Ricordiamo che questa è la notazione che si usa per i numeri quantici in spettroscopia. Il primo numero è il numero quantico principale n . La lettera rappresenta il valore del numero quantico orbitale l con la seguente convenzione (vedi Bransden 88-90)

valore di l	lettera	'significato'
0	s	sharp
1	p	principal
2	d	diffuse
3	f	fundamental
4	g	segue alfabeticam.
5	h	”
...

C'è da dire che in questa notazione non compare il numero quantico magnetico m . Ma questo è dovuto al fatto che l'interazione tra gli elettroni (l'Hamiltoniana) è a simmetria sferica (non ha una direzione privilegiata), mentre m_l , così come m_s sono legati alla proiezione lungo un certo asse del momento angolare. Ciò significa che particelle con lo stesso n , e che ruotano con lo stesso modulo (quadrato) del momento angolare (orbitale o di spin) ma attorno a diversi assi, non possono che avere la stessa energia, cioè essere autostati degeneri di H .

Per quanto detto, i primi stati eccitati che considereremo saranno :

1s, 2s

1s, 2p.

Modello a particelle indipendenti

Per il modello a particelle indipendenti questi due stati eccitati sono degeneri in energia. Infatti per il modello a particelle indipendenti l'energia è data da

$$E_{n_1, n_2}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

(infatti l'hamiltoniana è la somma di due Hamiltoniane di singola particella, e dunque l'autovalore è la somma degli autovalori di singola particella)

e quindi per i due stati considerati (che sono degeneri in energia) è

$$E_{1,2}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{4}\right) = -Z^2 \frac{5}{4}.$$

Modello a particelle interagenti

Come fatto per lo stato fondamentale, per tener conto dell'interazione coulombiana utilizziamo la teoria delle perturbazioni, considerando il potenziale d'interazione come un termine perturbativo

$$H = H_0 + H'$$

dove

$$H_0 = -\frac{1}{2} L_{r_1}^2 - \frac{1}{2} L_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad \text{e} \quad H' = \frac{1}{|P_1 - P_2|}$$

Degenerazione

Gli autovalori dell'energia dell'Hamiltoniana imperturbata sono **degeneri** rispetto ai numeri quantici l ed m (autostati con diversi numeri quantici orbitale e magnetico corrispondono alla stessa energia) delle autofunzioni di singola particella, e quindi anche delle autofunzioni totali. Tra l'altro questo è espresso dal fatto che l'espressione degli autovalori dipende solo da n e non vi compaiono né l né m_l .

Inoltre c'è la cosiddetta 'degenerazione di scambio': fissata l'energia, anche se fissiamo i numeri quantici orbitale e magnetico per ognuna delle autofunzioni di singola particella, anche se il postulato di simmetrizzazione ci costringe a scegliere un'autofunzione totale antisimmetrica, abbiamo sempre la libertà di scegliere orto-stati o para-stati.

Concludendo dovremmo utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri, che ci dice che, per ogni fissato autovalore (degenero) dell'Hamiltoniana imperturbata esistono in linea di principio tante correzioni al prim'ordine per quant'è l'ordine della degenerazione (questo nel migliore dei casi, quando si dice che la perturbazione 'risolve completamente la degenerazione').

Tali correzioni sono date dal sistema

$$\det \left(\langle \langle k_u | H' | k_s \rangle \rangle - E_{k_u}^{(1)} \delta_{us} \right) = 0 \quad (\text{correzioni (teoria perturbativa per stati degeneri)})$$

dove :

$E_{k_u}^{(1)}$ sono le correzioni al prim'ordine per ottenere gli autovalori dell'Hamiltoniana perturbata,

e sono dunque le incognite di questo sistema lineare.

J_{ku} sono le autofunzioni dell'Hamiltoniana imperturbata.

k ingloba i due numeri quantici principali di singola particella, e dunque individua un fissato autovalore dell'Hamiltoniana imperturbata.

u e s inglobano i numeri quantici orbitali e magnetici di singola particella, nonché un indice a due valori (+ e -) che distingue para-stati e orto-stati. In pratica ognuno di questi due indici corre nell'autospazio di degenerazione in questione.

Il pedice u dell'energia può creare confusione : in realtà è 'contenuto' in k , qui lo abbiamo tirato fuori solo per dare l'idea che ci sono in linea di principio tante correzioni diverse per quant'è la degenerazione, e u le 'scorre'.

In tutto questo discorso teniamo presente che per individuare lo stato eccitato, sebbene le particelle siano due, basta una sola terna di numeri quantici, perché abbiamo detto che una delle particelle (elettroni) è nello stato fondamentale.

Ciò posto notiamo che la matrice che compare nella formula è una matrice diagonale.

Infatti :

1) le autofunzioni dell'Hamiltoniana imperturbata sono rappresentate da armoniche sferiche, e sono dunque ortogonali.

Inoltre la perturbazione H' è un operatore di moltiplicazione, che dunque non altera l'espressione delle autofunzioni.

nel calcolare gli 'elementi di matrice' si devono effettuare delle integrazioni su tutto lo spazio (prodotti scalari). Se tali integrazioni si fanno in coordinate sferiche, si possono integrare separatamente le parti angolari (Fubini) che risulteranno essere dei prodotti scalari tra armoniche sferiche (ortonormali!).

2) riguardo alla degenerazione "orto-stati para-stati", anch'essi sono ortogonali. Infatti :

$$\begin{aligned} \langle \begin{matrix} (0) \\ + \end{matrix} | \begin{matrix} (0) \\ - \end{matrix} \rangle &= \langle \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_1) & n_2(\mathbf{P}_2) \\ + & - \end{matrix} + \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_2) & n_2(\mathbf{P}_1) \\ - & + \end{matrix} | \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_1) & n_2(\mathbf{P}_2) \\ - & + \end{matrix} - \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_2) & n_2(\mathbf{P}_1) \\ + & - \end{matrix} \rangle = \\ &= \langle \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_1) & n_2(\mathbf{P}_2) \\ + & - \end{matrix} | \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_1) & n_2(\mathbf{P}_2) \\ - & + \end{matrix} \rangle - \langle \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_1) & n_2(\mathbf{P}_2) \\ + & - \end{matrix} | \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_2) & n_2(\mathbf{P}_1) \\ - & + \end{matrix} \rangle + \\ &+ \langle \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_2) & n_2(\mathbf{P}_1) \\ - & + \end{matrix} | \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_1) & n_2(\mathbf{P}_2) \\ - & + \end{matrix} \rangle - \langle \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_2) & n_2(\mathbf{P}_1) \\ - & + \end{matrix} | \begin{matrix} n_1(\mathbf{P}_2) & n_2(\mathbf{P}_1) \\ + & - \end{matrix} \rangle = \\ &= 1 - 0 + 0 - 1 = 0 \end{aligned}$$

e dunque anche

$$\langle \begin{matrix} (0) \\ - \end{matrix} | \begin{matrix} (0) \\ + \end{matrix} \rangle = 0.$$

Dunque l'equazione per le correzioni al prim'ordine si riduce a

$$\langle \mathbf{k}_r | \mathbf{H}' | \mathbf{k}_r \rangle = E_{\mathbf{k}_r}^{(1)}$$

In sostanza è come se usassimo la teoria delle perturbazioni per stati non degeneri.

Calcoliamo dunque le correzioni al prim'ordine.

Si tratta di calcolare le quantità

$$\langle \mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2 | \mathbf{H}' | \mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2 \rangle$$

dove

$$\mathbf{H}' = \frac{1}{|\mathbf{P}_1 - \mathbf{P}_2|} = \frac{1}{r_{12}}$$

e

$$| \mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [| \mathbf{P}_1 \rangle | \mathbf{P}_2 \rangle + | \mathbf{P}_2 \rangle | \mathbf{P}_1 \rangle]$$

Da notare la costante di normalizzazione, nell'ipotesi che le funzioni d'onda di singola particella siano normalizzate.

Inoltre ricordiamo che questa è solo la parte spaziale della funzione d'onda che descrive lo stato del sistema.

Il segno '+' dà una funzione spaziale simmetrica (orto-stato) che sarà completata da una funzione di spin antisimmetrica (singoletto), e viceversa per il '-'.

Sviluppando si ha :

$$\begin{aligned} & \langle | \mathbf{P}_1 \rangle | \mathbf{P}_2 \rangle + | \mathbf{P}_2 \rangle | \mathbf{P}_1 \rangle | \frac{1}{r_{12}} | | \mathbf{P}_1 \rangle | \mathbf{P}_2 \rangle + | \mathbf{P}_2 \rangle | \mathbf{P}_1 \rangle \rangle = \\ & = \frac{1}{2} \int [| \mathbf{P}_1 \rangle | \mathbf{P}_2 \rangle \frac{1}{r_{12}} + | \mathbf{P}_2 \rangle | \mathbf{P}_1 \rangle \frac{1}{r_{12}}] \\ & \quad [| \mathbf{P}_1 \rangle | \mathbf{P}_2 \rangle + | \mathbf{P}_2 \rangle | \mathbf{P}_1 \rangle] d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \int \psi_{100}(\mathbf{P}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{P}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_2) d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 \\
 &'' \frac{1}{2} \int \psi_{100}(\mathbf{P}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{P}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_1) d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 \\
 &'' \frac{1}{2} \int \psi_{100}(\mathbf{P}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{P}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_2) d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 + \\
 &+ \frac{1}{2} \int \psi_{100}(\mathbf{P}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{P}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_1) d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 =
 \end{aligned}$$

(notiamo che il segno dell'ultimo integrale è un più perché qui stiamo calcolando elementi diagonali della matrice, dunque le due autofunzioni che compaiono nel primo integrale sono uguali (sebbene coniugate) e dunque il significato di \pm è uguale per entrambe)

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \int |\psi_{100}(\mathbf{P}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\mathbf{P}_2)|^2 d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 \\
 &'' \frac{1}{2} \int \psi_{100}(\mathbf{P}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{P}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_1) d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 \\
 &'' \frac{1}{2} \int \psi_{100}(\mathbf{P}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{P}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_2) d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 + \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int |\psi_{100}(\mathbf{P}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\mathbf{P}_1)|^2 d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 =
 \end{aligned}$$

ora, il primo e quarto integrale, e il secondo e terzo, sono uguali (le variabili di integrazione sono mute). notare anche i segni: il primo e quarto sono sempre positivi, mentre il secondo e terzo sono + o - a seconda che lo stato sia 'para-' o 'orto-'.

Sommando si ha:

$$\begin{aligned}
 &= \int |\psi_{100}(\mathbf{P}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\mathbf{P}_2)|^2 d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 \\
 &'' \int \psi_{100}(\mathbf{P}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\mathbf{P}_2) \psi_{nlm}(\mathbf{P}_1) d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2
 \end{aligned}$$

Il primo integrale è chiamato "integrale coulombiano" Q o 'diretto' e il secondo "integrale di scambio" K.

interpretazione classica dell'integrale coulombiano

Per l'integrale coulombiano (e solo per lui) vediamo che c'è un'interpretazione classica.

Ricordiamo che in unità del S.I. quest'integrale sarebbe

$$I = \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} |\psi_{100}(\mathbf{P}_1)|^2 |\psi_{nlm}(\mathbf{P}_2)|^2 d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2.$$

D'altra parte i moduli quadri rappresentano la 'probabilità di presenza', e quindi le quantità

$$|\psi_{nlm}(\mathbf{r}_i)|^2$$

possono essere interpretate come la densità di carica dovuta ai due elettroni.

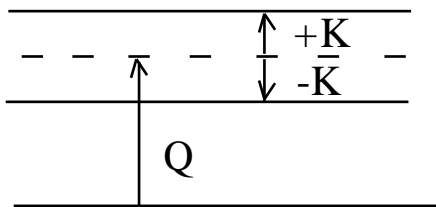
E quindi l'integrale può essere interpretato come l'energia elettrostatica dei due elettroni 'sparpagliati' e sovrapposti nello spazio.

Risoluzione della degenerazione

Vedremo che questi integrali dipendono da l , oltre che da n . Ciò significa che la correzione all'energia è diversa per i diversi valori di l , e quindi autostati che erano degeneri per l'hamiltoniana imperturbata saranno relativi a diversi autovalori 'perturbati'. Inoltre vediamo sin da subito che è risolta la degenerazione di scambio, in quanto il segno \pm garantisce che la correzione è diversa a seconda che consideriamo orto-stati o para-stati. Quindi è stata rimossa anche la degenerazione rispetto allo spin totale (tripletto e singoletto).

nota : l'espressione "degenerazione di scambio", potrebbe apparire errata, in quanto in realtà si tratta di degenerazione all'interno dello spazio generato da autostato simmetrico e uno antisimmetrico, con gli stessi numeri quantici. In realtà a suo tempo (vedi) abbiamo notato come questo autospazio di degenerazione coincide con quello generato da un autostato e quello ottenuto da questo scambiando le particelle (autospazio di degenerazione di scambio 'propriamente detto').

Si dimostra che Q è positivo (ciò è coerente con l'interpretazione classica: l'energia di interazione di due cariche positive è positiva), ed in generale anche K , inoltre Q è più grande di K . Allora la correzione 'totale' è fatta in questo modo:



[...]

Regola di Hund

gli stati con molteplicità di spin (totale) (o anche del valore del numero quantico di spin totale, S) maggiore tendono a essere più bassi in energia (per interazione coulombiana).

Spiegazione: 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.

[...]
 è difficile avere transizioni tra stati di tripletto e stati di singoletto, e quindi all'inizio gli spettroscopisti parlavano di 'orto-elio' e 'para-elio' come di due specie distinte.

[...]

Calcolo delle correzioni

Calcoliamoli esplicitando sia le autofunzioni che il termine $1/r_{12}$ in termini di armoniche sferiche.

(facendo il calcolo esplicito vedremo come i due integrali non dipendono da m_l)

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{\mu=0}^3 \sum_{\mu=-1}^3 \frac{4}{2^{\mu+1}} \frac{r_{<}}{r_{>}^{\mu+1}} Y^{\mu}(\theta_1, \phi_1) Y^{\mu}(\theta_2, \phi_2)$$

dove

$$r_{<} = \min \{r_1, r_2\} \quad \text{e} \quad r_{>} = \max \{r_1, r_2\}$$

Le autofunzioni di atomo idrogenoide si possono separare in una parte radiale (reale, per opportuna scelta della fase) ed in un'armonica sferica nella forma

$$R_{nlm}(\mathbf{r}_i) = R_{nl}(r_i) Y_l^m(\theta_i, \phi_i)$$

Calcolo dell'integrale coulombiano

Sostituendo nell'integrale coulombiano si ha :

$$Q = \int |\mathbf{R}_{10}(r_1) Y_0^0(\theta_1, \phi_1)|^2 \left[\sum_{\mu=0}^3 \sum_{\mu=-1}^3 \frac{4}{2^{\mu+1}} \frac{r_{<}}{r_{>}^{\mu+1}} Y^{\mu}(\theta_1, \phi_1) Y^{\mu}(\theta_2, \phi_2) \right] |\mathbf{R}_{nl}(r_2) Y_l^m(\theta_2, \phi_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 d\Omega_1 dr_2 d\Omega_2$$

dove ricordiamo che

$$d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi \quad (Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}})$$

Prima di tutto portiamo tutto sotto le sommatorie (cioè che portiamo non dipende dagli indici di sommatoria) :

$$Q = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l \sum_{m=-l}^l \left| R_{10}(r_1) \right|^2 \left| Y_0^0(\theta_1) \right|^2 \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}}{r_{>}^{+1}} Y^{\mu}(\theta_1) Y^{\mu}(\theta_2) \left| R_{nl}(r_2) \right|^2 \left| Y_l^m(\theta_2) \right|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 d\Omega_1 dr_2 d\Omega_2$$

poi integriamo termine a termine

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l \sum_{m=-l}^l \left| R_{10}(r_1) \right|^2 \left| Y_0^0(\theta_1) \right|^2 \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}}{r_{>}^{+1}} Y^{\mu}(\theta_1) Y^{\mu}(\theta_2) \left| R_{nl}(r_2) \right|^2 \left| Y_l^m(\theta_2) \right|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 d\Omega_1 dr_2 d\Omega_2 =$$

e poi iniziamo a raggruppare l'integrando

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l \left\{ \left| Y_0^0(\theta_1) \right|^2 Y^{\mu}(\theta_1) Y^{\mu}(\theta_2) \left| Y_l^m(\theta_2) \right|^2 \int \left[\left| R_{10}(r_1) \right|^2 \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}}{r_{>}^{+1}} \left| R_{nl}(r_2) \right|^2 r_1^2 r_2^2 \right] dr_1 dr_2 \right\} d\Omega_1 d\Omega_2 =$$

poi portiamo l'integrale 'interno' sulla parte radiale fuori da quello 'esterno' sugli angoli

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-l}^l \left\{ \int \left| Y_0^0(\theta_1) \right|^2 Y^{\mu}(\theta_1) Y^{\mu}(\theta_2) \left| Y_l^m(\theta_2) \right|^2 d\Omega_1 d\Omega_2 \right\} A \int \left[\left| R_{10}(r_1) \right|^2 \frac{4}{2l+1} \frac{r_{<}}{r_{>}^{+1}} \left| R_{nl}(r_2) \right|^2 r_1^2 r_2^2 \right] dr_1 dr_2 =$$

Concentriamoci sulla parte angolare

$$\sum_{\mu} \int \left| Y_0^0(\theta_1) \right|^2 Y^{\mu}(\theta_1) Y^{\mu}(\theta_2) \left| Y_l^m(\theta_2) \right|^2 d\Omega_1 d\Omega_2 =$$

$$= \int_{\mu} \int \left| Y_0^0(\theta_1) \right|^2 Y^{\mu}(\theta_1) d\Omega_1 \int Y^{\mu}(\theta_2) \left| Y_l^m(\theta_2) \right|^2 d\Omega_2 =$$

$$= \int_{\mu} \int Y_0^0(\theta_1) Y_0^0(\theta_1) Y^{\mu}(\theta_1) d\Omega_1 \int Y^{\mu}(\theta_2) Y_l^m(\theta_2) Y_l^m(\theta_2) d\Omega_2 =$$

ora, anche volendo ammettere che le armoniche sferiche sono reali, e dunque il coniugio è inutile, rimane sempre un'elevazione al quadrato, che mi crea difficoltà per utilizzare l'ortonormalità delle armoniche sferiche.

Amnesso e non concesso viene

$$d_{l0} d_{\mu 0} d_{l l} d_{\mu m}$$

dunque delle sommatorie sopravvive solo il termine in cui

$$l = \mu = l = m = 0$$

[...]

$$Q_{nl} = \int r_1^2 r_2^2 R_{10}^2(r_1) R_{nl}^2(r_2) \frac{1}{r_{>}} dr_1 dr_2$$

[...]

questo conto lo completo un'altra volta sulle registrazioni, vedi (anzi senti) cassetta 4/5 lato A, dall'inizio.

[...]

Le cose importanti da notare sono due :

- 1) il risultato è > 0
- 2) il risultato dipende da n ed l , ma non dipende da m (numero quantico magnetico del secondo elettrone).

Calcolo dell'integrale di scambio

$$K = \int \int_{100}(\mathbf{P}_1) \int_{nlm}(\mathbf{P}_2) \frac{1}{r_{12}} \int_{100}(\mathbf{P}_2) \int_{nlm}(\mathbf{P}_1) d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 =$$

$$= \int \int_{100}(\mathbf{P}_1) \int_{nlm}(\mathbf{P}_2) \frac{1}{r_{12}} \int_{100}(\mathbf{P}_2) \int_{nlm}(\mathbf{P}_1) dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2$$

[...]