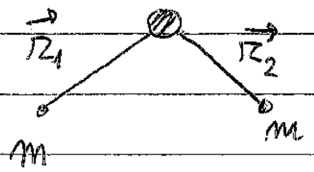
5 - Atomi a due elettroni.



origine nel nucleo

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \qquad (5.1)$$

$$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

Introduciamo le unità atomiche (a.u.), si assume

$m = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$, $4\pi\varepsilon_0 = 1$

in queste unità le lunghezze sono misurate in

unità del raggio di Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m e^2} = 5.29 \; 10^{-11} \; m$$

Le energie sono

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{n^2} \quad a.u.$$

quindi per l'atomo di idrogeno

$$E_1 = -\frac{1}{2} \quad a.u.$$

che corrisponde a -13.6 eV.

Dalla (5,1) l'equazione di Schrödinger è

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = E\,\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2) \quad (5.2)$$

In generale la funzione d'onda degli elettroni può dipendere anche dallo spin quindi essa dipenderà dalla generica coordinata $q = (\vec{r}, s)$. Dato che i due elettroni sono particelle identiche i risultati non dipenderanno dalla permutazione delle coordinate e nella (5.2) la $\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ sarà equivalente alla $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Possiamo introdurre l'operatore di permutazione P_{12} tale che

$$P_{12}\,\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$$

L'hamiltoniana commuta con P_{12}

$$[P_{12}, H] = 0 \qquad (5,3)$$

quindi le autofunzioni di H lo sono anche di P_{12}.

Ora

$$P_{12}\,\psi(q_1,q_2) = \lambda\,\psi(q_1,q_2) \qquad (5,4)$$

ci consente di trovare autovalori di P_{12} e di identificare le sue autofunzioni, ma

$$P_{12}^2\,\psi(q_1,q_2) = \lambda^2\,\psi(q_1,q_2) \qquad (5,5)$$

e inoltre

$$P_{12}^2\,\psi(q_1,q_2) = \psi(q_1,q_2) \qquad (5,6)$$

quindi

$$\lambda^2 = 1$$

e $\quad \lambda = \pm 1 \qquad (5,7)$

Di conseguenza le autofunzioni di P_{12} hanno la proprietà che

$$\psi(q_2,q_1) = \pm\,\psi(q_1,q_2) \qquad (5,8)$$

Di conseguenza le autofunzioni di H si possono classificare come simmetriche, se in (5.8) vale il segno (+) e antisimmetriche se vale il segno (−).

Principio di esclusione di Pauli.

Per soddisfare il principio di esclusione di Pauli, gli elettroni, che sono dei fermioni, debbono avere una funzione d'onda antisimmetrica. In generale

$$\Psi(q_1, q_2) = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\,\chi(1,2)$$

dove la $\chi(1,2)$ è un'autofunzione dello spin $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$.

A partire dagli stati di spin "up" $\alpha(i)$ e "down" $\beta(i)$ si possono costruire degli autostati dello spin totale

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$$

tale che

$$S^2 \chi(1,2) = S(S+1)\chi(1,2)$$

$$S_z \chi(1,2) = M_S \chi(1,2) \qquad M_S = S, S-1, \dots, -S$$

Con $S_1 = 1/2$, $S_2 = 1/2 \rightarrow S = 0, 1$

Si possono costruire due stati con parità definita

a) Stato di singoletto, $S = 0$, $M_S = 0$

$$\chi_{00}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right] \qquad (5.9)$$

antisimmetrico

b) Stato di tripletto $S = 1$

$$\chi_{1,1}(1,2) = \alpha(1)\alpha(2) \qquad M_S = 1$$

$$\chi_{10}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right] \qquad M_S = 0 \qquad (5.10)$$

$$\chi_{1,-1}(1,2) = \beta(1)\beta(2) \qquad M_S = -1$$

simmetrico

Alla funzione di singoletto va associato uno stato

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ simmetrico, mentre a quello di tripletto

uno stato antisimmetrico.

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_+ (\vec{r}_1, \vec{r}_2) \; \chi_{00}(1,2)$$

para stato

(5.11)

$$\psi(q_1, q_2) = \psi_- (\vec{r}_1, \vec{r}_2) \; \chi_{1, M_S}$$

ortho stato

Torniamo ora al nostro atomo a due elettroni

e al problema della (5.2).

Modello a elettroni indipendenti.

Nella (5.2) consideriamo il termine $1/r_{12}$ come una perturbazione:

$$H_0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \qquad (5.12)$$

$$H' = \frac{1}{r_{12}}$$

La (5.12) è $H_0 = H_1 + H_2$ con

$$H_i \psi_{nlm}(\vec{r}_i) = E^{(0)}_{n_i} \psi_{nlm}(\vec{r}_i)$$

quindi le energie imperturbate sono

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

in corrispondenza gli autostati imperturbati saranno prodotti del tipo

$$\psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\, \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)$$

da simmetrizzare o anti-simmetrizzare

quindi

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \pm \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1)\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2)\right] \quad (5.13)$$

quest stati para e orto avranno la stessa energia e momento angolare

$\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$ quindi

$L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2$

con $M = -L, -L+1, \dots, +L$

Cominciamo con lo stato fondamentale:

$n_1 = n_2 = 1 \qquad l_1 = l_2 = 0 \qquad m_1 = m_2 = 0$

due elettroni $1s\,1s$. La (5.13) è quindi

$$\psi_0^{(0)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2)$$

c'è solo lo stato para quindi va associato allo stato di spin χ_{00}.

D'altra parte i due elettroni possono stare con i numeri quantici n, l, m uguali solo se hanno spin opposti e quindi $S=0$.

La funzione d'onda spaziale è quindi

$$\psi_0^{(0)}(\bar{r}_1,\bar{r}_2) = \psi_{1s}(\bar{r}_1)\,\psi_{1s}(\bar{r}_2)$$

$$\psi_{1s}(\bar{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}\, e^{-Zr} \qquad (a.u.) \qquad (5.14)$$

Con $E_0^{(0)} = -Z^2$ a.u.

Per l'atomo di He $Z=2$ $E_0^{(0)} = -4$ a.u.

Ogni energia a.u. vale 27.2 eV quindi

$E_0^{(0)} = -4$ a.u. $\rightarrow -108.8$ eV mentre il valore sperimentale è -79.0 eV vale a dire -2.90 a.u.

Questo confronto ci dice quanto sia importante l'interazione fra gli elettroni che abbiamo trascurato.

Gli stati eccitati si ottengono quando uno o entrambi gli elettroni sono in stati con $n>1$.

Possiamo avere

$n_1 = 1$, $n_2 = 2, 3, ..$ $(1,2)$, $(1,3)$ ..

oppure

$n_1 \geq 2$ $n_2 \geq 2$ $(2,2)$, $(2,3)$ ..

Si classificano secondo anche il valore di L come vedremo.. Da notare che per He le energie con $n_1 \geq 2$ e $n_2 \geq 2$ sono ~~nel~~ nel continuo

$$E^{(0)}_{2,2} = -\ddot{2}\left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{2^2}\right) = -1 \text{ a.u.}$$

mentre l'energia dello ione He^+ vale -2 a.u.

L'aggiunta del termine repulsivo fra gli elettroni rende ancora più alta l'energia $E_{2,2}$.

Quindi in pratica vanno considerati solo gli stati con $n_1 = 1$ e $n_2 \geq 1$

Gli stati sono quindi classificati in base a L

e sono del tipo $1s\, n_2\, l_2$ quindi $l_1 = 0$

da cui $L = l_2$.

$L =$	0	1	2	3	4	5
	S	P	D	F	G	H

lo spin può essere $S = 0$ o $S = 1$, lo stato

è indicato con ^{2S+1}L con $2S+1$ molteplicità

degli stati di spin.

$1s\,1s$: $1\,^1S$

$1s\,2s$: $2\,^1S$, $2\,^3S$ $\quad$ $1s\,2p$: $2\,^1P$, $2\,^3P$

Lo schema dei livelli nell'approssimazione di

elettroni indipendenti mostra che i livelli sono

ad energia più bassa di quelli sperimentali per l'He.

Negli esperimenti su He le regole di selezione impediscono transizioni fra para e ortho stati, quindi i livelli sono separati in para-elio e ortho-elio.

Metodo perturbativo.

Stato fondamentale imperturbato

$$\Psi_0^{(0)}(q_1, q_2) = \psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\ \chi_{00}$$

$$H' = \frac{1}{r_{12}}$$

$$E_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | H' | \Psi_0^{(0)} \rangle \qquad (5.15)$$

$$E_0^{(1)} = \int |\psi_{1s}(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{1s}(r_2)|^2 \, d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2$$

è come l'interazione fra due cariche elettroniche.

$$E_0^{(1)} = \int dr_1\, r_1^2 \int dr_2\, r_2^2 \; \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr_1} \; \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr_2} \cdot$$

$$\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} =$$

$$= \frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty dr_1\, r_1^2 \int_0^\infty dr_2\, r_2^2 \; e^{-2Z(r_1 + r_2)}$$

$$\cdot \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

usiamo lo sviluppo

$$\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}} Y^*_{lm}(\theta_1,\varphi_1)\, Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2) \qquad (5.16)$$

dove $r_< = \min(|r_1|,|r_2|)$, $r_> = \max(|r_1|,|r_2|)$

$$E_0^{(1)} = \frac{Z^6}{\pi^2} \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty dr_1\, r_1^2 \int_0^\infty dr_2\, r_2^2 \,\cdot$$

$$\cdot\, e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}} \,\cdot$$

$$\int d\Omega_1 \int d\Omega_2\, Y^*_{lm}(\theta_1,\varphi_1)\, Y_{lm}(\theta_2\,\varphi_2)$$

Dato che $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ è facile vedere che

$$4\pi \int d\Omega_1\, Y^*_{lm}(\theta_1,\varphi_1)\, Y_{00} \int d\Omega_2\, Y_{00}\, Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2)$$

$$= 4\pi\, \delta_{l0}\, \delta_{m0}$$

quindi

$$E_0^{(1)} = \frac{Z^6}{\pi^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{(4\pi)^2}{2l+1} \int_0^{\infty} dr_1\, r_1^2 \int_0^{\infty} dr_2\, r_2^2$$

$$e^{-Z(r_1+r_2)} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}} \delta_{l0}\, \delta_{m0}$$

$$E_0^{(1)} = 16\, Z^6 \int_0^{\infty} dr_1\, r_1^2 \int_0^{\infty} dr_2\, r_2^2\, e^{-Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_>}$$

$$r_> = \max(|r_1|, |r_2|)$$

$$E_0^{(1)} = 16\, Z^6 \int_0^{\infty} dr_1\, r_1^2\, e^{-2Zr_1} \cdot$$

$$\cdot \left[\int_0^{r_1} dr_2\, r_2^2\, e^{-2Zr_2} \frac{1}{r_1} + \int_{r_1}^{\infty} dr_2\, r_2^2\, e^{-2Zr_2} \frac{1}{r_2} \right]$$

$$= 16\, Z^6 \left\{ \int_0^{\infty} dr_1\, r_1\, e^{-2Zr_1} \int_0^{r_1} dr_2\, r_2^2\, e^{-2Zr_2} \right.$$

$$\left. + \int_0^{\infty} dr_1\, r_1^2\, e^{-2Zr_1} \int_{r_1}^{\infty} dr_2\, r_2\, e^{-2Zr_2} \right\}$$

$$x = 2Zr_2 \qquad dx = 2Zr_2$$

$$E_0^{(1)} = 16\,Z^6 \left\{ \int_0^\infty dr_1\, r_1\, e^{-2Zr_1} \frac{1}{(2Z)^3} \int_0^{2Zr_1} dx\, x^2 e^{-x} \right.$$

$$\left. + \int_0^\infty dr_1\, r_1^2\, e^{-2Zr_1} \frac{1}{(2Z)^2} \int_{2Zr_1}^\infty dx\, x\, e^{-x} \right\}$$

$$y = 2Zr_1 \qquad dy = 2Z\, r_1$$

$$E_0^{(1)} = 16\,Z^6 \left\{ \frac{1}{(2Z)^5} \int_0^\infty dy\, y\, e^{-y} \int_0^y dx\, x^2 e^{-x} \right.$$

$$\left. + \frac{1}{(2Z)^5} \int_0^\infty dy\, y^2 e^{-y} \int_y^\infty dx\, x\, e^{-x} \right\}$$

$$E_0^{(1)} = \frac{Z}{2} \left\{ \int_0^\infty dy\, y\, e^{-y} \int_0^y dx\, x^2 e^{-x} \right.$$

$$\left. + \int_0^\infty dy\, y^2 e^{-y} \int_y^\infty dx\, x\, e^{-x} \right\}$$

$$\int_0^y dx\, x^2\, e^{-x} = 2 - e^{-y}\left[y^2 + 2y + 2\right]$$

$$\int_y^\infty dx\, x\, e^{-x} = e^{-y}\left[y+1\right]$$

$$\langle \hat{K} \rangle = \frac{Z_{eff}^3}{\pi} 4\pi \int_0^\infty dr\, r^2\, e^{-Z_{eff} r} \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) e^{-Z_{eff} r}$$

$$= 2 Z_{eff}^3 \int_0^\infty dr\, r^2\, e^{-Z_{eff} r} \left[\frac{2}{r} Z_{eff}\, e^{-Z_{eff} r} - Z_{eff}^2\, e^{-Z_{eff} r} \right]$$

$$= 2 Z_{eff}^3 \left\{ 2 Z_{eff} \int_0^\infty dr\, r\, e^{-2 Z_{eff} r} - Z_{eff}^2 \int_0^\infty dr\, r^2\, e^{-2 Z_{eff} r} \right\}$$

$x = 2 Z_{eff} r$

$$\int_0^\infty dr\, r\, e^{-2 Z_{eff} r} = \frac{1}{4 Z_{eff}^2} \int_0^\infty dx\, x\, e^{-x} = \frac{1}{4 Z_{eff}^2}$$

$$\int_0^\infty dr\, r^2\, e^{-2 Z_{eff} r} = \frac{1}{8 Z_{eff}^3} \int_0^\infty dx\, x^2 e^{-x} = \frac{2}{8 Z_{eff}^3}$$

$$\langle \hat{K} \rangle = 2 Z_{eff}^3 \left\{ \frac{1}{2 Z_{eff}} - \frac{1}{4 Z_{eff}} \right\} = \frac{1}{2} Z_{eff}^2$$

$$\langle \hat{K}_1 \rangle + \langle \hat{K}_2 \rangle = Z_{eff}^2 \qquad (5.23)$$

Vediamo il termine col potenziale

$$\langle V \rangle = \frac{Z_{eff}^3}{\pi} 4\pi \int dr\, r^2\, e^{-2 Z_{eff} r} \left(-\frac{Z}{r} \right)$$

$$= 4 Z_{eff}^3 Z \int_0^\infty dr\, r\, e^{-2 Z_{eff} r} =$$

$$= -Z Z_{eff}^3 \frac{1}{Z_{eff}^2} \int_0^\infty dx\, x\, e^{-x} = -Z Z_{eff} \qquad (5.24)$$

$$\langle K_1 + K_2 + V_1 + V_2 \rangle = Z_{eff}^2 - 2 Z Z_{eff} \qquad (5.25)$$

Il termine

$$\langle \phi | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi \rangle$$

è stato calcolato già col termine perturbativo e abbiamo

$$\langle \phi | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi \rangle = \frac{5}{8} Z_{eff} \qquad (5.26)$$

Quindo

$$E = Z_{eff}^2 - 2 Z Z_{eff} + \frac{5}{8} Z_{eff} \qquad (5.27)$$

Si può scrivere la funzione d'onda di prova dello stato fondamentale come

$$\phi(r_1, r_2) = \frac{Z_{eff}^3}{\pi} e^{-Z_{eff}(r_1+r_2)} \qquad (5.20)$$

dove è stato introdotto il parametro Z_{eff}

La (5.20) assume uno stato 1s1s

$$\phi(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r)\, \psi_{1s}$$

con

$$\psi_{1s}(r) = \left(\frac{Z_{eff}^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Z_{eff} r} \qquad (5.21)$$

da cui si vede che $\langle \phi | \phi \rangle = 1$.

Dobbiamo minimizzare il funzionale

$$E[\phi] = \langle \phi | H | \phi \rangle$$

$$E = \langle \phi | \left(-\frac{\nabla_1}{2} - \frac{Z}{r_1}\right) | \phi \rangle + \langle \phi | \left(-\frac{\nabla_2}{2} - \frac{Z}{r_2}\right) | \phi \rangle$$

$$+ \langle \phi | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi \rangle \qquad (5.22)$$

Vediamo il termine di energia cinetica

$$\langle \hat{K} \rangle = \int d\vec{r} \cdot \psi_{1s}(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_{1s}(r)$$

$$= \int_0^\infty dr \; r^2 \int d\Omega \; \psi_{1s}(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_{1s}(r)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{r^2}$$

$$L^2 \psi_{1s}(r) = 0$$

$$\nabla^2 \psi(r) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \psi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\psi + r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right]$$

$$= \frac{1}{r} \left[\frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial r} + r \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right] = \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2}$$

$$\psi = e^{-Z_{eff} r} \qquad \frac{\partial \psi}{\partial r} = -Z_{eff} \, e^{-Z_{eff} r}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} \psi = Z_{eff}^2 \, e^{-Z_{eff} r}$$

$$E_0^{(1)} = \frac{Z}{2} \left\{ \int_0^\infty dy\, y\, e^{-y} \left[2 - e^{-y} \left(y^2 + 2y + 2 \right) \right] \right.$$

$$\left. + \int_0^\infty dy\, y^2 e^{-y} e^{-y} [y+1] \right\} =$$

$$= \frac{Z}{2} \left\{ 2 \int_0^\infty dy\, y\, e^{-y} - \int_0^\infty dy\, e^{-2y} [y^2 + 2y] \right\}$$

$$\int_0^\infty dy\, y\, e^{-y} = 1$$

$$\int_0^\infty dy\, e^{-2y} y^2 = \frac{1}{4}$$

$$\int_0^\infty dy\, e^{-2y} (2y) = 1/2$$

$$E_0^{(1)} = \frac{Z}{2} \cdot \frac{5}{4} = \frac{5}{8} Z \quad a.u. \qquad (5.17)$$

quindi

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8} Z \quad a.u. \qquad (5.18)$$

He : $E_0 = -2.750$ a.u. $(E^{ex} = -2.904)$

Metodo variazionale.

Dobbiamo cercare una funzione d'onda con parametri che ci consenta di effettuare una procedura variazionale, da una funzione ϕ si costruisce il funzionale

$$E[\phi] = \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle}$$

da minimizzare, l'energia vera E_0 sarà

$$E_0 \leq E[\phi]\big|_{min}$$

Consideriamo la nostra hamiltoniana

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \qquad (5.19)$$

Nello scegliere le funzioni d'onda di prova si può tener conto dell'effetto di schermo di un elettrone sulla carica nucleare. Ogni elettrone non vede una carica Ze ma una carica inferiore per effetto dello schermo dell'altro elettrone.

$$\left.\frac{\partial E}{\partial Z_{eff}}\right|_{min} = 0 \quad \Rightarrow \quad 2Z_{eff} - 2Z + \frac{5}{8} = 0$$

da cui $\quad Z_{eff} = Z - \frac{5}{16} \qquad$ (N.B. $Z_{eff} < Z$)

quindi la (5.27) ci dà

$$E = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \qquad (5.28)$$

Per He

$$E = -\left(2 - \frac{5}{16}\right)^2 = -2.848 \text{ a.u.}$$

da confrontare con $\quad E_0^{EXP} = -2.904$ u.a.

Otteniamo un risultato migliore rispetto alla teoria perturbativa. N.B. $\frac{1}{2}$ a.u. $\rightarrow$ 13.6 eV

$E_0^{(0)} = -108.8\ eV \qquad \left(E_0^{(0)} = -(13.6)\,2Z^2\ eV\right)$

$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = +27.2\left(-Z^2 + \frac{5}{8}Z\right) \rightarrow E_0^{PERT.} = -74.8\ eV$

$E_{VAR} = -27.2\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \rightarrow E'_{VAR} = -77.46\ eV$

$E_{EXP} = -78.88\ eV$

Stati eccitati degli atomi a due elettroni

Consideriamo stati eccitati che non sono nel continuo, quindi livelli del tipo $1s\,nl$, un elettrone in $1s$ e l'altro eccitato ad un livello $n\,l$.

Useremo la teoria perturbativa, con

$$H = H_0 + H' \qquad e \qquad H' = \frac{1}{r_{12}}$$

$$H_0 = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{r_2}$$

Le funzioni d'onda imperturbate sono quindi

$$\psi_\pm^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(\vec{r}_1)\,\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{nlm}(\vec{r}_1)\,\psi_{1s}(\vec{r}_2)\right] \tag{5.29}$$

con energia imperturbata

$$E_{1,n}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2}\left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \tag{5.30}$$

ψ_+ e ψ_- hanno la stessa energia quando H' è trascurata.

Nell'applicare la teoria delle perturbazioni teniamo conto che per H' possiamo usare lo sviluppo (5.16)

$$\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}} Y^*_{lm}(\theta_1,\varphi_1)\, Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2) \quad (5.31)$$

quindi H' sarà diagonale negli stati $|nlm\rangle$,

inoltre dato che $[H', P_{12}]=0$

$$\langle \psi_+ | H' | \psi_- \rangle = 0$$

Dalla (5.29) abbiamo

$$E^{(1)}_\pm = \frac{1}{2}\Big[\big(\langle 1s, nlm| \pm \langle nlm, 1s|\big) H' \big(|1s, nlm\rangle \pm |nlm, 1s\rangle\big)\Big]$$

$$= \frac{1}{2}\Big[\underbrace{\langle 1s, nlm| H' |1s, nlm\rangle}_{(1)} + \underbrace{\langle nlm, 1s| H' |nlm, 1s\rangle}_{(2)}$$

$$\pm \underbrace{\langle 1s, nlm| H' |nlm, 1s\rangle}_{(3)} \pm \underbrace{\langle nlm, 1s| H' |1s, nlm\rangle}_{(4)}\Big]$$

Si vede che

$$(1) = (2) \qquad (3) = (4)$$

(1) :

$$J_{nl\mu} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \; |\psi_{1s}(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} \; |\psi_{nl\mu}(\vec{r}_2)|^2$$

(3) :

$$K_{nl\mu} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \; \psi^*_{1s}(\vec{r}_1) \, \psi^*_{nl\mu}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{nl\mu}(\vec{r}_1) \, \psi_{1s}(\vec{r}_2)$$

$$E^{(1)}_{\pm} = J_{nl\mu} \pm K_{nl\mu} \qquad (5.32)$$

$J_{nl\mu}$ è detto termine coulombiano o diretto

$K_{nl\mu}$ è detto termine di scambio

Per calcolare $J_{nl\mu}$ e $K_{nl\mu}$ bisogna inserire

lo sviluppo (5.31) negli integrali.

Nello sviluppo (5.31) ci saranno termini che

indichiamo come

$$Y^*_{l'm'}(\Omega_1) \, Y_{l'm'}(\Omega_2)$$

quindi in $J_{nl\mu}$ avremo da integrare

$$\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \; Y^*_{00}(\Omega_1)\, Y_{00}(\Omega_1) \cdot$$

$$\cdot\, Y^*_{lm}(\Omega_2)\, Y_{lm}(\Omega_2)\, Y^*_{l'm'}(\Omega_1)\, Y_{l'm'}(\Omega_2)$$

$$= \int d\Omega_1\, Y^*_{00}(\Omega_1)\, Y_{00}(\Omega_1)\, Y^*_{l'm'}(\Omega_1) \cdot$$

$$\cdot \int d\Omega_2\, Y^*_{lm}(\Omega_2)\, Y_{lm}(\Omega_2)\, Y_{l'm'}(\Omega_2)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\, \delta_{l'0}\, \delta_{m'0} \cdot \int d\Omega_2\, Y^*_{lm}(\Omega_2)\, Y_{lm}(\Omega_2)\, Y_{l'm'}(\Omega_2)$$

$$J_{nlm} = \int dr_1\, r_1^2 \int dr_2\, r_2^2\; R^2_{10}(r_1)\, R^2_{nl}(r_2)$$

$$\sum_{l'} \sum_{m'} \frac{4\pi}{2l'+1} \frac{(r_<)^{l'}}{(r_>)^{l'+1}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\, \delta_{l'0}\, \delta_{m'0} \int d\Omega_2\, Y^*_{lm}(\Omega_2)\, Y_{lm}(\Omega_2)\, Y_{l'm'}(\Omega_2)$$

$$= \int dr_1^2\, r_1^2 \int dr_2\, r_2^2\; R^2_{10}(r_1)\, R^2_{nl}(r_2) \cdot$$

$$\cdot\, 4\pi \frac{1}{r_>} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int d\Omega_2\, Y^*_{lm}(\Omega_2)\, Y_{lm}(\Omega_2)\, Y_{00}(\Omega_2)$$

(N.B. $Y_{00}(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$)

quindi $J_{n\ell m}$ non dipende da m e vale

$$J_{n\ell} = \int_0^\infty dr_2\, r_2^2\, R_{n\ell}^2(r_2) \int_0^\infty dr_1\, r_1^2\, R_{10}^2(r_1)\, \frac{1}{r_>}$$

Per $K_{n\ell m}$ abbiamo

$$\int d\Omega_1\, Y_{00}^*(\Omega_1)\, Y_{\ell m}(\Omega_1)\, Y_{\ell' m'}^*(\Omega_1)\, \cdot$$

$$\cdot \int d\Omega_2\, Y_{\ell m}^*(\Omega_2)\, Y_{00}(\Omega_2)\, Y_{\ell' m'}(\Omega_2)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\, \delta_{\ell\ell'}\, \delta_{mm'} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\, \delta_{\ell\ell'}\, \delta_{mm'}$$

$$K_{n\ell} = \frac{1}{2\ell+1} \int_0^\infty dr_2\, r_2^2\, R_{10}(r_2)\, R_{n\ell}(r_2)\, \cdot$$

$$\cdot \int_0^\infty dr_1\, r_1^2\, R_{10}(r_1)\, R_{n\ell}(r_1)\, \frac{(r_<)^\ell}{(r_>)^{\ell+1}}$$

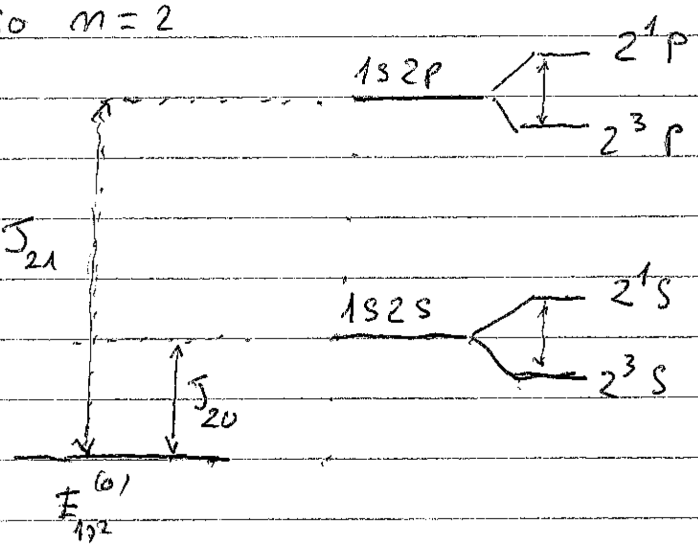
$$E^{(1)}_{n\ell,\pm} = J_{n\ell} \pm K_{n\ell} \qquad \begin{array}{l} (+) \longrightarrow S=0 \\ (-) \longrightarrow S=1 \end{array} \qquad (5.33)$$

$J_{n\ell} > 0 \qquad K_{n\ell} > 0$

I livelli energetici quindi sono

$$E = -\frac{Z^2}{2}\left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J_{nl} \pm K_{nl}$$

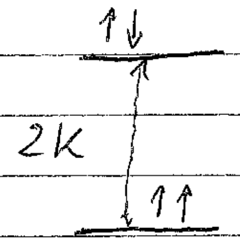
caso $n = 2$



$J_{21} > J_{20}$

Il livello 1s2p è più esterno e risente meno della carica nucleare, che è più schermata.

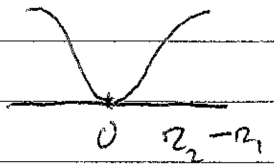
I livelli di tripletto $S=1$ hanno energia più bassa di quelli di singoletto $S=0$, perché?



$S=0 \rightarrow \psi_+$ simmetrica

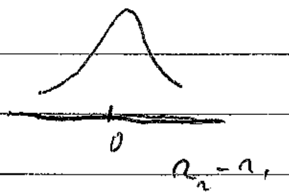
$S=1 \rightarrow \psi_-$ antisimmetrica

La ψ_- si annulla in $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = 0$



elettroni ↑↑ non si possono avvicinare questo abbassa la repulsione coulombiana

Per ψ_+



l'energia è più alta per lo stato simmetrico spaziale

La (5.33) si può anche riscrivere considerando

$$2\,\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S^2 - (S_1^2 + S_2^2)$$

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} S^2 - \frac{3}{4}$$

Con $S = 0$ $\quad \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -\frac{3}{4}$, con $S = 1$ $\quad \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{4}$

Quindi

$$E^{(1)}_{nl,\pm} = J_{nl} - \frac{1}{2}\left(1 + 4\,\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2\right) K_{nl}$$

Nota sull'energia

Atomo di idrogeno $(Z=1)$: $E_n = -\frac{1}{2n^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{m}{\hbar^2}$

$$E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

$$E_n = -13.6 \frac{1}{n^2}$$

in unità atomiche

$$E_1 = -\frac{1}{2} \text{ a.u.} \rightarrow \frac{1}{2} \text{ a.u.} \rightarrow 13.6 \text{ eV}$$

$$1 \text{ a.u} = 27.2 \text{ eV}$$

Per Z generico

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ a.u.}$$

In termini di frequenze

$$1 \text{ eV} = 8065.38 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{ab} = R\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2}\right)$$

$R = 109677.58 \text{ cm}^{-1}$ (Esperimenti)

Atomi a due elettroni

$$E^{(0)}_{n_1,n_2} = -\frac{Z^2}{2}\left[\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right] \text{ a.u.} \rightarrow -13.6\, Z^2\left[\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right]$$

$\frac{1}{2}$ corrisponde a 13.6 eV

Stati eccitati con $n_1 > 1$.

Gli stati di tipo 2s2s, 2s2p etc. sono immersi nel continuo.

Per He con $Z=2$ l'energia di ionizzazione di un elettrone vale

$$E_I^{(0)} = \lim_{n_2 \to \infty} \left[-\frac{Z^2}{2}\left(1 + \frac{1}{n_2}\right) \right] = -\frac{Z^2}{2} \text{ a.u.}$$

$1s1s \to He^+ + e^-$ $\quad$ He^+ in 1s $\quad$ e^- con 0 energia cinetica

$$E_I^{(0)} = -2 \text{ a.u.} \to E_I^{(0)} = -54.4 \text{ eV}$$

L'energia di ionizzazione è il limite delle energie nel continuo e corrisponde al livello di $He^+(1s)$.

L'energia dello stato 2s2s, il più basso in energia di quelli con $n_1 > 1$ vale

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

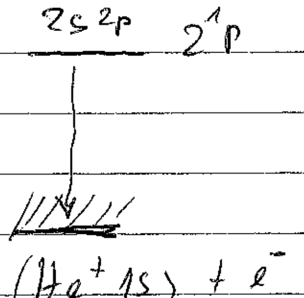
$$E_{2,2}^{(0)} = -1.0 \text{ a.u.} \to E_{2,2}^{(0)} = -27.2 \text{ eV}$$

quindi si trova nel continuo sopra $He^+(1s) + e^-$

La perturbazione della repulsione coulombiana alza ancora di più questo livello, comunque con i valori sperimentali rimane la stessa situazione.

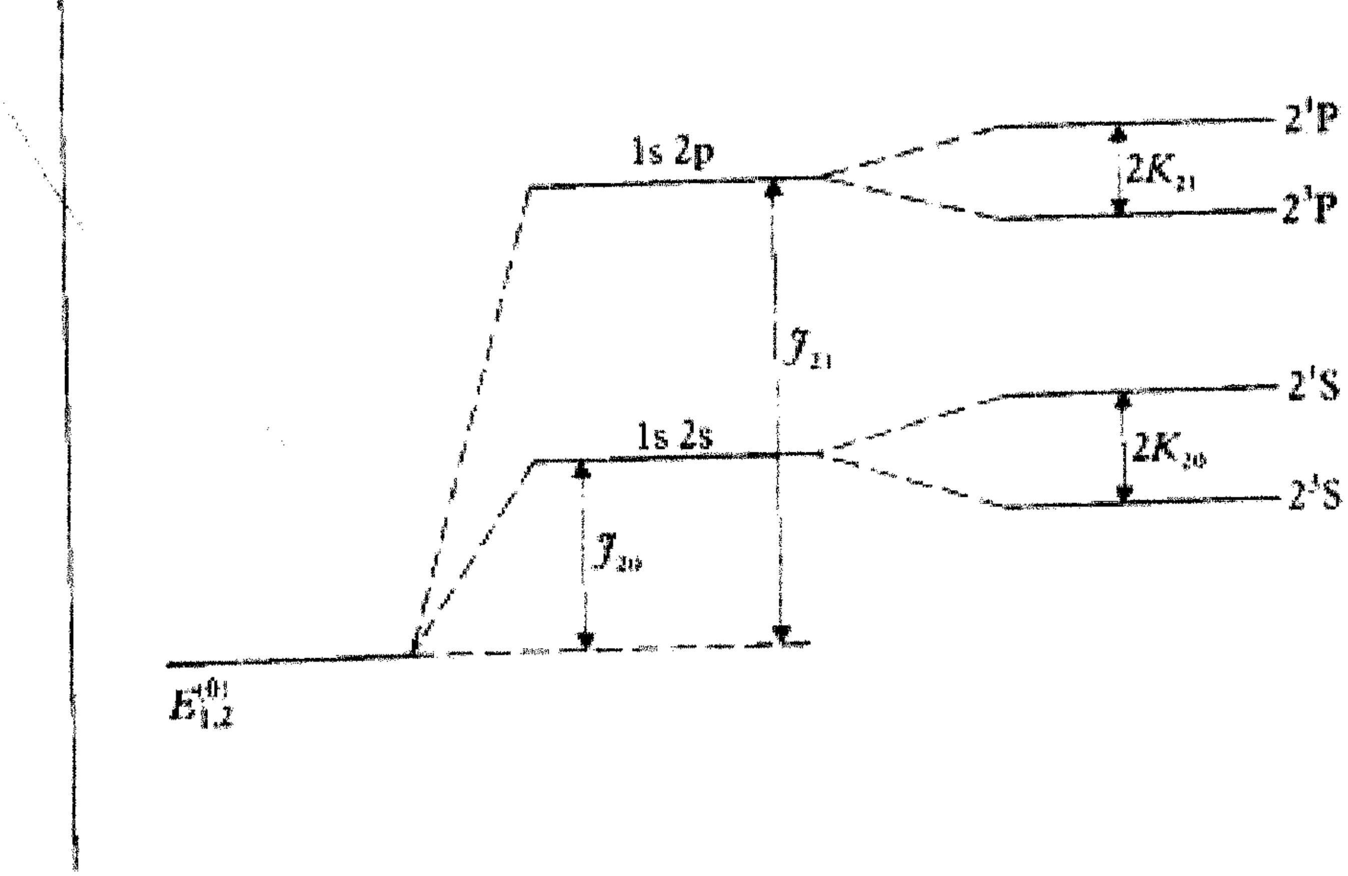
Dallo stato fondamentale di He si può eccitare l'atomo con radiazione UV e portarlo per esempio a $(2s2p)\,2^1P$

Questo stato può decadere con emissione di radiazione ma possiamo anche avere una transizione con ionizzazione e senza emissione, detto effetto Auger

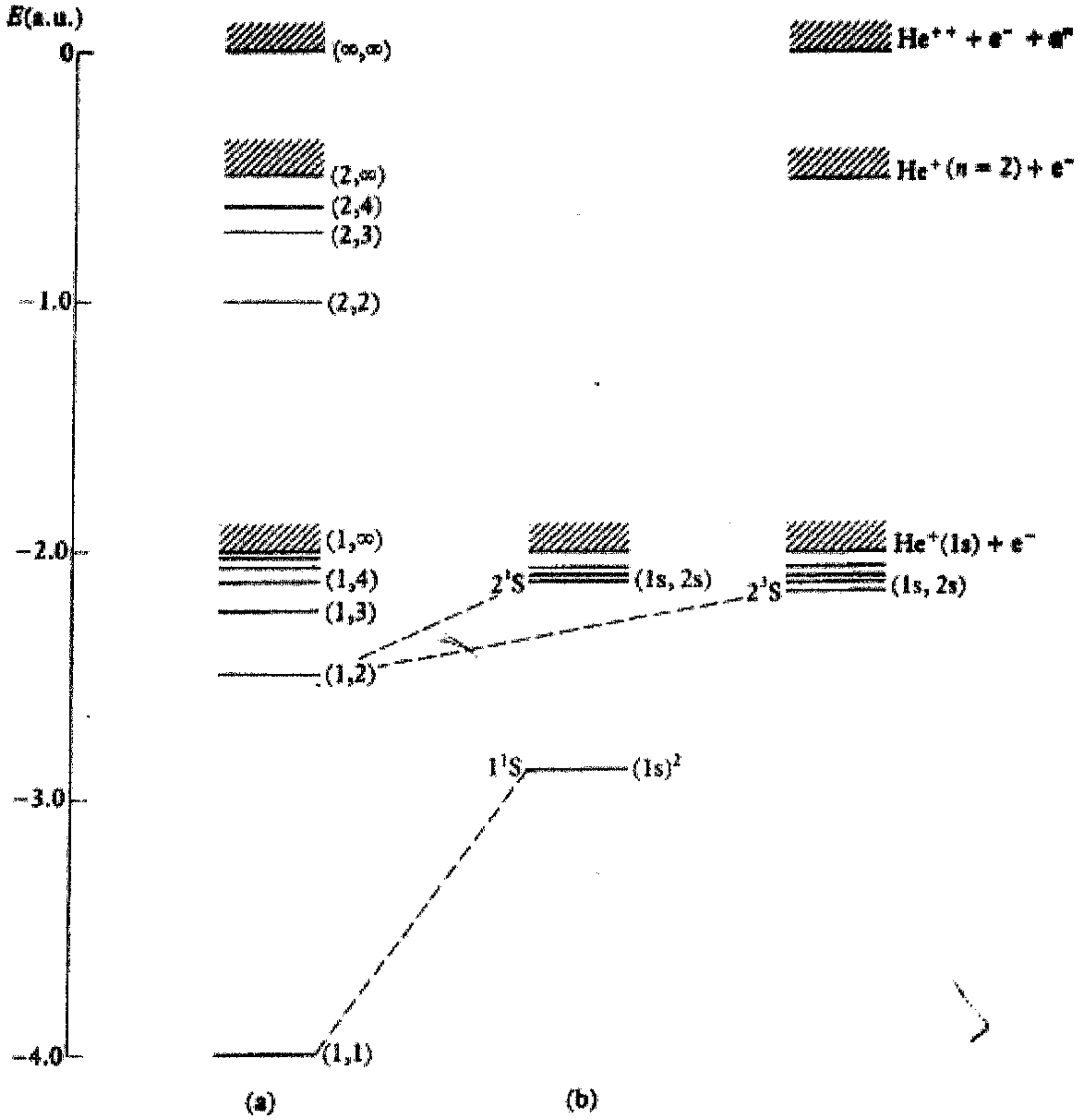


È un processo di autoionizzazione

Questa transizione ha una probabilità più alta di quella con radiazione.

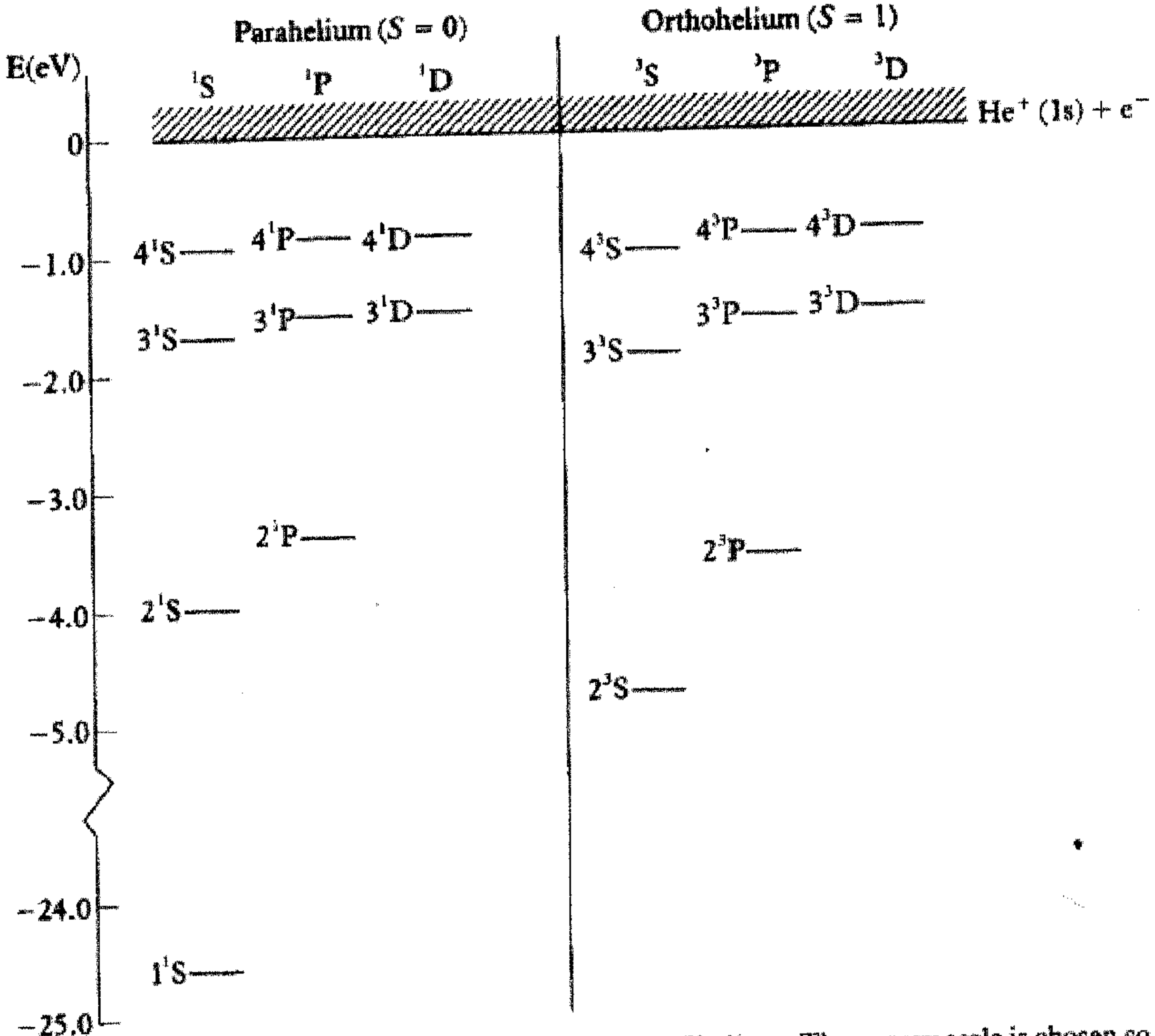


E
1s 2p
1s 2s
2^1P
2^3P
2^1S
2^3S
$2K_{21}$
$2K_{20}$
J_{21}
J_{20}
$E_{1,2}^{(0)}$



6.5 (a) The energy spectrum given by expression [6.32] with $Z = 2$. The levels are labelled by (n_1, n_2).

(b) The energy spectrum of helium.



6.2 The experimental values of the lowest energy levels of helium. The energy scale is chosen so that $E = 0$ corresponds to the ionisation threshold. The configuration of each level is of the form 1s nl. The doubly excited states (for example 2s nl) are at positive energies on this scale, within the He$^+$(1s) + e$^-$ continuum.