

INDICE

01	-	ATOMO DI IDROGENO - TRATTAZIONE SEMICLASSICA	4
01.1	-	ATOMO DI IDROGENO - TRATTAZIONE ALLA SCHRODINGER	12
01.2	-	DIAGRAMMI DI GROTRIAN, ARMONICHE SFERICHE E FUNZIONI RADIALI	18
01.3	-	TRANSIZIONI OTTICHE (ATOMO DI IDROGENO)	27
01.4	-	EFFETTO ZEEHAN	31
01.5	-	INTRODUZIONE DELLO SPIN ELETTRONICO	38
01.6	-	INTERAZIONE SPIN - ORBITA	49
02	-	ATOMO DI ELIO	55
02.1	-	CAMPO AUTOCONSISTENTE DI HARTREE	62
02.2	-	METODO DI HARTREE-FOCK	67
02.3	-	STATI PARA- E ORTO-	73
02.4	-	NOTAZIONE SPETTROSCOPICA	86
02.5	-	SPIN-ORBITA ED EFFETTO ZEEHAN ANOMALO	88
03	-	ATOMI MULTIELETTRONICI	94
03.1	-	LA TAVOLA PERIODICA	99
03.2	-	REGOLE DI HUND	113
04	-	MOLECOLE	135
04.1	-	H_2^+	136
04.2	-	H_2	154
04.3	-	ORBITALI 2S	156
04.4	-	ORBITALI 2P	158
04.5	-	He_2	163
04.6	-	Li_2	164

04.7	- Be_2	165
04.8	- B_2	166
04.9	- C_2	168
04.10	- N_2	169
04.11	- O_2	170
04.12	- F_2	171
04.13	- Ne_2	172
05	- (VEDI "APPUNTI - STRUTTURA DEI SOLIDI")	/
05	- STRUTTURA DEI SOLIDI	/
05.1	- LEGAME CHIMICO NEI SOLIDI	/
05.2	- STRUTTURA DEI SOLIDI	/
05.2.1	- STRUTTURA CRISTALLINA DEL GRAFENE	/
05.3	- CRISTALLOGRAFIA : GLI INDICI DI MILLER	/
05.4	- DIFFRAZIONE DA CRISTALLI	/
06	- VIBRAZIONI RETICOLARI	174
07	- STATISTICA DI BOSE - EINSTEIN	187
07.1	- DERIVAZIONE STATISTICA CLASSICA	200
07.2	- APPLICAZIONE : SISTEMA A 2 LIVELLI	203
07.3	- CAPACITÀ TERMICA	204
07.4	- GAS DI FOTONI, LEGGE DI PLANCK	210
07.5	- LEGGE DI WIENN	225
07.6	- LEGGE DI STEFAN - BOLTZMANN	230
07.7	- EMISSIONE STIMOLATA E LASER	235
08	- (VEDI "APPUNTI - SPETTROSCOPIA RAMAN")	/

09	-	STATISTICA	DI	FERMI - DIRAC	252	
09.1	-	GAS	DI	ELETTRONI	259	
09.2	-	MODELLO	DI	DRUDE	270	
09.2.1	-	NOTA SULLA	RELAZIONE	DI	DISPERSIONE	279
09.2.2	-	NOTA SUL	TEMPO	DI	RILASSAMENTO	281
10	-	BANDE	ELETTRONICHE	NEI	SOLIDI	282
10.1	-	TEOREMA	DI	BLOCK		283
10.2	-	MODELLO	DI	KRONING - PENNEY		287
10.3	-	METALLI, ISOLANTI, SEMICONDUCTORI				297

ULTIMA MODIFICA : 11/06/2024

ATOMO DI H - TRATTAZIONE SEMICLASSICA

CONCETTI FONDAMENTALI:

- ESPERIMENTO DI RUTHERFORD INDAGA LA NATURA ATOMICA
- DIMENSIONI CARATTERISTICHE $\sim 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$
- UTILE CONOSCERE

$$m_e c^2 \sim 0,5 \text{ MeV}$$

$$m_p c^2 \sim 1 \text{ GeV}$$

- Z = NUMERO ATOMICO

M = NUMERO DI MASSA

NEUTRI
IONIZZATI

ORA VOGLIAMO CONSIDERARE ATOMI IDROGENOIDI (OSSIA H , He^+ , Li^{2+} ... OVERO ATOMI A CUI È RIMASTO SOLO UN ELETTRONE E VOGLIAMO RISEGUIRE LA TRATTAZIONE SEMI-CLASSICA CHE FECE BOHR IN CUI VOLEVA CARATTERIZZARE ATOMI STABILI.

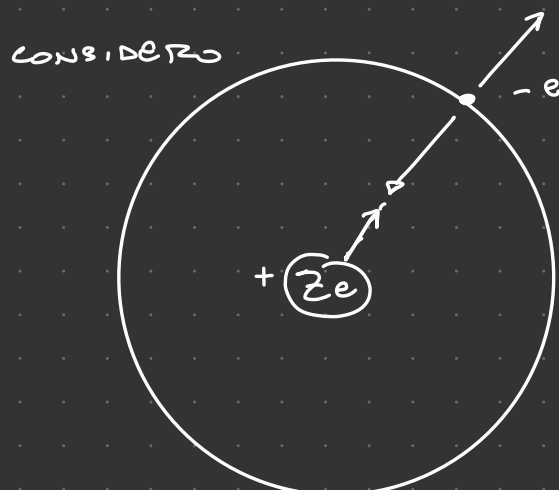
L'INTERAZIONE IN GIOCO: ELETTROSTATICA

CARICA NUCLEARE

$$Q = +Ze$$

CARICA ELETTRONICA

$$q = -e \quad (e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ CARICA ELEMENT.})$$



IL NUCLEO È FERMO.

L'ATOMO NON È NECESSARIAMENTE NEUTRO.

HO UN'ORBITA CIRCOLARE
L'ELETTRONE SENTE

$$F_{\text{ATTR}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2}$$

$$F_{\text{CENTR}} = \frac{mv^2}{r}$$

IMPORTANTE CHE LA MASSA DEL NUCLEO M SIA $\gg$ DELLA MASSA
 DI m_e COSÌ CENTRO DI MASSA $\simeq$ CENTRO DEL NUCLEO
 CONSIDERANDO IL NUCLEO FERMO, ALL'EQUILIBRIO PER
 e^- HO (MOLTIPLICO PER $1/2$)

$$\underbrace{\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}}_{-U} = \underbrace{\frac{1}{2} \frac{mv^2}{1}}_{E_K} E_K$$

E IN QUESTO MODO VEDO $E_K = -\frac{1}{2}U$
 QUINDI

$$E_{TOT} = E_K + U = \frac{1}{2}U = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} < 0$$

$\Rightarrow$ HO $E < 0 \Rightarrow$ SISTEMA LEGATO

MA FIN'ORA NULLA DI QUANTISTICO.

BOHR VUOLE UN MODELLO STABILE $\Rightarrow$ IPOTIZZA LA
 STAZIONARISTÀ
 DELL'ORBITA

$$\boxed{2\pi r = n\lambda} \rightarrow \text{CHIAVE DEL MODELLO}$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} r = n \Rightarrow kr_n = n \Rightarrow \hbar kr_n = n\hbar$$

$$\Rightarrow p_n r_n = n\hbar \Rightarrow \boxed{L_n = n\hbar}$$

/
 MOTTO CIRCOLARE

MOMENTO ANGOLARE QUANTIZZATO

MA RIPARTIAMO DALL'ULTIMO PASSAGGIO

$$r_n p_n = n\hbar \Rightarrow r_n m v_n = n\hbar \Rightarrow \boxed{v_n = \frac{n\hbar}{m r_n}}$$

LA METTO IN $E_K = -\frac{1}{2}U$

$$\Rightarrow \cancel{\frac{1}{2}} m v_n^2 = \cancel{\frac{1}{2}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_n}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\cancel{r_n}} = \cancel{m} \frac{n^2 \hbar^2}{\cancel{m^2} \cancel{r_n^2}} \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} Ze^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m r_n}$$

$$\Rightarrow r_m = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} \frac{m^2 \hbar^2}{m} \Rightarrow r_m = \underbrace{\left(\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m e^2} \right)}_{\substack{\text{È UNA LUNGHEZZA} \\ \text{CARATTERISTICA}}} \frac{m^2}{Z} \leadsto a_0$$

CONTROLLIAMO ^{FARAD}

$$[a_0] = \frac{F m^{-1} J^2 s^2}{kg \cdot C^2} = \frac{\cancel{C} V^{-1} m^{-1} J^2 s^2}{kg \cdot C^2}$$

$$= \frac{m^{-1} J^2 s^2}{kg \cdot \underbrace{CV}_{J}} = \frac{m^2 J s^2}{kg} = \frac{m^{-1} s^2}{kg} kg \frac{m^2}{s^2} = m$$

$$a_0 = \frac{4\pi \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} (1 \cdot 10^{-34})^2}{9.11 \cdot 10^{-31} \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2} \sim 5 \cdot 10^{-11} m = 0.5 \text{ \AA}$$

POSSO SCRIVERE

$$r_m = 0.5 \text{ \AA} \frac{m^2}{Z} \Rightarrow r_m = a_0 \frac{m^2}{Z}$$

PIÙ CRESCE Z PIÙ IN ASPETTO ORBITE STRETTE
(A FISSATO m)

MA NOTO r_m POSSO VEDERE I VALORI DI ENERGIA

$$E_m = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_m} = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z}{a_0 m^2}$$

$$= -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{Z^2}{m^2}$$

ENERGIA CARATTERISTICA $\leadsto E_{Ry}$

ENERGIA DI RYDBERG

^{LA SCIO SCRITTO UNA CARICA ELEMENTARE}

$$E_{Ry} = \frac{e \cdot e}{8\pi\epsilon_0 a_0} = e \cdot \underbrace{\frac{e}{8\pi\epsilon_0 a_0}}_{\text{POTENZIALE}}$$

$$[E_{Ry}] = e \cdot V$$

$$= e \cdot \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{8\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}}$$

$\hookrightarrow \frac{C}{C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1} \cdot m} = V$

$$= \frac{1,6}{8\pi \cdot 8,85 \cdot 5} 10^{-19+12+11} \text{ eV} \sim \# \cdot \# \cdot 10^{-3} \cdot 10^4 \text{ eV}$$

$$= 13,6 \text{ eV}$$

QUINDI,

$$E_n = E_{Ry} \frac{Z^2}{n^2}$$

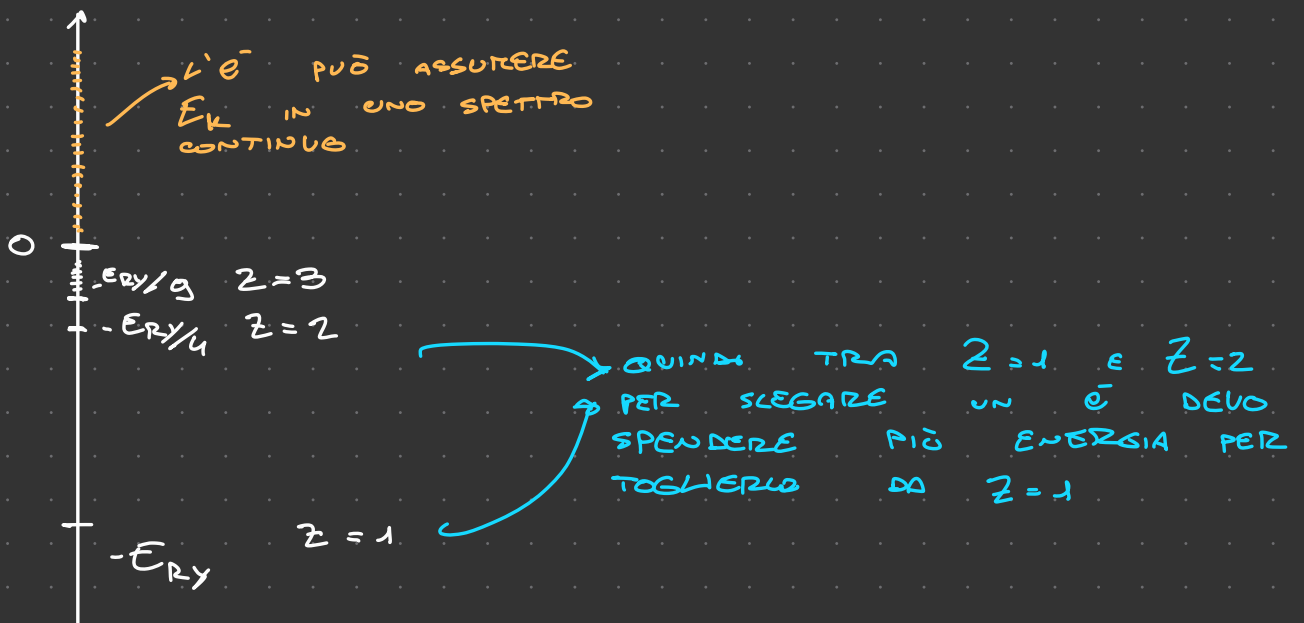
→ TROVO LA STESSA COSA
CON LA TRATTAZIONE
IN HQ

EMISSIONE RAGGI X $\sim \text{keV}$

FISSO IL LIVELLO 0 DELL'ENERGIA IN MODO ARBITRARIO,
TANTO QUELLO CHE MI INTERESSA SONO DIFFERENZE
DI E .

FISSO 0 = STATO DI VUOTO

ENERGIA DI UN e^- CHE SI È SVINCOLATA DAL NUCLEO
E IDEALMENTE FERMO



POSSIAMO CALCOLARE LA COSTANTE DI RYDBERG.

RICORDANDO $\mu \gg m$

SCRIVO

$$E_{Ry} = hc R_{\infty}$$

$$[hc] = 50 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 5 \text{ m} \Rightarrow [R_{\infty}] = \text{m}^{-1}$$

R_{∞} È L'APPROSSIMAZIONE DELLA COSTANTE DI RYDBERG QUANDO LAVORIAMO NELL'APPROX CHE LA MASSA DEL NUCLEO SIA $\gg$ LA MASSA DEL CORPO CHE ORBITA

CALCOLIAMO

$$hc = 1240 \text{ eV nm} \xrightarrow{\text{IMPORTANTE}} \\ = 66 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}} \sim 2 \cdot 10^{-25} \text{ J m}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ CV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$= 1,24 \frac{10^{-25}}{10^{-19}} \text{ eV m} = 1240 \text{ eV nm}$$

CALCOLO

R_{∞}

$$13,6 \text{ eV} = 1240 \text{ eV nm} R_{\infty} \Rightarrow R_{\infty} = \frac{13,6}{1240} \text{ nm}^{-1}$$

$$\Rightarrow R_{\infty} \sim 10^{-2} \text{ nm}^{-1} \sim 10^{-2} 10^9 \text{ m}^{-1} \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$$

MA SE $\frac{m}{\mu} \neq 0 \Rightarrow$ NON È VERO CHE IL NUCLEO È FERMO E L'È SIKUOVE

$\Rightarrow$ TUTTO IL SISTEMA RUOTA ATTORNO AL CENTRO DI MASSA

$\Rightarrow$ DOBBIAMO INTRODURRE LA MASSA RIDOTTA

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu} + \frac{1}{m} = \frac{\mu + m}{\mu m}$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{m m}{m + m} = \frac{m}{1 + \frac{m}{m}} = \frac{m}{1 + \varepsilon} \sim m(1 - \varepsilon)$$

NEL NOSTRO CASO $\frac{m_e}{m_A} = \frac{1}{2000} = 5 \cdot 10^{-4}$

$$\Rightarrow \mu = m_e(1 - 0,0005) = 0,9995 m$$

$\Rightarrow$ QUINDI NEL NOSTRO CASO SBAGLIAMO DI QUESTO FATTORE

RIFACENDO I CONTI TROVEREMMO

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{m e^2} (1 + \varepsilon)$$

$$E_{2y} = \frac{e^4 m(1 - \varepsilon)}{8\pi\varepsilon_0 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}$$

QUINDI I VALORI SONO LEGGERMENTE SBAGLIATI

DEFINIAMO UNA SECONDA COSTANTE DI RYDBERG R

PRIMA : $\frac{e^4}{8\pi\varepsilon_0 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2} m = hc R_\infty$

ORA : $\frac{e^4}{8\pi\varepsilon_0 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2} \mu = hc R$

DIVIDENDOLI

$$\frac{m}{\mu} = \frac{R_\infty}{R} \Rightarrow R = R_\infty \frac{\mu}{m}$$

$$\Rightarrow R = R_\infty \frac{m}{1 + \frac{m}{m}} \frac{1}{m} = R_\infty \underbrace{\left(1 - \frac{m}{m}\right)}_{\sim 0,9995}$$

MA 0,9995 VALE PER $Z = 1$ SE CRESCO CON Z $\Rightarrow$ COMINCIA A VALERE $m > m$ E LA CORREZIONE $\rightarrow 1$

• VEDIAMO LE VELOCITÀ IN GIOCO:

RICORDO $v_m = \frac{m\hbar}{m r_m}$ E RAGIONO ANCORA IN MODO SEMI-CLASSICO

$$\Rightarrow v_m = \frac{m\hbar}{m a_0} \frac{Z}{n^2} = \frac{\hbar}{m a_0} \frac{Z}{n}$$

PIÙ È GRANDE Z MAGGIORE ANDRÀ L'E⁻
 $\Rightarrow$ LEGATO, E⁻ PIÙ LEGATO, ORBITE PIÙ PICCOLE

CALCOLO $\frac{\hbar}{m a_0}$

$$m_e c^2 = 0,5 \text{ MeV}$$

$$\frac{\hbar}{m a_0} = \frac{\hbar c}{2\pi m c^2 a_0} c \quad \text{COSÌ CHE CONOSCO}$$

$$= \frac{1240 \text{ eV nm}}{2\pi \cdot 0,5 \cdot 10^6 \text{ eV} \cdot 5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}} c \sim 1 \cdot 10^{-2} c$$

SE METTO $Z=1$, $n=1$ $v_m \sim 10^{-2} c$

CHE VA BENE PERCHÉ TROVO UNA v
NON RELATIVISTICA

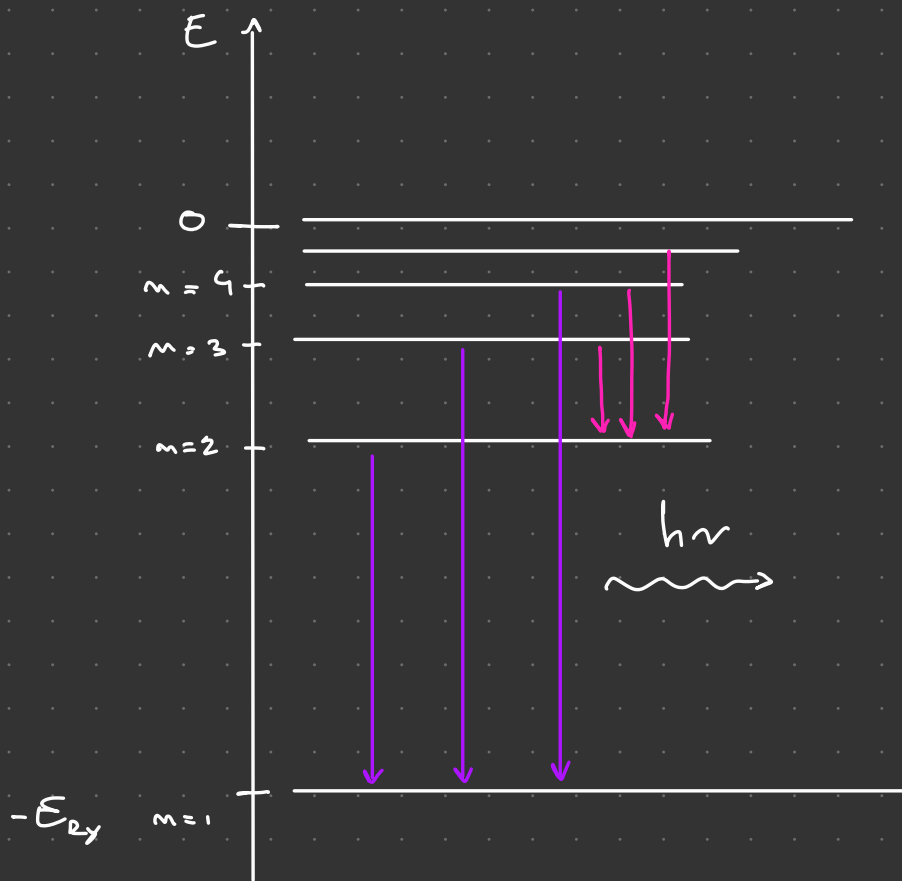
IL MODELLO DI BOHR PER QUANTO APPROSSIMATIVO
PREDECE ESATTAMENTE LE DEGLI SPETTTRI
DI ASSORBIMENTO / EMISSIONE

LA REGOLA CHE DAVA BOHR CON IL SUO
MODELLO PER I SALTI ENERGETICI È:

$$h\nu = E_{m_2} - E_{m_1}$$

DOVE HO VISTO $E_m = -E_{Ry} \frac{Z^2}{n^2}$

DEFINIAMO DELLE PARTICOLARI SERIE DI TRANSIZIONE CHE
SONO CARATTERIZZATE DA PUNTI DI PARTENZA (LIVELLI
ENERGETICI DIVERSI) HA LIVELLI DI ARRIVO UGUALI.



SERIE di LYMAN
→ 1

$$n: 2 \rightarrow 1$$

$$\begin{aligned} h\nu_{2 \rightarrow 1} &= E_2 - E_1 \\ &= -\frac{E_{Ry}}{4} + E_{Ry} \\ &= \frac{3}{4} E_{Ry} \\ &= \frac{3}{4} 13,6 \sim 10,2 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \lambda_{2 \rightarrow 1} = \frac{hc}{10,2 \text{ eV}}$$

$$\sim 120 \text{ nm}$$



$$\begin{aligned} n: 3 \rightarrow 1 : h\nu_{3 \rightarrow 1} &= -\frac{E_{Ry}}{9} - E_{Ry} = \frac{8}{9} E_{Ry} = 12,1 \text{ eV} \\ \lambda_{3 \rightarrow 1} &= 100 \text{ nm} \end{aligned}$$

SERIE di BALMER
→ 2

$$\begin{aligned} n: 3 \rightarrow 2 : h\nu_{3 \rightarrow 2} &= -\frac{E_{Ry}}{9} + \frac{E_{Ry}}{4} = \frac{5}{36} E_{Ry} \sim 1,9 \text{ eV} \\ \lambda_{3 \rightarrow 2} &\sim 650 \text{ nm} \rightarrow \text{ROSSO} \end{aligned}$$

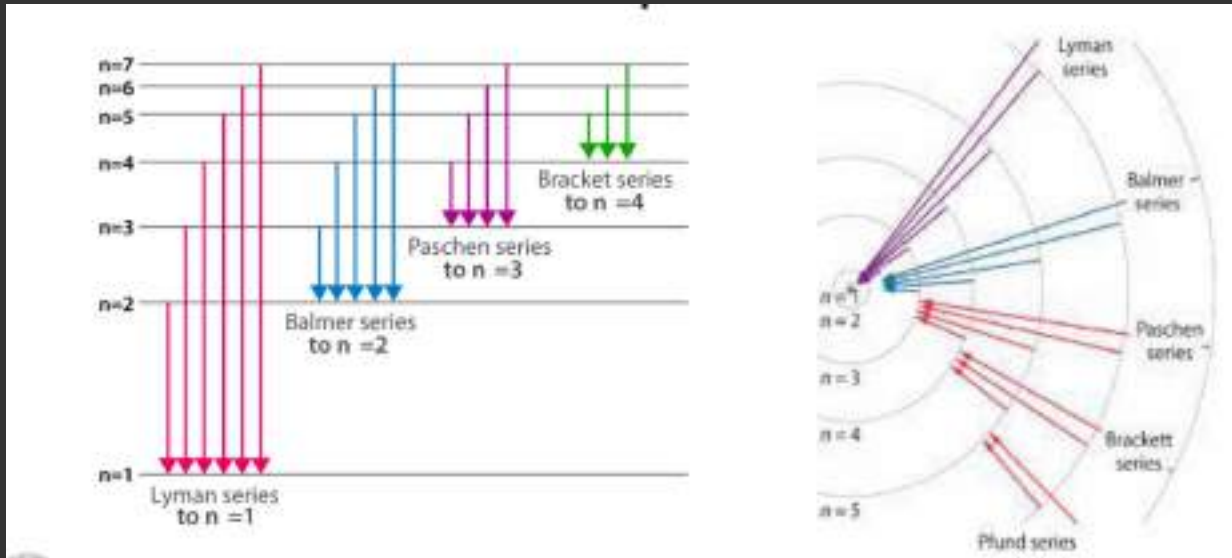
LA SERIE di BALMER È STATA LA PRIMA SERIE CHE È VISTA PERCHÉ NEL VISIBILE (SERIE di LYMAN ERA NELL'UV)

SERIE di PASCHEN
→ 3

$$\begin{aligned} n: 4 \rightarrow 3 : h\nu_{4 \rightarrow 3} &= E_{Ry} \left[-\frac{1}{16} + \frac{1}{9} \right] = \frac{7}{144} E_{Ry} = 0,66 \text{ eV} \\ \lambda_{4 \rightarrow 3} &\sim 2 \mu\text{m} \rightarrow \text{SONO IN IR} \end{aligned}$$

ATOMO DI IDROGENO - TRATTAZIONE ALLA SCHRÖDINGER

ABBIAMO GIÀ VISTO LE RIGHE DI EMISSIONE / ASSORBIMENTO (CHE SONO COMPLEMENTARI) DEGLI ATOMI



PER CARATTERIZZARE BENE IL COMPORTAMENTO DELL'ATOMO H DOBBIAMO TROVARE $\psi(x, y, z)$ E E E QUINDI DOBBIAMO RISOLVERE

$$\hat{H} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

VOGLIAMO TROVARE LE AUTOFUNZIONI CHE CI DANNO I VALORI DI ENERGIA

NON AVENDO DIPENDENZA DAGLI ANGOLI θ, φ CONVIENE PASSARE

$$x, y, z \mapsto r, \theta, \varphi$$

E ABBIAMO

$$\nabla^2 \mapsto \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

POSSIAMO RISCRIVERE $\hat{H}$ E AVENDO $V = V(r)$
 (MOLTO IMPORTANTE CHE SIA SOLO RADIALE PERCHÉ
 POSSO FATTORIZZARE LA FUNZIONE D'ONDA)
 SCRIVO

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

RISCRIVO

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \right\} R(r) Y(\theta, \varphi) -$$

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) Y(\theta, \varphi) = E R(r) Y(\theta, \varphi)$$

A RIGORE SAREBBE μ , MA CONSIDERO ATOMI
 IDROGENOIDI CON UN SOLO e^- E QUINDI PER
 CUI VALE $\mu \approx m$. SE DOVESSI SBAGLIARE SO
 CHE QUESTO POTREBBE ESSERE L'ERRORE
 (SE VEDI GLI APPUNTI DI HQI NEL PROBLEMA
 DEI 2 CORPI E POI NELL'ATOMO DI H COMPARA)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} Y \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) R - \frac{\hbar^2}{2mr^2} R \left[\dots \right] Y - R Y \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E R Y$$

MA IO CONOSCO GIÀ UN SET DI FUNZIONI CHE
 INTRODUCENDO 2 NUMERI QUANTICI ℓ, m_ℓ SONO TALI
 CHE $[\dots] Y(\theta, \varphi) = \dots Y(\theta, \varphi)$

SAPENDO $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \rightarrow$ PROPASSI AD OPERATORI
 $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}$

$$\text{E VALE } \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

RISCRIVO

$$-\frac{\hbar^2}{2m} Y(\theta, \varphi) \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] R(r) + \frac{1}{2mr^2} R(r) \hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) -$$

$$- R(r) Y(\theta, \varphi) \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E R(r) Y(\theta, \varphi)$$

MA CONOSCO GIÀ L'EQUAZIONE AGLI AUTOVALORI $\Rightarrow$
 $\hat{L}^2$ SE $Y(\theta, \varphi) =$ ARMONICHE SFERICHE

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y(\theta, \varphi)$$

DOVE $\hat{L}^2$ COMPARE IL NUMERO QUANTICO ℓ CHE QUANTIZZA

$$-\frac{\hbar^2}{2m} Y(\theta, \varphi) \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] R(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} R(r) \ell(\ell+1) Y(\theta, \varphi) -$$

$$- R(r) Y(\theta, \varphi) \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E R(r) Y(\theta, \varphi)$$

QUINDI ORA Y È SOLAMENTE Moltiplicativa

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] R(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} R(r) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) = E R(r)$$

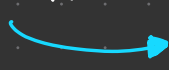
EQUAZIONE CHE SI PUÒ RISOLVERE E SI TROVA IL SET
DI SOLUZIONI:

$$R(r) = \text{POLINOMI DI LAGUERRE}$$

ANCHE IN QUESTO CASO SALTA FUORI UN NUMERO
QUANTICO CHE È IL NUMERO QUANTICO PRINCIPALE
 M MA COMPARENDO $\ell(\ell+1)$ NELL'EDO ALLORA HO
ANCHE DIPENDENZA DA ℓ

$$R(r) = R_{m\ell}(r)$$

DETERMINATO $R_{m\ell}$ ALLORA $\forall$ FUNZIONE $R_{m\ell}(r)$
È ASSOCIATO UN AUTOVALORE DI ENERGIA E
PER IL QUALE NON C'È RITIVO PER CUI NON DEBBA
DIPENDERE SIA DA M CHE DA ℓ , PERÒ
EFFETTIVAMENTE VEDO $E = E_M$ SENZA DIPENDENZA
DA ℓ ! A VOLTE CHIAMATA **DEGENERAZIONE ACCIDENTALE**

 LA CORREZIONE DI STRUTTURA FINA
(AGGIUNGO LO SPIN) LO FARÀ COMPARIRE!

NOTA È TALENTE IMPORTANTE AVERE $V = V(r)$ CHE POI NEGLI ATOMI MULTIELETTRONICI CERCHEREMO IN TUTTI I MODI DI AVERE UN $\hat{H}$ E IO POSSO FATTORIZZARE L'EQUAZIONE, SE KAI NON PUOSSI RIUSCIRE, ALLORA SAREBBE UN CASINO.

CONVIENE ANCORA FATTORIZZARE

$$R(r) = \frac{u(r)}{r}$$

così

$$\frac{\partial}{\partial r} R = \frac{u'(r)}{r} - \frac{u(r)}{r^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r^2} R &= \frac{u''}{r} - \frac{u'}{r^2} - \frac{u'}{r^2} + 2 \frac{u}{r^3} \\ &= \frac{u''}{r} - \frac{2u'}{r^2} + \frac{2u}{r^3} \end{aligned}$$

POSSO SOSTITUIRE

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{u''}{r} - 2 \frac{u'}{r^2} + 2 \frac{u}{r^3} + \frac{2}{r} \frac{u'}{r} - \frac{2}{r} \frac{u}{r^2} \right] + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} \frac{u}{r} - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \frac{u}{r} = \frac{u}{r} E$$

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \left[\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] u = E u$$

EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER RADIALE

PARTE CHE MI RICORDA UN TERMINE DI ENERGIA CINETICA

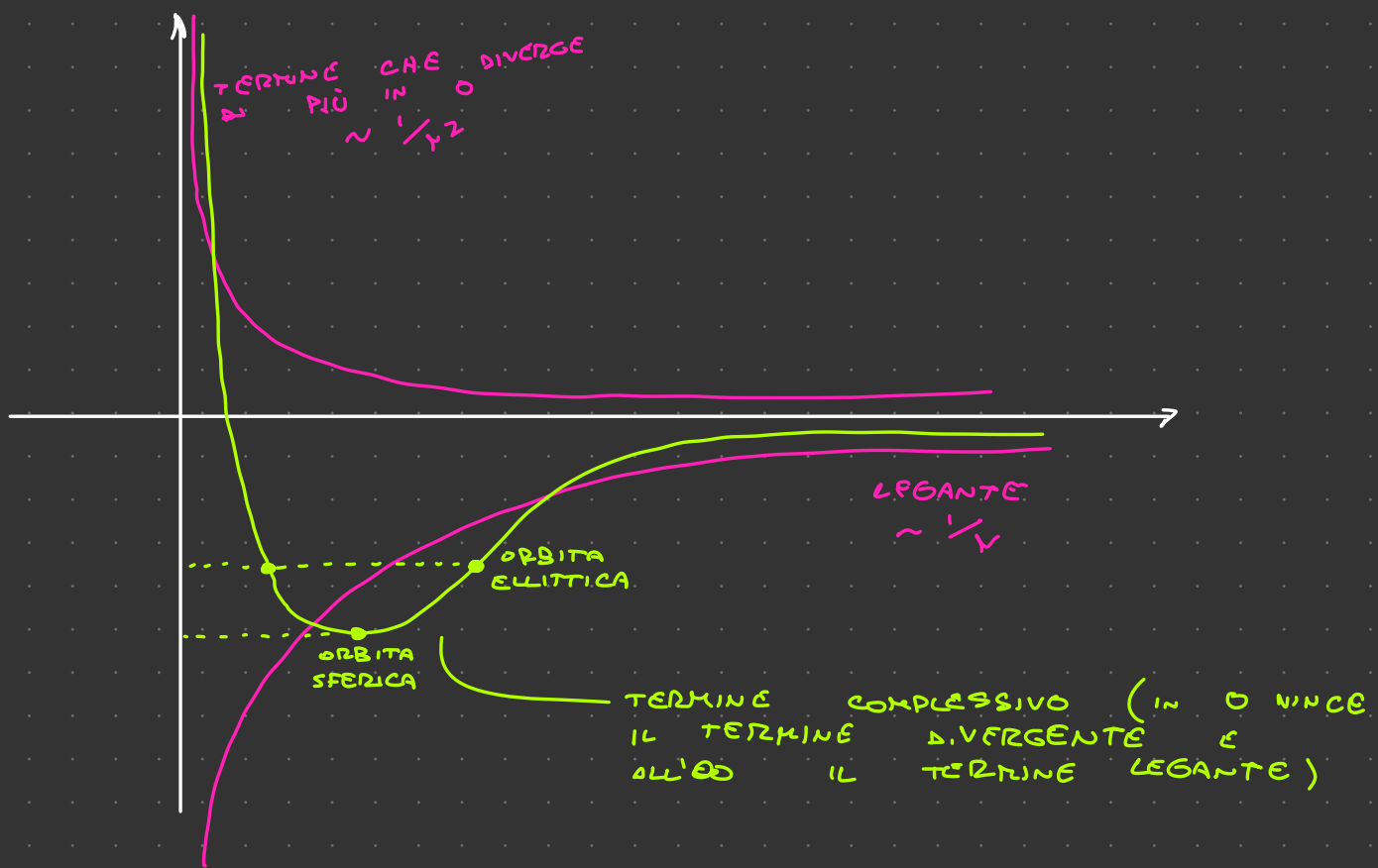
FATTORE QUINDI UN SOLO MOLTIPLICATIVO CONTRIBUTO POTENZIALE

TERMINE DISCONDUCEBILE AD L^2 (TERMINE CENTRIFUGO)

ATTRAZIONE ELETTROSTATICA (TERMINE CENTRIFUGO) (LEGANTE DI ATTRAZIONE ELETTROSTATICA)

(IN GIALLO COMMENTI DETTATI)

MA A QUESTO PUNTO POSSO DISEGNARE:



LE SOLUZIONI SONO ANCORA I POLINOMI DI LAGUERRE (FATTORIZZATI O KENO) CON AUTOVALORI

$$E_n = -E_{Ry} \frac{Z^2}{n^2}$$

NOTA IL MODELLO DI BOHR LO AVEVA PREDETTO ESATTAMENTE.

SO $\vec{L} = (L_x, L_y, L_z) \xrightarrow{\text{OPERATORI}} \hat{\vec{L}} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$

E HO VISTO

$$L^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y(\theta, \varphi)$$

E RICORDO

$$[L_i, L_j] \neq 0 \quad i \neq j$$

E

$$[L^2, L_z] = 0$$

QUINDI POSSO AMMETTERE BASE COMUNE DI AUTOVETTORI E DETERMINARE:

$$L_z Y_{\ell m_\ell} = \hbar m_\ell Y_{\ell m_\ell}$$

INTRODUCENDO UN NUOVO NUMERO QUANTICO m_ℓ

PER CUI VALE:

• n FISSATO

• $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ (*)

• ed $m_l = -l, \dots, +l$
 $\hookrightarrow 2l+1$ VALORI

NOTI: n = NUMERO QUANTICO PRINCIPALE

l = NUMERO QUANTICO ORBITALE

m_l = NUMERO QUANTICO MAGNETICO

DATI L_z, L^2 HO UNA CERTA INDETERMINAZIONE
SU L_x ED L_y (COMMUTATORI $\neq 0 \Rightarrow$ REL DI INDET)

n, l, m_l SONO UN SET DI NUMERI QUANTICI CHE
FISSANO LO STATO DI e^- NELL'ATOMO H, OSSIA
CHE FISSANO L'ORBITALE (E NON PIÙ L'ORBITA)
IN CUI SI TROVA. HO UNO SPETTRO DI
ORBITALI CHE SONO AUTOFUNZIONI DI E_n , SPETTRO
CHE FATTORIZZO:

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta,\varphi)$$

E CONSIDERO IL PROBLEMA RISOLTO.

DIAGRAMMA DI GROTRIAN

DA UNO SCHEMA GRAFICO CHE RAPPRESENTA COME SI DISPONGONO QUESTE $\psi(r, \theta, \varphi)$ IN UN PANORAMA ENERGETICO

DISEGNO GRAFICAMENTE GLI STATI CORRISPONDENTI A DIVERSI VALORI ENERGETICI,

OPERATIVAMENTE: FISSO UN NUMERO n E SEGUO LE REGOLE (*)

$$n = 1 \rightarrow l = 0 \rightarrow m_l = 0 \Rightarrow 1 \text{ STATO}$$

NOTA STORICAMENTE SI SONO CHIAMATI GLI ORBITALI NON CON LA LISTA n, l, m_l , MA FISSATO n

SI USA:

$l = 0$	$\rightarrow$	s
$l = 1$	$\rightarrow$	p
$l = 2$	$\rightarrow$	d
$l = 3$	$\rightarrow$	f

PRESO n SO A CHE LIVELLO MI TROVO $E_n = E_{Ry} \frac{Z^2}{n^2}$
CONTINUO A COSTRUIRE

$$n = 2 \rightarrow E_2 = \frac{E_{Ry}}{4} \rightarrow l = \{0, 1\} \rightarrow m_l = \{0, \pm 1\}$$

QUINDI HO GLI STATI n, l, m_l : $2, 0, 0$; $2, 1, 0$; $2, 1, 1$; $2, 1, -1$

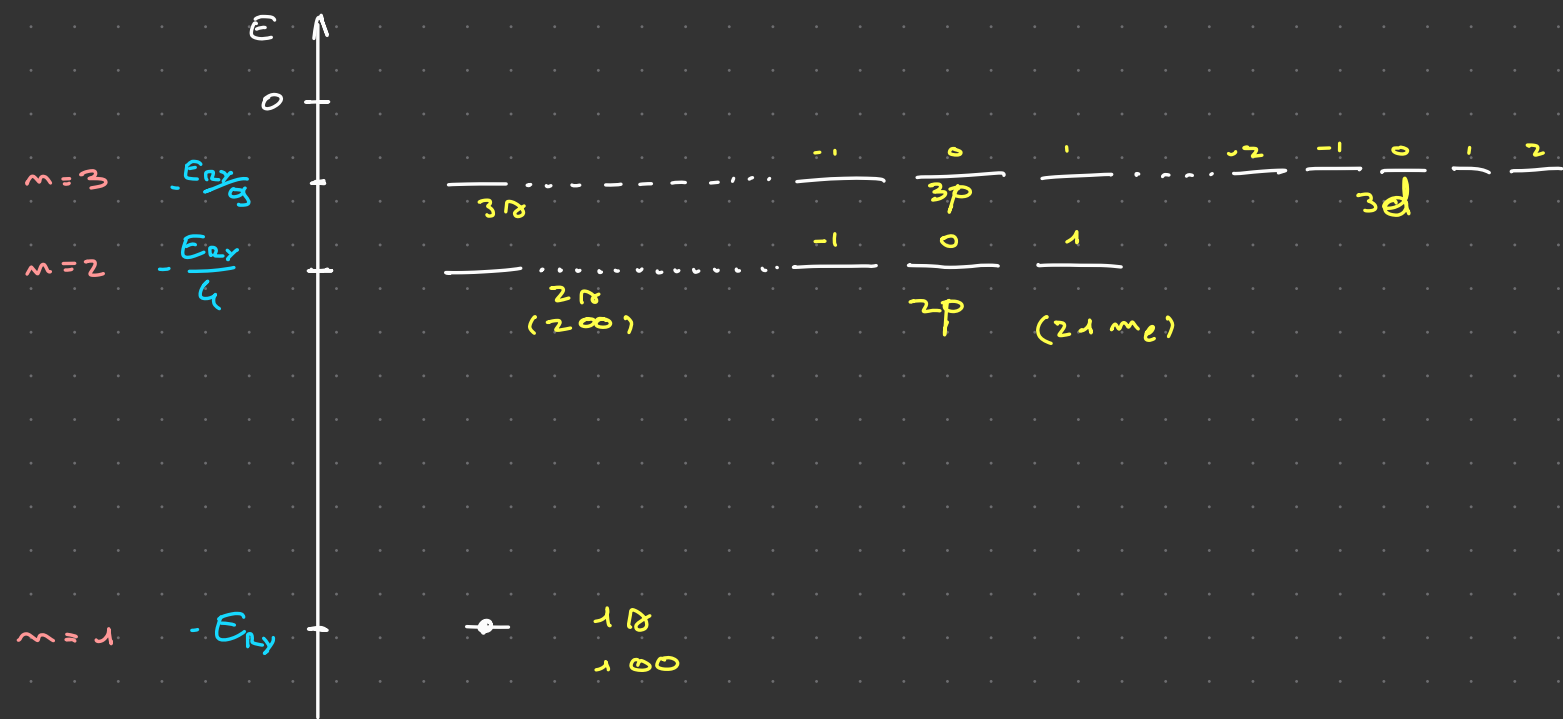
OSSIA 4 STATI QUANTISTICI (4 DIVERSE ψ_{n, l, m_l}) TUTTI ALLA STESSA ENERGIA

$\Rightarrow$
HO DEGENERAZIONE 4

CON $n = 3$ SUCCEDERE UGUALE MA CON DEGENERAZIONE 9.

NELLA PAGINA DOPO COSTRUISCO GRAFICAMENTE IL DIAGRAMMA DI GROTRIAN.

NOTA LA INDICO CHE C'È UN e^- IN UN ORBITALE
CON: 



CHIAMAMO SHELL: È L'INSIEME DI LIVELLI TRA DI LORO DEGENERI CHE CORRISPONDONO A STATI QUANTISTICI DIVERSI, MA TUTTI ALLO STESSO E_n

STORICAMENTE SI SONO DATI DEI NOMI ALLE VARIE SHELL ENERGETICHE:

$n=1$	K
$n=2$	L
$n=3$	M
$n=4$	N

IL DIAGRAMMA DI GROTRIAN CI PERMETTE CONTANDO LE LINEETTE DI SAPERE LA DEGENERAZIONE DI OGNI LIVELLO ENERGETICO; CON IL MODELLO DI BOHR NON RIUSCIVO A VEDERE LA DEGENERAZIONE

NOTA DEGENERAZIONE $g_n = n^2$

DA QUI FACCIO RIFERIMENTO ALLE SLIDE: "SdML - atomo di IDROGENO"

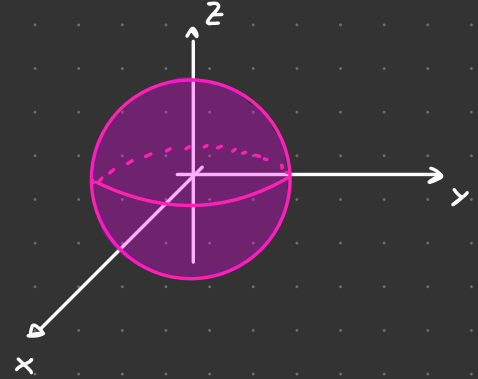
A QUESTO PUNTO POSSIAMO GUARDARE UN PO' LE ARMONICHE SFERICHE. NON HANNO LA DIPENDENZA RADIALE, CHE FINISCE TUTTA NEI POLINOMI DI LAGUERRE. LE ESPRESSIONI DI $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ SONO TABELLATE E GIÀ NORMALIZZATE.

NOTA CHE $Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ È UNA COSTANTE E CI RAPPRESENTA UNO STATO CON COMPLETA SIMMETRIA SFERICA.

IL PROBLEMA È CHE $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$ SONO GENERICAMENTE FUNZIONI A VALORI COMPLESSI, QUINDI DIFFICILMENTE VISUALIZZABILI.

NB QUANDO DISEGNO $Y_{\ell m_\ell}$ LA SUA RAPPRESENTAZIONE NON HA SIGNIFICATO RADIALE.

QUELLA BANALE $Y_0(\theta, \varphi)$ RIESCO A DISEGNARLA FACILMENTE.



LA SOLUZIONE PER DISEGNARE LE ALTRE È QUELLA DI FARE COMBINAZIONI LINEARI DI DIVERSE Y CON STESSO VALORE DI ℓ PER OTTENERE FUNZIONI A VALORI REALI, CHE SO DISEGNARE.

OTTENGO DELLE FUNZIONI EQUIVALENTI A $Y_{\ell m_\ell}$ ANCORA ORTOGONALI TRA LORO, MA CHE OBBLIGATORIAMENTE MI PORTANO A RAGIONARE NON PIÙ IN TERMINI DI m_ℓ MA SONO AUTOFUNZIONI DI L^2 E CONSIDERO L'AUTOVALORE $|m_\ell|$

$$\text{ES } \ell = 1 \quad Y_{1 m_\ell} \rightarrow p_x, p_y, p_z$$

$\swarrow \quad \searrow$
 $m_\ell = \pm 1 \quad \quad \quad m_\ell = 0$

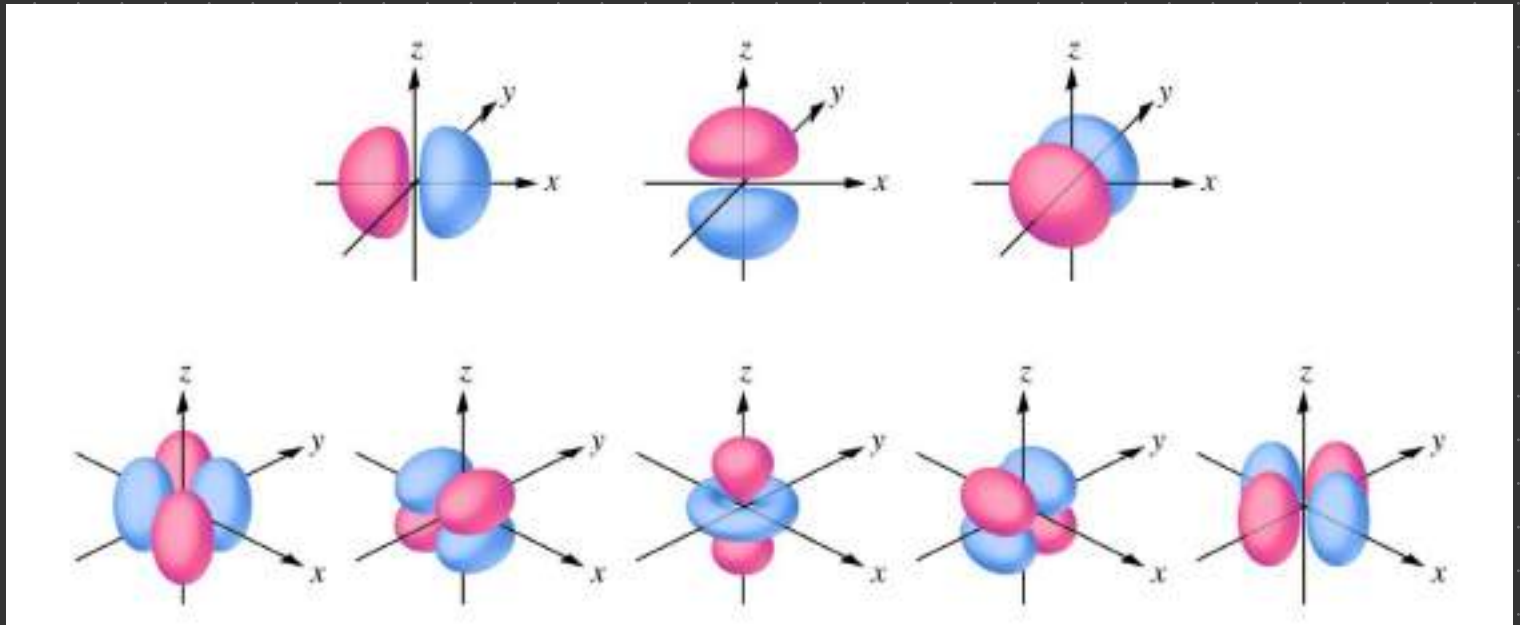
$$\ell = 2 \quad Y_{2 m_\ell} \rightarrow d_i$$

ANCHE QUESTE FUNZIONI SONO TABELLATE. FACENDO COSÌ SONO RIUSCITO AD AVERE

$$\psi \in \mathbb{C} \rightarrow \psi \in \mathbb{R}$$

CHE PUÒ AVERE VALORI POSITIVI O NEGATIVI. LA DIFFERENZA DI SEGNO È RILEVANTE SE GUARDO L'AMPIEZZA, MA NON MI INTERESSA SE GUARDO IL MODULO QUADRO $|\psi|^2$ (CHE HA IL SIGNIFICATO FISICO). QUESTA DIFFERENZA DI SEGNO MI DICE CHE C'È UNA PARITÀ (CODIFICO CON DEI COLORI IL SEGNO $\pm$)

RAPPRESENTAZIONE GRAFICA :



POSSIAMO PARLARE DELLE FUNZIONI RADIALI, CHE FISSATA UNA DIREZIONE ANGOLARE, OSSIA, FISSATO θ E φ , VARIANDO r TRA 0 ED ∞ CI DANNO LA PROBABILITÀ DI TROVARE L'ELETTRONE (AVRÒ DEI MASSIMI E DEI MINIMI).

SONO FUNZIONI ARBITRARIAMENTE "COMPLESSE" E SONO TUTTE CARATTERIZZATE DA UN ESPONENZIALE DECRESCENTE $\exp(-r/a_0)$, QUINDI, È OVVIO CHE DOPO UN CERTO r LA PROBABILITÀ DI TROVARE UN e^- DIVENTA TRASCURABILE (A CAVALLO DI a_0 , OVVERO, PIÙ È GRANDE n E PIÙ VEDRÒ DIFFUSI NELLO SPAZIO GLI ORBITALI).

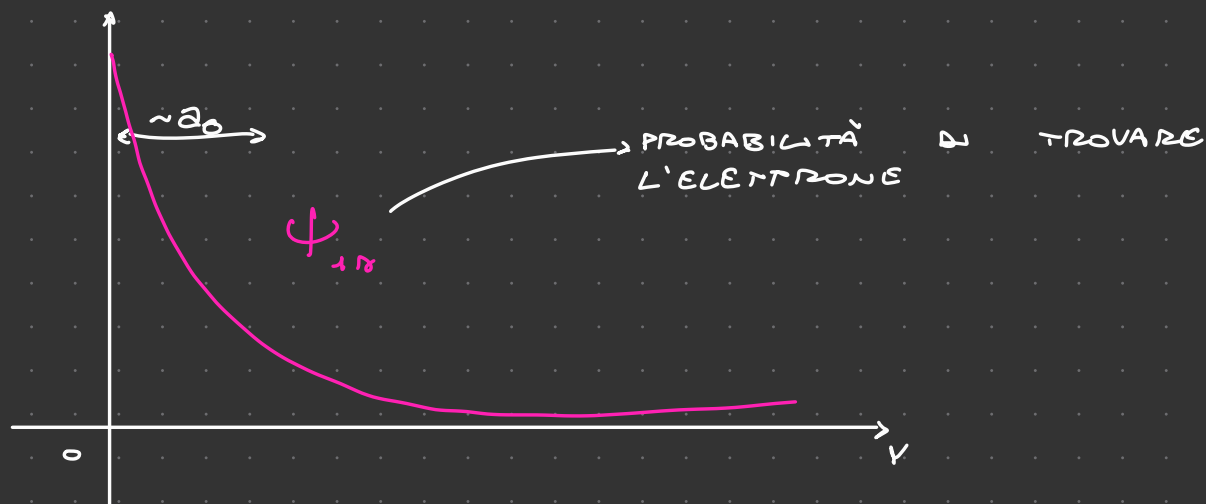
ANCHE LE FUNZIONI RADIALI SONO TABELLATE E POSSONO ESSERE GRAFICATE (SOTTO NE FACCO UNA)

PRENDIAMO

$$\psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = \underbrace{R_{1s}(r)}_{2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}} \underbrace{Y_{00}(\theta, \varphi)}_{1/\sqrt{4\pi}}$$

$$= 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

CHE POSSO GRAFICARE



MA ψ_{1s} HA UN MAX, OSSIA, HO LA MASSIMA
PROBABILITÀ DI TROVARE e^- IN $r=0$ ∇

NON POSSIBILE PERCHÉ e^- SAREBBE NEL NUCLEO!

MA TROVO QUESTO ASSURDO PERCHÉ SONO STATO
UN PÒ APPROSSIMATIVO.
DEVO SCRIVERE MEGLIO

$$dP_{1s}(\vec{r}) = |R_{1s}(r) Y_{00}(\theta, \phi)|^2 dx dy dz$$

$$= 4 \frac{1}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \frac{1}{4\pi} r^2 dr d\cos\theta d\phi$$

PERÒ QUANDO MI CHIEDO QUALE SIA LA
PROBABILITÀ DI TROVARE L' e^- AD UNA CERTA
DISTANZA RADIALE, NON INTERESSANDOMI DEGLI
ANGOLI θ, ϕ CHE HO, STO IMPLICITAMENTE
INTEGRANDO SULL'ANGOLO SOLIDO, QUINDI LA
VERA PROBABILITÀ DA CONSIDERARE È:

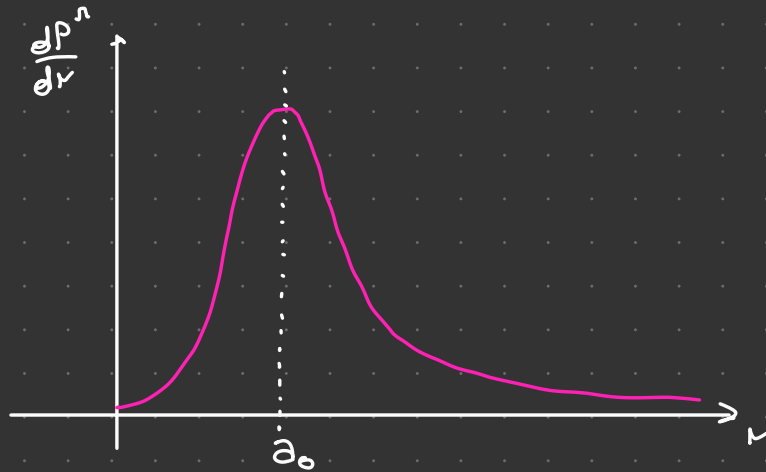
$$dP^{(2)}_{1s}(r) = \int_{\Sigma} dP_{1s}(\vec{r}) = 4 \frac{1}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \frac{1}{4\pi} r^2 dr \underbrace{\int_{\Sigma} d\cos\theta d\phi}_{4\pi}$$

$$= 4 \frac{1}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} r^2 dr$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dP^{(2)}_{1s}(r)}{dr} = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}}$$

$$\boxed{Z=1}$$

CHE È LA FUNZIONE CHE DA LA PROBABILITÀ
 DI TROVARE L'E AD UNA CERTA DISTANZA DAL
 NUCLEO



PRIMA TRASCURAVAMO
 L'ANGOLO SOLIDO E
 CERCAVAMO LA PROBABILITÀ
 DI TROVARE E' AD
 UNA CERTA DISTANZA
 CON UN CERTO ANGOLO
 θ, φ

CERCHIAMO IL MASSIMO:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{dP_{10}}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left[\frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \right] = \frac{4}{a_0^3} \left[2r e^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{2}{a_0} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \right]$$

$$= \frac{8r}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left[1 - \frac{1}{a_0} r \right] = 0$$

ESPRESSIONE CHE È NULLA IN $r=0$, MA NON
 È UN MASSIMO, NESSUNO QUANDO $r \rightarrow +\infty$.
 L'ALTRO PUNTO IN CUI SI ANNULLA

$$1 - \frac{1}{a_0} r = 0 \Rightarrow \frac{1}{a_0} r = 1 \Rightarrow \boxed{r = a_0}$$

QUINDI È VERO CHE BOHR $\rightarrow$ SCHRÖDINGER
 IMPLICA ORBITA $\rightarrow$ ORBITALE, MA RIMANE UN
 SIGNIFICATO DEL RAGGIO PIÙ PROBABILE.



POSSO CALCOLARE

$$\langle r \rangle_{1s} = \int r dP_{1s}^2(r) = \int_0^{\infty} r \frac{dP_{1s}^2(r)}{dr} dr$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{4}{a_0^3} r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \quad x = \frac{2r}{a_0} \quad dr = \frac{a_0}{2} dx$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \left(\frac{a_0}{2}\right)^3 \int_0^{\infty} x^3 e^{-x} \left(\frac{a_0}{2}\right) dx = \frac{4}{a_0^3} \frac{a_0^4}{16} \underbrace{\int_0^{\infty} x^3 e^{-x} dx}_{3!}$$

$$= \frac{a_0}{4} 3! = \frac{a_0}{4} 6 = \frac{3}{2} a_0$$

QUINDI IL RAGGIO MEDIO DELL'ORBITALE È $> a_0$
EVIDENZA LA NON SIMMETRIA DELLA CURVA.

SE FACESSI

$$\int dP_{1s}^2(r) = \int_0^{+\infty} \frac{dP_{1s}^2}{dr} dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{+\infty} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \quad x = \frac{2r}{a_0}$$

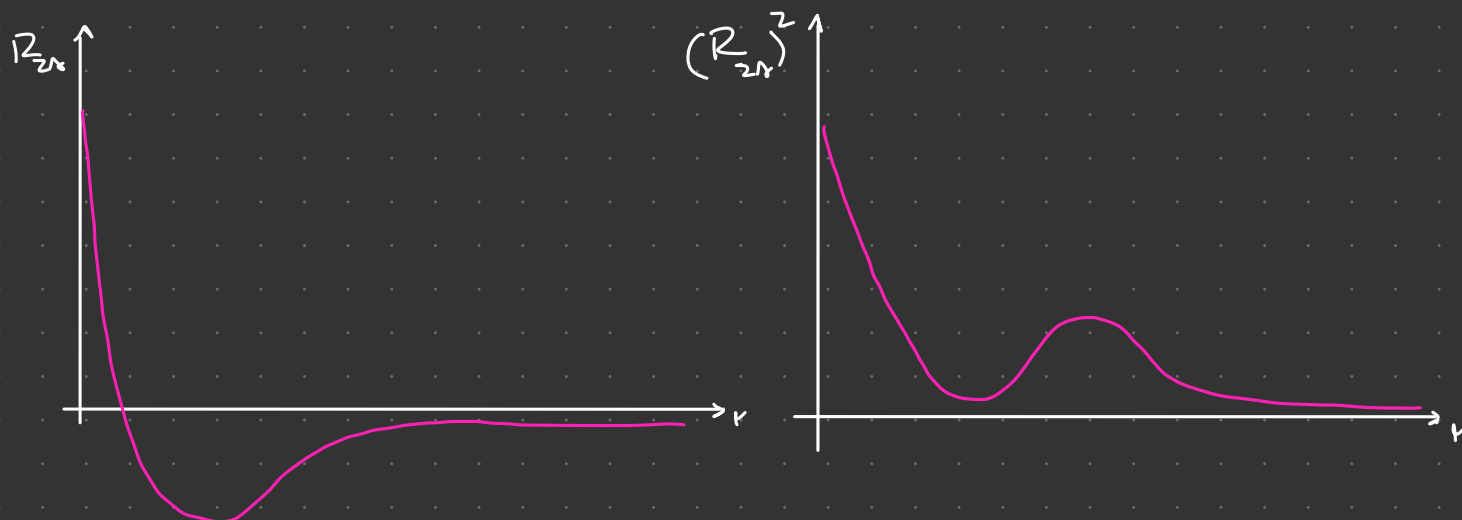
$$= \frac{4}{a_0^3} \left(\frac{a_0}{2}\right)^3 \int_0^{+\infty} x^2 e^{-x} dx = \frac{4}{a_0^3} \frac{a_0^3}{8} 2! = 1$$

OVERO VALE LA NORMALIZZAZIONE.

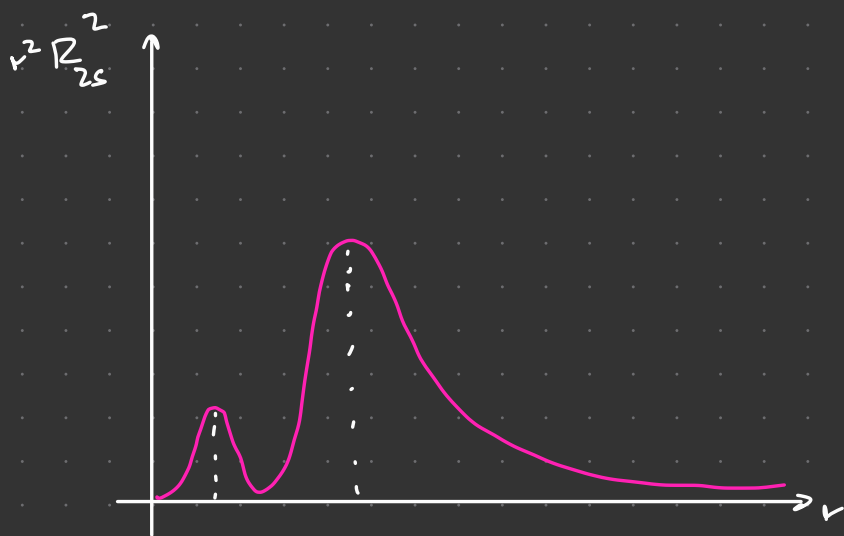
ORA PROVIAMO A VEDERE ALTRI ORBITALI

$$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

LA DISEGNO CON ANCHE $(R_{2,0})^2$



METTO LA MISURA RADIALE



ESSENDO NELL'ORBITALE $s \Rightarrow l=0 \Rightarrow m=0 \Rightarrow Y_s(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
E LA FUNZIONE D'ONDA SARÀ

$$\begin{aligned}\psi_{20}(\vec{r}) &= R_{20}(r) Y_0(\theta, \varphi) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{zr}{a_0}\right) e^{-\frac{zr}{2a_0}}\end{aligned}$$

CALCOLO

$$dP_{20}(\vec{r}) = |\psi_{20}|^2 \underbrace{d\Omega}_{d\cos\theta d\varphi} r^2 dr$$

INTEGRANDO IN $d\Omega$ (MOLTIPLICO PER 4π)

$$dP_{20}^s(r) = 4\pi \frac{1}{4\pi} \frac{1}{8} \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \left(2 - \frac{zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{zr}{a_0}} r^2 dr$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dP_{20}^s(r)}{dr} = \frac{1}{8} \left(\frac{z}{a_0}\right)^3 \left(2 - \frac{zr}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{zr}{a_0}} r^2}$$

CHE COME PRIMA MI RAPPRESENTA LA PROBABILITÀ DI TROVARE e^- IN UN CERTO RANGE DI r (TRA r E $r+dr$) INDIPENDENTEMENTE DAGLI ANGOLI.

NOTA $\frac{dP_{20}^s}{dr} \propto R_{20}^2 r^2$, QUINDI HA L'ANDAMENTO (MENO UNA COSTANTE) $\hookrightarrow r^2 R_{20}^2 \rightarrow$ IL 3° GRAFICO

QUINDI HO DUE MASSIMI DI PROBABILITÀ CHE
CALCOLANDO DOVE SONO TROVARE I

$$r_1 = 0.6 \text{ \AA} \quad r_2 = 2.8 \text{ \AA} \quad (Z=1)$$

CALCOLO IL VALORE MEDIO DI r

$$\langle r \rangle_{2s} = \int_0^\infty r \left(\frac{dP_{2s}}{dr} \right) dr = \frac{1}{8} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right)^2 r^3 e^{-\frac{Zr}{a_0}} dr$$

$$x = \frac{Zr}{a_0} \quad dr = \frac{a_0}{Z} dx$$

$$= \frac{1}{8} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty (2-x)^2 \left(\frac{a_0}{Z} \right)^3 x^3 e^{-x} \frac{a_0}{Z} dx$$

$$= \frac{1}{8} \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{a_0^4}{Z^4} \int_0^\infty (2-x)^2 x^3 e^{-x} dx$$

$$= \frac{a_0}{8Z} \int_0^\infty (2-x)^2 x^3 e^{-x} dx$$

$$= \frac{a_0}{8Z} \int_0^\infty (x^2 - 4x + 4) x^3 e^{-x} dx$$

$$= \frac{a_0}{8Z} \int_0^\infty (x^5 - 4x^4 + 4x^3) e^{-x} dx$$

RICORDA $\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$

$$= \frac{a_0}{8Z} (5! - 4 \cdot 4! + 4 \cdot 3!)$$

$$= \frac{a_0}{8Z} (120 - 96 + 24) = \frac{a_0}{8Z} (48) = \frac{6a_0}{Z}$$

SE PENSO CHE PER 4_{1s} AVEVO UN SOLO MASSIMO
PER $r^2 R_{1s}^2$  E POTEVO IMMAGINARLA COME
UNA SFERA (RICORDA CHE NON CI INTERESSANO
0 E φ) CON LA SUPERFICIE CHE BATTE SUL MASSIMO
E POI UN PO' SFUMATA, MA ALLORA PER
 4_{2s} È COME SE AVESSI 2 SFERE CONCENTRICHE
(SEMPRE UN PO' SFUMATE) VISTO CHE HO $r^2 R_{2s}^2$

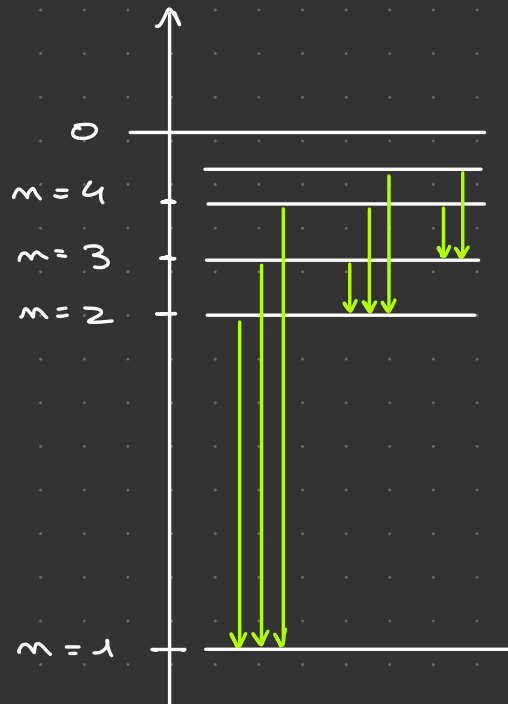

TRANSIZIONI OTTICHE (ATOMO D H)

AVEVAMO
PREVEDERE
AVEVAMO

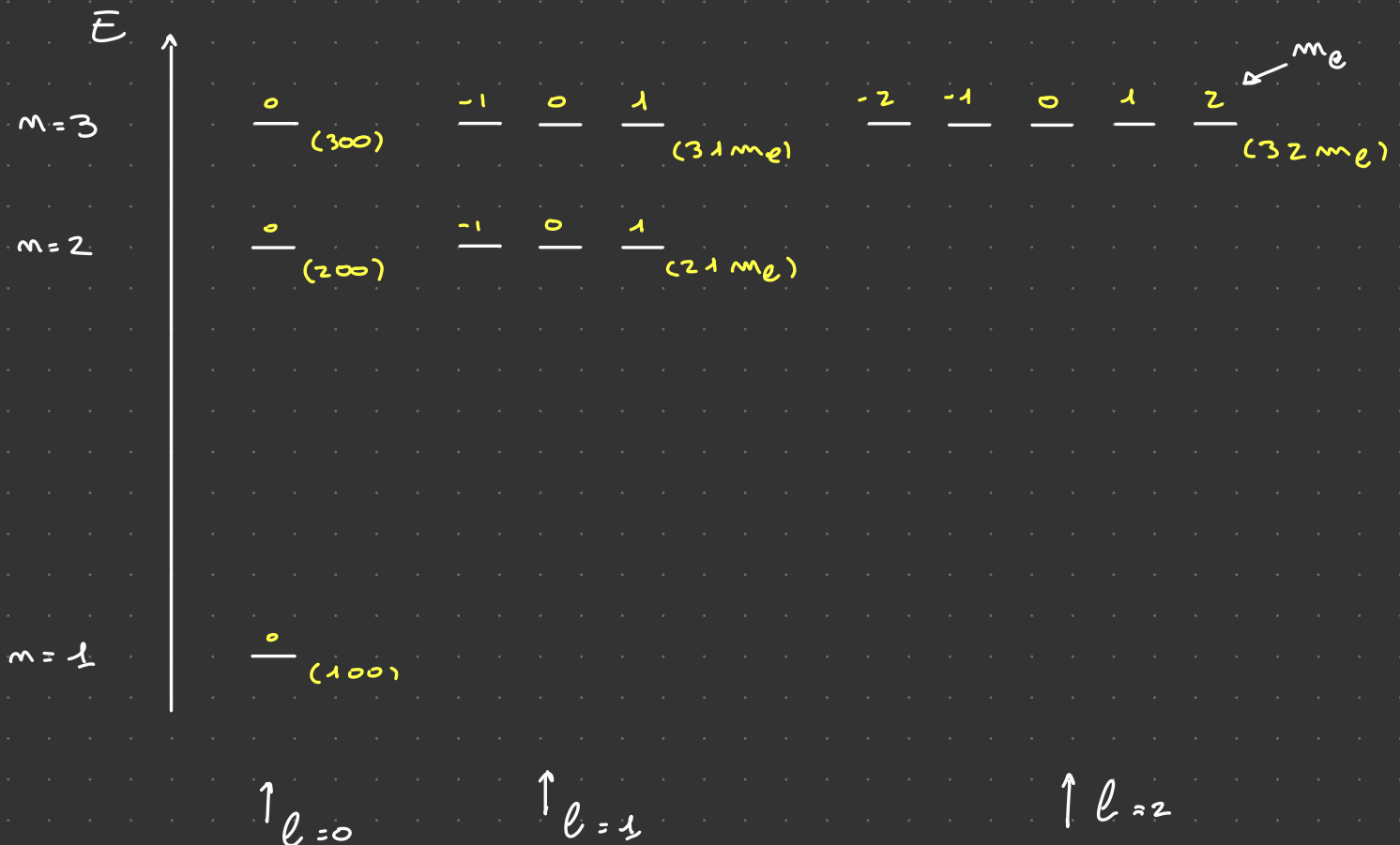
VISTO
LE

CHE GIÀ
TRANSIZIONI

CON BOHR RIUSCIVAMO A
ENERGETICHE.



QUESTO DIAGRAMMA LO ABBIAMMO ABBICCHIATO CON IL
DIAGRAMMA DI GROTRIAN CHE NON CONSIDERA
SOLTANTO IL NUMERO QUANTICO n (COME BOHR
FACEVA), MA ANCHE l ED m_l . INDICO (n, l, m_l)



NEL MODELLO DI BOHR LE TRANSIZIONI OTTICHE SONO PENSATE COME TRANSIZIONI CHE DEVONO PRESERVARE L'ENERGIA DEL SISTEMA

$$\Delta E = h\nu$$

MA NELLA TRATTAZIONE DI SCHRÖDINGER SALTANO FUORI ANCHE l ED m_l .

POSSIAMO RIPENSARE ALLE TRANSIZIONI OTTICHE IN TERMINI QUANTISTICI IMPOSTANDO L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER DIPENDENTE DAL TEMPO (NON LA FACCIAMO NEL CORSO) ED È UNA TRATTAZIONE DA CUI DERIVANO DELLE REGOLE DI SELEZIONE. LA TRATTAZIONE FA SALTARE FUORI TERMINI DI MULTIPOLO CHE CI PERMETTONO DI DESCRIVERE LA PROBABILITÀ CHE AVVENGA UNA CERTA TRANSIZIONE. IL TERMINE PIÙ RILEVANTE È IL TERMINE DI DIPOLO



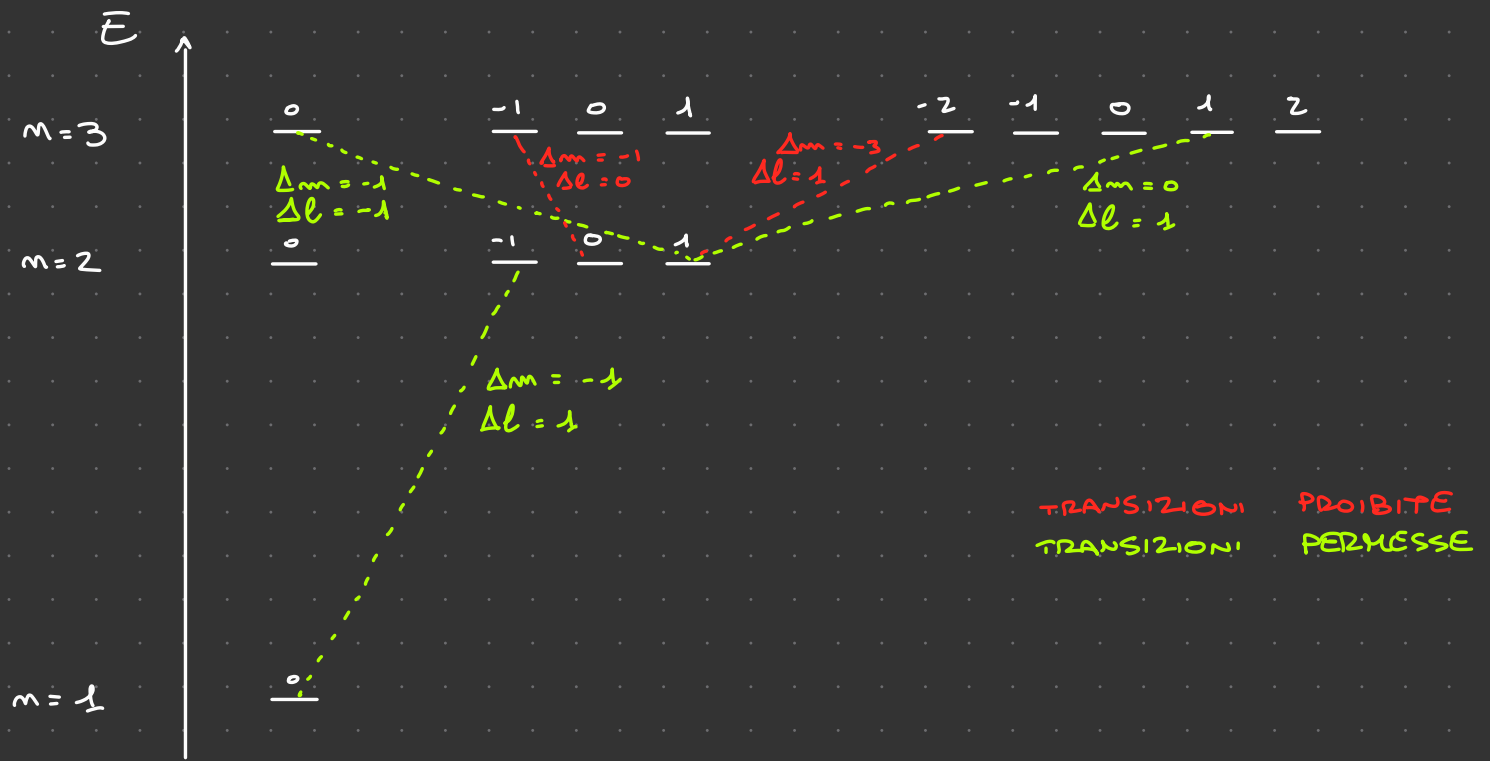
SI PARLA DI **APPROSSIMAZIONE DI DIPOLO** DA CUI EMERGONO SPECIFICHE REGOLE DI SELEZIONE CHE DEVONO VALERE QUANDO SALTO DA UN LIVELLO ENERGETICO AD UN ALTRO:

$$\Delta l = \pm 1$$

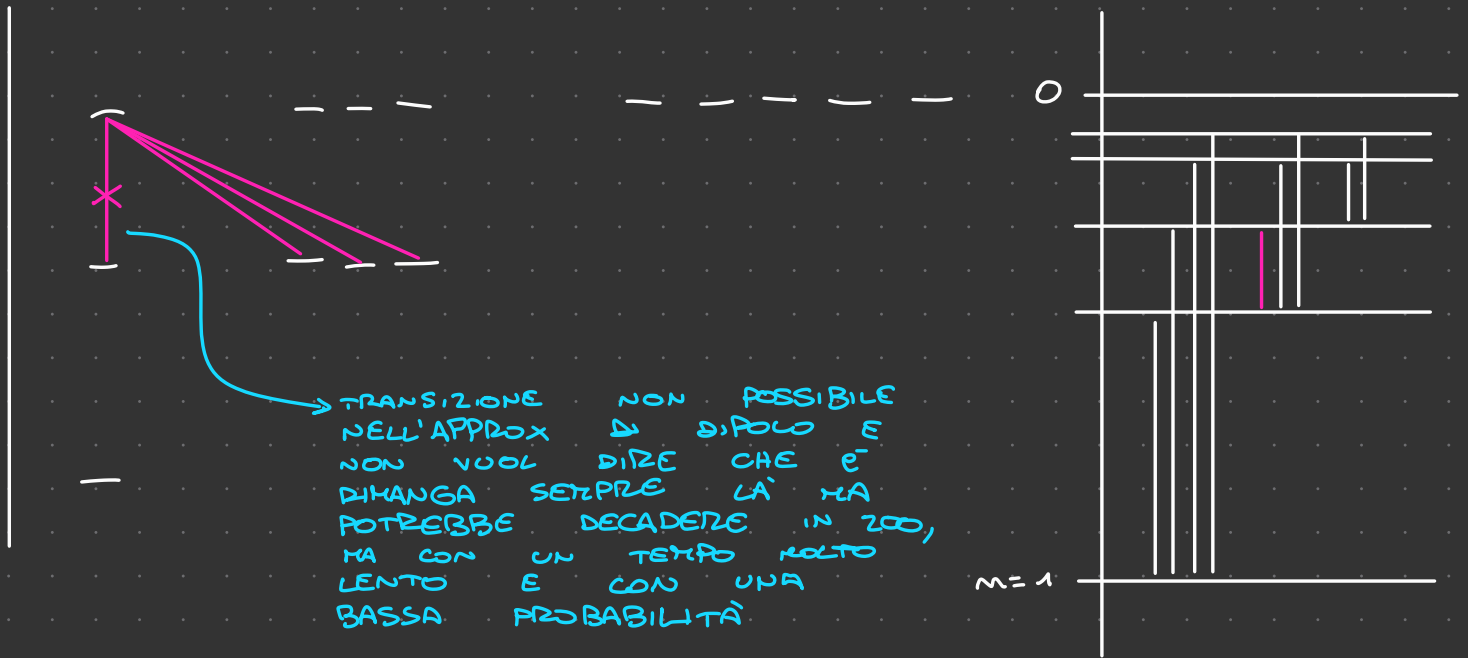
$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

NOTA TRANSIZIONI CHE NON RISPETTANO LE REGOLE SOPRA, IN APPROX DI DIPOLO, HANNO UNA PROBABILITÀ NULLA DI AVVENIRE. Non significa che sono IMPOSSIBILI, POICHÉ SE COMINCIO A CONSIDERARE TERMINI SUCCESSIVI (QUADRUPOLO ETC.) RISULTA CHE HANNO UNA CERTA PROBABILITÀ DI AVVENIRE (SEPPUR PICCOLA).

PER BOHR TUTTE LE TRANSIZIONI SONO POSSIBILI; IL DIAGRAMMA DI GROTRIAN TIENE CONTO DI QUESTE REGOLE.



POSSIAMO VEDERE UN PARALLELISMO DELLE TRANSIZIONI

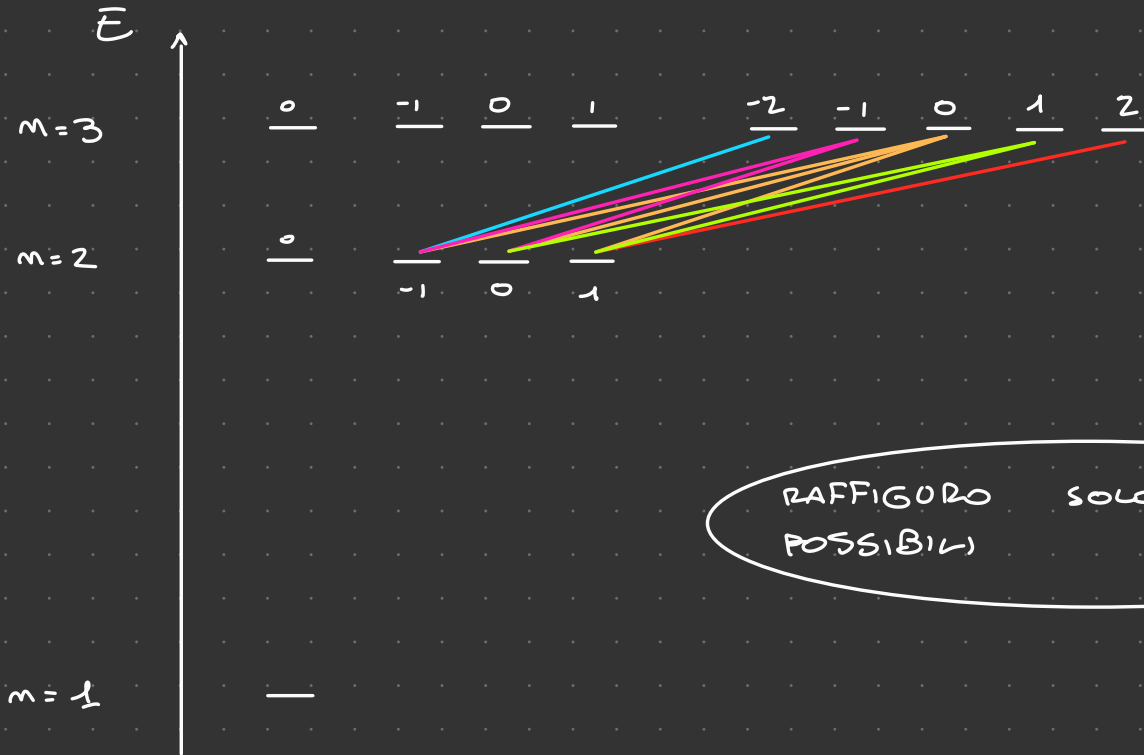


QUANDO NEL MODELLO DI BOHR VEDO LA RIGA SPETTRALE FUCSIA, IN REALTA' NE VEDO 3 INSIEME (NELL'APPROX DI DIPOLO) CHE MI DANNO UN'UNICA RIGA SPETTRALE, POICHE' CORRISPONDONO ALL'EMISSIONE DI 3 FOTONI CHE SONO ALLA STESSA ENERGIA, QUINDI, SONO TRE TRANSIZIONI DEGENERI IN ENERGIA.

VEDIAMO ANCORA UN ESEMPIO.

VOGLIO TRANSIRE DA $3d$ A $2p$

APPARENTEMENTE HO 15 TRANSIZIONI POSSIBILI E TUTTE DEGENERI, MA ATTENZIONE PERCHÈ NON TUTTE SONO POSSIBILI IN APPROSSIMAZIONE DI DIPOLLO



RAFFIGURO SOLO QUELLE POSSIBILI

QUINDI DELLE 15 TRANSIZIONI CHE AVREI POTUTO AVERE DA $3d \rightarrow 2p$ NE HO POSSIBILI SOLO 6 IN APPROX DI DIPOLLO. LE 6 TRANSIZIONI NON CONSENTITE SONO COMUNQUE POSSIBILI, MA LA LORO PROBABILITÀ È FORTEMENTE DEPRESSA.

IL DIAGRAMMA APPENA SOPRA RI DA L'IDEA CHE RICHE DIVERSE NON HANNO LA STESSA INTENSITÀ. HO INTENSITÀ MAGGIORE DOVE HO MAGGIORE MOLTEPLICITÀ.

EFFETTO ZEEMAN

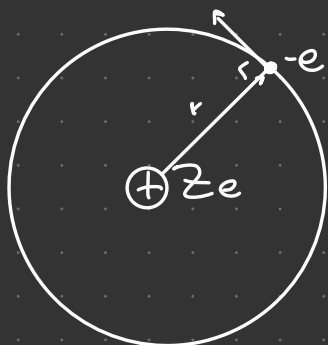
RI MUOVE LA DEGENERAZIONE DEI LIVELLI CON m_l UGUALE.

APPLICHIAMO $\vec{B} \neq \vec{0}$ LA CUI INTERAZIONE CON $\vec{\mu}$ (MOMENTO MAGNETICO DELL'ATOMO) DA UN'ENERGIA DI ACCOPPIAMENTO E

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

CHE MODIFICA COME AVVENGONO I SALTI ENERGETICI.

FACCIAMO UNA TRATTAZIONE CLASSICA PER CALCOLARE $\vec{\mu}$
 e^- RUOTA ATTORNO AL NUCLEO SU UNA CERTA ORBITA.



= SPIRA PERCORSA DA CORRENTE

$$\downarrow$$
$$i = \frac{-e}{T} = \frac{-e}{\frac{2\pi r}{v}} = \frac{-ev}{2\pi r}$$

UNA SPIRA CON i GENERA MOMENTO MAGNETICO

$$\mu = iA = \frac{-ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{e}{2} r v$$

AREA SOTTESA
DALLA SPIRA

RICORDO: $L = |\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = rp = mrv$

SONO $\perp$ IN
ORbite CIRCOLARI

$$\Rightarrow \boxed{\mu = -\frac{e}{2m} L}$$

CHE VALE ANCHE VETTORIALE

$$\boxed{\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{L}}$$

A SECONDA DI COME $\vec{H}$ SI ORIENTA RISPETTO $\vec{B}$
ABBIAMO UNA DIVERSA ENERGIA DI ACCOPPIAMENTO

SUPPONGO $\vec{B} = B \hat{z}$

$$E = -\vec{H} \cdot \vec{B} = -H_z B \quad \text{con} \quad H_z = -\frac{e}{2m} L_z$$

PER CUI

$$E = \frac{e}{2m} B L_z$$

ORA ABBANDONIAMO LA TRATTAZIONE CLASSICA E
INTRODUCIAMO LA QUANTIZZAZIONE DI L_z : $L_z = \hbar m_l$

$$E = \frac{e}{2m} B \hbar m_l$$

CHIAMO $E = \Delta E_z$ → ZEEMAN

$$\Delta E_z = \frac{e\hbar}{2m} B m_l$$

POTREI CHIAMARE

$$\frac{e\hbar}{2m} = \mu_B$$

MAGNETONE DI BOHR

CHE RAPPRESENTA UN QUANTO DI DIPLO MAGNETICO,
CHE MOLTIPLICATO PER m_l HA I VALORI
POSSIBILI DEL MOMENTO MAGNETICO DELL'ATOMO.

FACCIO UNA VERIFICA DIMENSIONALE:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

DEVO VERIFICARE

$$[\mu_B] = J T^{-1}$$

$$[\mu_B] = \frac{C J s}{Kg} = \frac{C Kg m^2 s^{-2} s}{Kg} = C m^2 s^{-1}$$

MA RICORDO LA FORZA DI LORENTZ

$$\vec{F} = q \vec{v} \times \vec{B} \rightarrow N = C m \hbar^{-1} T$$

MOLTIPLICO PER UNA LUNGHEZZA

$$m N = C m^2 \hbar^{-1} T \Rightarrow \vec{J} = C m^2 \hbar^{-1} T$$

$$\Rightarrow \frac{\vec{J}}{C} = m^2 \hbar^{-1} T \Rightarrow V = m^2 \hbar^{-1} T$$

$$\Rightarrow T = V m^{-2} \hbar \Rightarrow T^{-1} = V^{-1} m^2 \hbar \Rightarrow T^{-1} V = m^2 \hbar^{-1}$$

QUINDI

$$[\mu_B] = C T^{-1} V = C T^{-1} \vec{J} C^{-1} = \vec{J} T^{-1}$$

■

POSSO INDICARE IN MODO ANALOGO $[\mu_B] = e V T^{-1}$

POSSO ANCHE CALCOLARLO NUMERICAMENTE

$$\mu_B = \frac{e \hbar c}{4 \pi m c^2}$$

PER e^- : $m c^2 = 0,511 \text{ eV}$

$\hbar c = 1240 \text{ eV nm}$

$$= \frac{\hbar c \cdot c}{4 \pi m c^2} \cdot e$$

MI ASPETTO
 $V T^{-1}$

$$= \frac{1240 \cdot 10^{-9} \text{ eV nm} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{4 \pi \cdot 0,5 \cdot 10^6 \text{ eV}} e$$

$$= \frac{1,240 \cdot 10^{-6} \text{ eV nm} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{2 \cdot 0,5 \cdot 10^6 \text{ eV}} e$$

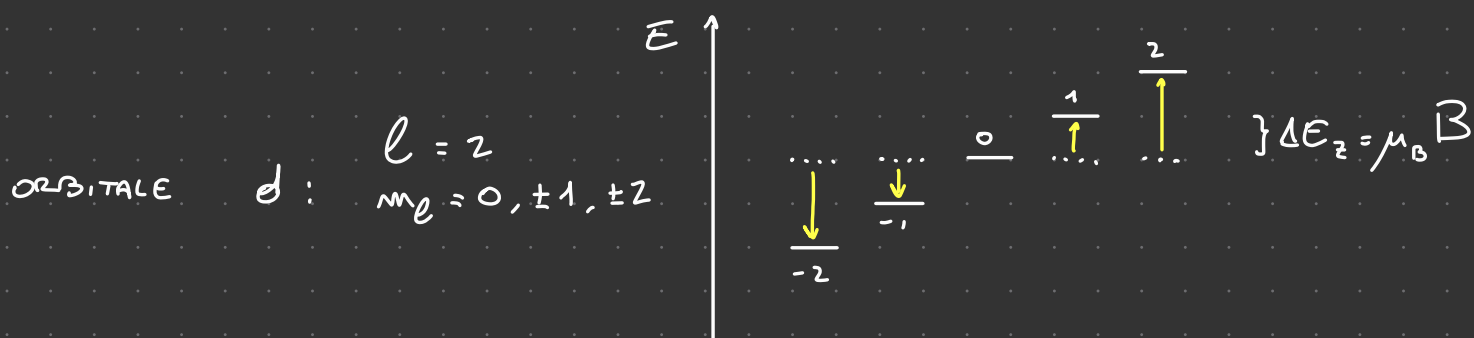
$$[\dots] = m^2 \hbar^{-1} = \frac{V}{T}$$

VEDI SOPRA

$$\sim e \cdot 0,6 \cdot 10^{-4} V T^{-1}$$

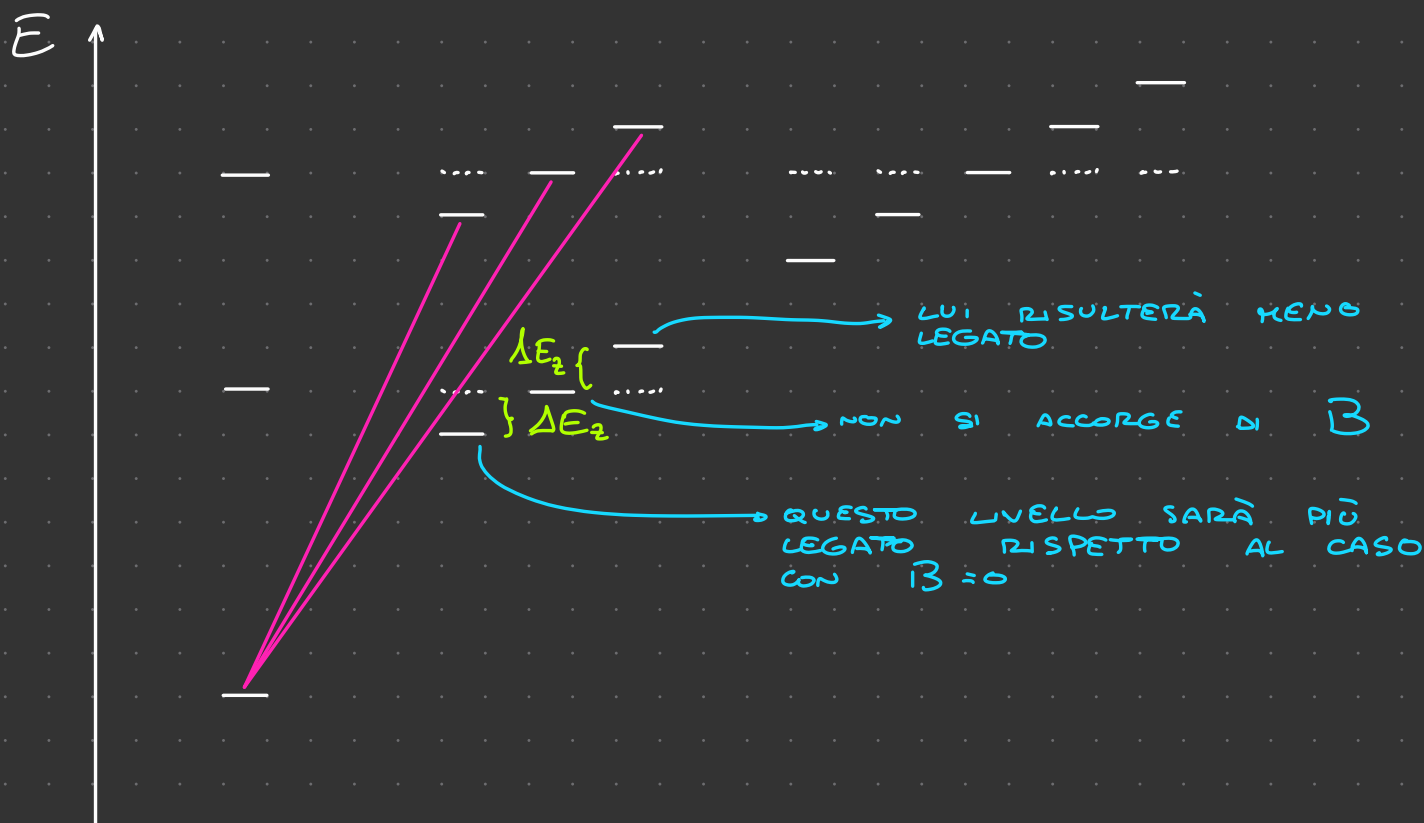
$$= 6 \cdot 10^{-5} \text{ eV } T^{-1}$$

DALL'ESPRESSIONE PER ΔE_z VEDO COME
L'APPLICAZIONE DI B MI TOGLIE LA
DEGENERAZIONE.



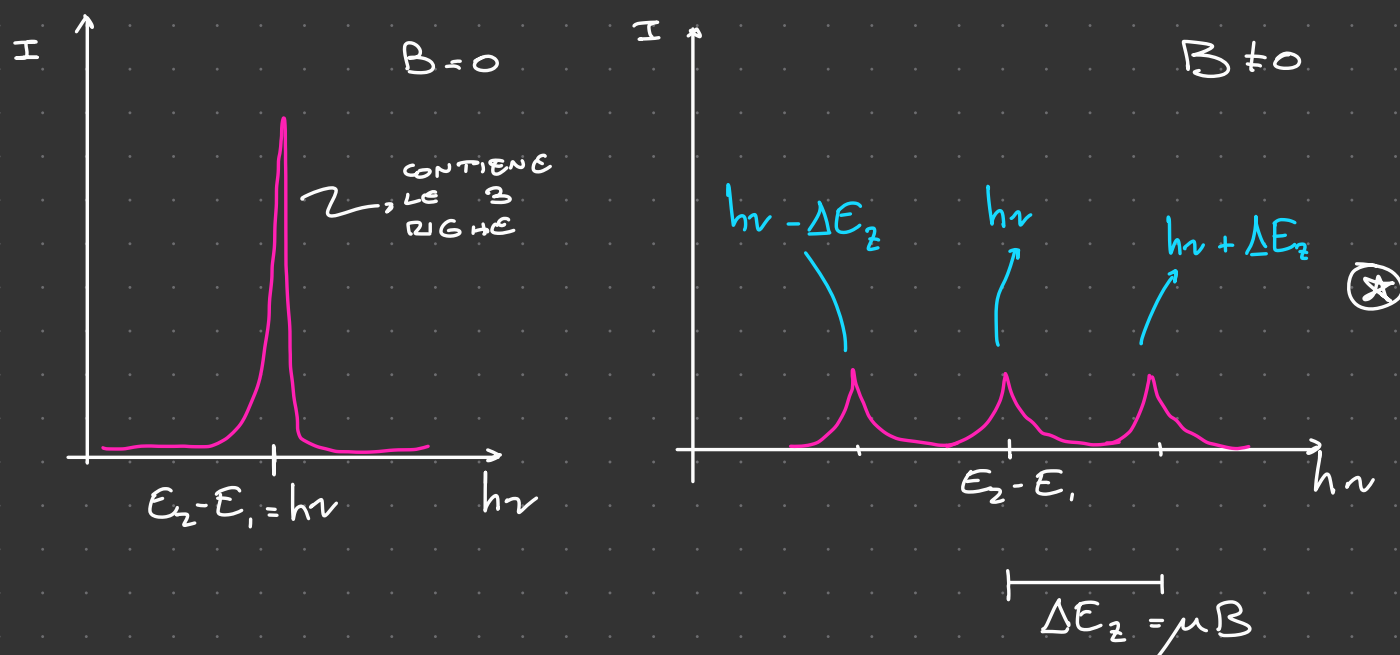
VEDO BENE CHE I LIVELLI CHE PRIMA ERANO
DEGENERI ORA PER VIA DELLO SHIFT DI ZEEBMAN
SI TROVANO AD ENERGIE DIVERSE.

SE APPLICO B_z OTTENGONO UN DIAGRAMMA ENERGETICO



ORA AVENDO ELIMINATO LA DEGENERAZIONE HO
 CHE 1 3 **SALTI** CHE POSSO FARE CHE
 PRIMA MI DAVANO UN'UNICA RIGA, ORA MI
 DANNO RIGHE SPETTRALI DIVERSE; CONOSCENDO
 LO SHIFT SPETTRALE DELLE TRANSIZIONI ATOMICHE
 POSSO CALCOLARE ΔE_z .

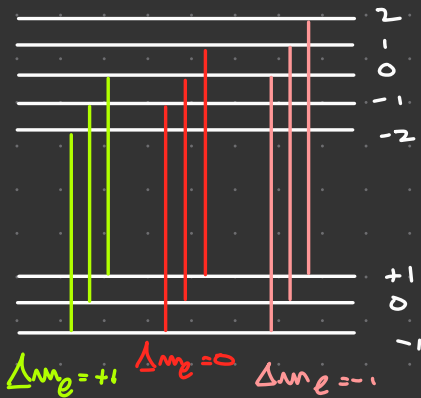
QUELLO CHE VEDO SPERIMENTALMENTE È



NOTA L'EFFETTO ZEEAMAN ANOMALO È QUELLO CHE
 CAPITA A VOLTE E TIENE CONTO DELLO SPIN.
 È LUI CHE HA PORTATO ALLA NECESSITA DI
 INTRODURRE LO SPIN.

SAPENDO CHE $E_{m_1} - E_{m_2} \sim 10 \text{ eV}$ (GIÀ DAL MODELLO
 DI BOHR LO SAPEVO) PER VIA $E_m = -E_{Ry} \frac{Z^2}{m^2}$
 CON $E_{Ry} \sim 13 \text{ eV}$, HO ANCHE CALCOLATO IL
 $\mu_B = 6 \cdot 10^{-5} \text{ eV T}^{-1}$, POSSO NOTARE CHE CON
 UN $B = 1 \text{ T}$ (CONSIDERA CHE È ENORME) AVEREI
 UN $\Delta E_z \sim 10^{-5} \text{ eV}$, QUINDI ANCHE SE C'È
 LO SHIFT ENERGETICO VARIO TALMENTE DI
 POCO IL LIVELLO ENERGETICO CHE COMUNQUE
 NON C'È UNO SCAMBIO DI LIVELLI ENERGETICI
 APPARTENENTI A SHELL DIVERSE.

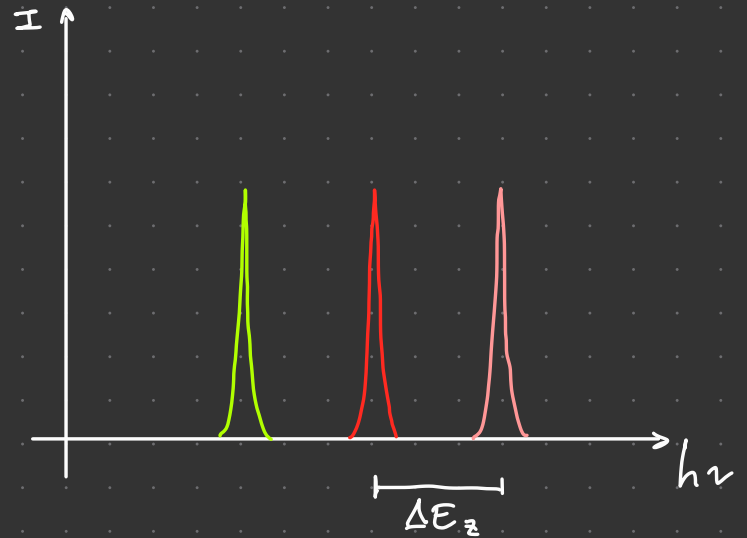
ALLA FINE DEL CAPITOLO PRECEDENTE AVEVO VISTO SE VOLEVO FARE UN PASSAGGIO $3d \rightarrow 2p$ AVEVO SOLO 3 TRANSIZIONI PERMESSE SULLE 15 POSSIBILI E AVEVO GIÀ DETTO CHE LE TRANSIZIONI NON ERANO TUTTE ALLA STESSA INTENSITÀ, MA QUELLI CON MOLTEPLICITÀ PIÙ GRANDE AVEVANO INTENSITÀ MAGGIORE, PERÒ RIMANGONO COMunque LIVELLI DEGENERI IN ENERGIA. APPLICO $B_z \neq 0$, TOLGO LA DEGENERAZIONE E POSSO APPREZZARE LA SEPARAZIONE DEI LIVELLI ENERGETICI. APPREZZA CHE ΔE_z È UGUALE PER TUTTI.



LE TRE LINEE DI CIASCUN COLORE SONO DEGENERI IN ENERGIA (LORO SONO DEGENERI LORO PURE IDEM PER LORO)

MA I DIVERSI COLORI RAPPRESENTANO SALTII AD ENERGIA DIVERSE (PARTE DA SOTTO)

$$\begin{aligned} -1 &\rightarrow \{-2; -1; 0\} \\ 0 &\rightarrow \{-1; 0; 1\} \\ 1 &\rightarrow \{0; 1; 2\} \end{aligned}$$



IL PICCO VERDE È LEGGERMENTE MENO ENERGETICO DEL ROSSO ED ENTRAMBI SONO MINORI DI QUELLO ROSA.

TRA I VARI TERZETTI C'È UNA DIFFERENZA DI ΔE_z . PARTI AD ESEMPIO DA -1, SE SEGUI LA LINEA VERDE HAI UNA CERTA $E_0 = h\nu$ ARRIVANDO IN $m_l = -2$, SE SEGUI PERÒ QUELLA ROSSA ARRIVI IN $m_l = -1$ PERCORRENDO $E_0 + \Delta E_z$ E QUINDI SI VEDE BENE LA DIFFERENZA ENERGETICA, IDEM SE $-1 \rightarrow 0$.

L'ALTEZZA DEI VARI PICCHI, OSSIA L'INTENSITÀ È PROPORZIONALE AL NUMERO DI POSSIBILI SALT (MOLTEPLICITÀ).

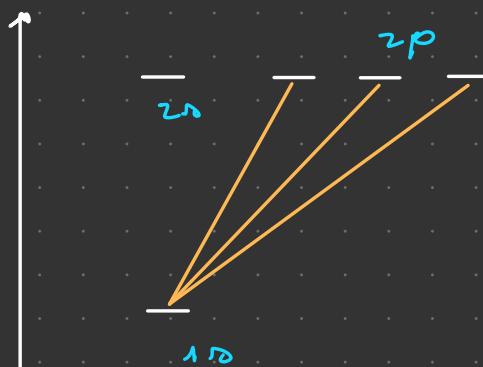
QUINDI APPLICANDO $B \neq 0$ PASSO DA AVERE 9 TRANSIZIONI DEGENERI IN ENERGIA A 3 TRANSIZIONI ENERGETICHE, CIASCUNA CON DEGENERAZIONE 3.

NOTA PER VIA DELLA PICCOLEZZA DI ΔE_2 L'EFFETTO ZEEHAN È MOLTO DIFFICILE DA APPREZZARE Sperimentalmente, IN FATTI OCCORRONO APPARATI MOLTO SOFISTICATI PER STUDIARLO.

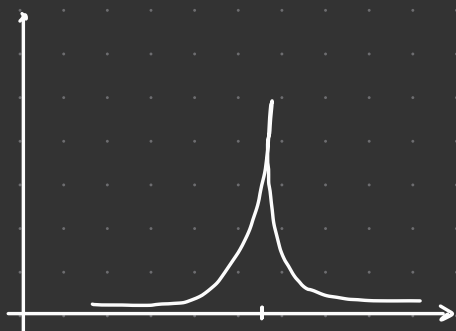
INTRODUZIONE DELLO SPIN ELETTRONICO

Come detto prima ci sono state alcune evidenze sperimentali che facevano intuire che doveva esistere un momento angolare intrinseco non orbitale. Infatti, in alcuni esperimenti Zeeman si osservavano shift energetici non compatibili con il modello che comprendeva solo l'accoppiamento di $\mathbf{B}$ con il momento orbitale. Quelli compatibili in realtà erano casi "fortuiti" poiché sono casi in cui lo spin totale è $= 0$ (molto frequente in atomi multielettronici).

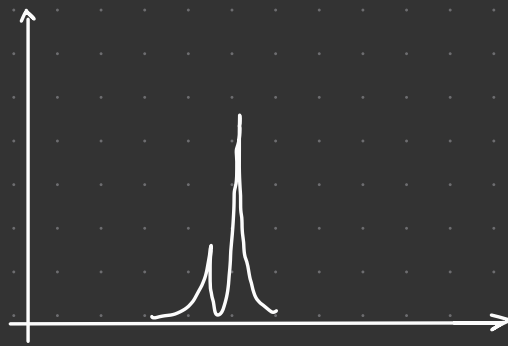
Un'ulteriore evidenza sperimentale è che nella transizione $2p \rightarrow 1s$ (la 1^a della serie di Lyman)



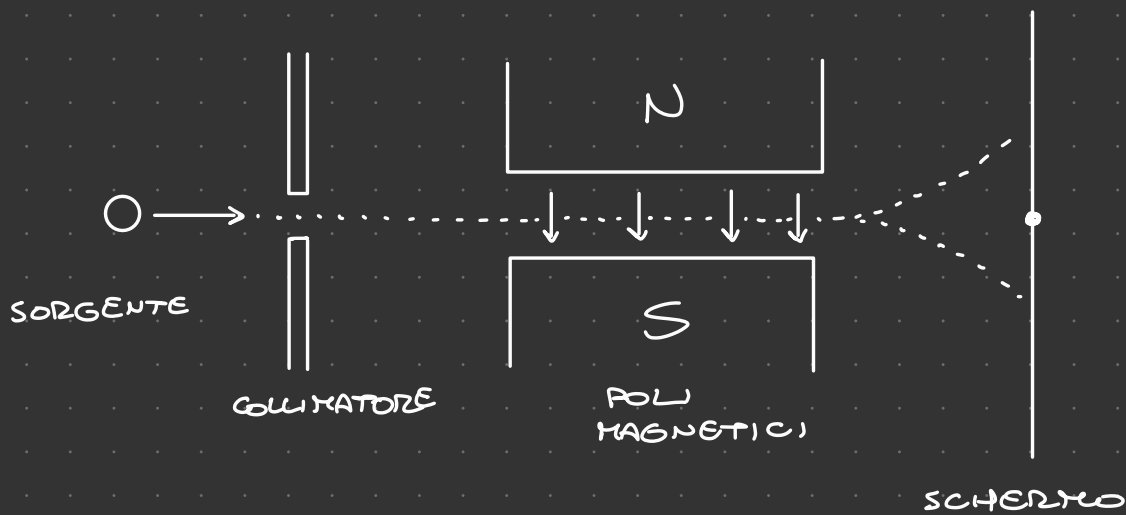
con $B = 0$ ci aspettiamo 3 transizioni degeneri in energia e vedere un unico picco di emissione. Inizialmente con apparati non perfetti si vede infatti un unico picco (tra l'altro in accordo con la teoria di Bohr).



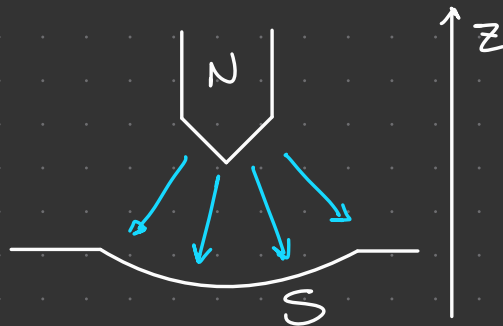
Ma con esperimenti più precisi si sono misurati 2 picchi $\rightarrow$ che derivano dall'accoppiamento di struttura fine, ossia l'accoppiamento tra il momento di spin intrinseco e il momento angolare.



UN' ULTERIORE EVIDENZA Sperimentale È L'ESPERIMENTO DI STERN - GERLACH CHE UTILIZZA UN CAMPO MAGNETICO NON UNIFORME NELLO SPAZIO.



MA APPUNTO LA CHIAVE DELL'ESPERIMENTO STA NEL NON AVERE UN B UNIFORME NELLO SPAZIO E SÌ COSTRUISCE UN MAGNETE DEL TIPO



E IN QUESTO MODO RIUSCIAMO AD AVERE UN B PIÙ INTENSO (LE LINEE DI CAMPO SONO PIÙ DENSE) ANDANDO VERSO L'ALTO DI z . QUINDI AVREMO

$$\vec{B} = B(z) \hat{z}$$

NELL'ESPERIMENTO SI FA PASSARE UN FLUSSO DI ATOMI H NELLO STATO 1s (STORICAMENTE SI È USATO Ag) ALLORA ABBIAMO UN MOMENTO DI DIPOLLO MAGNETICO

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m} \vec{L}$$

(PAGINE PRIMA) $\Rightarrow \mu_z = -\mu_B L_z$

ESSENDO IN UNO STATO DI TIPO 1s $\Rightarrow L=0 \Rightarrow \mu_z=0$ MA SE IL MOMENTO DI DIPOLLO È NULLO ALLORA GLI ATOMI ATTRAVERSA NO IL MAGNETE E IN TEORIA RISENTIREBBERO (SE $\mu \neq 0$) DI UN ENERGIA DI ACCOPPIAMENTO

$$E = -\vec{B} \cdot \vec{\mu} \propto +\mu_z B(z)$$

E RIESCO AD APPREZZARE CHE L'ENERGIA HA UN GRADIENTE IN Z

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \mu \frac{\partial B}{\partial z}$$

QUESTO SIGNIFICA CHE GLI ATOMI CHE ENTRANO IN A SECONDA DI QUANTO SONO ALTI O BASSI SU Z RISENTONO DI UN'ENERGIA DIVERSA E QUINDI DI UNA FORZA DIVERSA

$$F \propto \frac{\partial E}{\partial z} \propto \underbrace{\mu_z \frac{\partial B}{\partial z}}_{\neq 0 \text{ NEL NOSTRO CASO}}$$

SE $B = \text{cost}$ NON AVREI $\frac{\partial E}{\partial z} \neq 0$

TUTTO MOLTO BELLO, MA ESSENDO IN 1s HO $\mu_z=0$ E NON MI ASPETTO QUESTE FORZE DIVERSE, MA IN ASPECTO CHE GLI H PROSEGUANO INDISTURBATI E CHE ARRIVINO SU UN SINGOLO PUNTO SULLO SCHERMO. STERN-GERLACK OSSERVAMO PERÒ CHE LA POPOLAZIONE DI ATOMI DI H SI DIVIDE IN DUE POPOLAZIONI CHE VANNO A FINIRE IN DUE PUNTI DIVERSI COME SE μ_z FOSSE $\neq 0$ E ASSUMESSE DUE VALORI

⇒ QUESTO SUCCEDDE PERCHÉ C'È UN MOMENTO MAGNETICO DI CUI NON STIAMO TENENDO CONTO, CHE È QUELLO CHE LEGA $\vec{B}$ AD UN MOMENTO ANGOLARE INTRINSECO $\vec{S}$.

ORA, COSÌ COME SIAMO PASSATI DA $\vec{L}$ E SIAMO GIUNTI AD $\vec{M}_L$ POSSIAMO PASSARE DAL MOMENTO ANGOLARE INTRINSECO $\vec{S}$ (SPIN) AD UN MOMENTO MAGNETICO $\vec{M}_S$.
SÌ, IMPOSTA LA TRATTAZIONE IN MODO ANALOGO A QUANTO FATTO PER $\vec{L}$, MA BISOGNA AGGIUNGERE UN FATTORE GIROSCOPICO g (IN REALTÀ C'ERA ANCHE IN $\vec{M}_L$ MA ERA $g_L = 1$)

$$\vec{M}_S = -\frac{e}{2m} \vec{S} g_S$$

$$\vec{M}_L = -\frac{e}{2m} \vec{L} g_L$$

IN QUESTO CASO $g_S \sim 2$. SE ESPlicitO IL MAGNETONE DI BOHR E GUARDO LA 3^a COMPONENTE DI SPIN, ALLORA

$$M_{S_z} = -\frac{e}{2m} S_z g_S$$

QUANTIZZANDO $\vec{S}$ HO UN NUOVO NUMERO QUANTICO S E DI CONSEGUENZA UN ALTRO NUMERO m_S

I DATI SPERIMENTALI, PERÒ, MI DICONO CHE S_z PUÒ ASSUMERE SOLO 2 POSSIBILI VALORI (PERCHÉ IL FASCIO SI SPEZZAVA IN 2)

RIFACENDO I PASSAGGI DI PRIMA TROVO

$$F \propto \frac{\partial E}{\partial z} \propto M_{S_z} \frac{\partial B}{\partial z} \neq 0$$

DUE PUNTI SULLO SCHERMO ⇒ DUE POSSIBILI FORZE ⇒ DUE POSSIBILI VALORI DI M_{S_z}
USANDO LA TRATTAZIONE DEI MOMENTI ANGOLARI SAPPIAMO $m_S \in [-S, S]$ A PASSI INTERI, QUINDI PER FORZA

$$m_S = \pm \frac{1}{2}$$

CHE IMPLICA $D = \frac{1}{2}$

LO SPIN RISPETTA LA STESSA ALGEBRA DEL
MOMENTO ANGOLARE E ASSOCIA I NUMERI
QUANTICI

$$D \rightarrow S$$

$$m_D \rightarrow S_z$$

ABBIAMO ANCHE LE EQUAZIONI AGLI AUTOVALORI
CHE DANNO AUTOVALORI

$$S^2 : \quad \hbar^2 D(D+1) = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \hbar^2 \frac{3}{4}$$

$$S : \quad \sqrt{\text{AUTOV. DI } S^2} = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}}$$

$$S_z : \quad \hbar m_D = \pm \hbar \frac{1}{2}$$

MA A QUESTO PUNTO CONOSCIAMO GLI AUTOVALORI
DI S_z E POSSO VEDERE MEGLIO IL MOMENTO
MAGNETICO

$$\mu_{S_z} = -\frac{e}{2m} S_z g_s = \begin{cases} \frac{e\hbar}{2m} g_s \frac{1}{2} \sim \mu_B \\ \frac{e\hbar}{2m} g_s \left(-\frac{1}{2}\right) \sim -\mu_B \end{cases} \quad g_s \sim 2$$

QUINDI IL MOMENTO ANGOLARE INTRINSECO SI DA
UN MOMENTO MAGNETICO INTRINSECO E MI
PERMETTE DI SPIEGARE GLI ESPERIMENTI.

AVEREMO UN MOMENTO MAGNETICO TOTALE

$$\vec{\mu}_{\text{TOT}} = -\frac{e}{2m} (\vec{L} + g_s \vec{S})$$

CHE È QUELLO CHE SI ACCOPPIA CON $\vec{B}$
NELL'EFFETTO ZEEHAN ANOMALO.

RICORDA: IN ZEEHAN ANOMALO
TENIAMO CONTO DELLO SPIN

OCCORRE INTRODURRE IL MOMENTO ANGOLARE TOTALE

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

CHE COMPARE NEL MOMENTO MAGNETICO TOTALE.

AVENDO INTRODOTTI NUOVI NUMERI QUANTICI DOBBIAMO RIVEDERE UN ATTIMO LA FUNZIONE D'ONDA (ORA ABBIAMO UNO SPAZIO $\mathcal{H}$ IN PIÙ)

PRIMA AVEVAMO

$$\psi(\vec{r}) = \psi_{m_l m_s}(\vec{r}), \quad m_l m_s >$$

ORA DOBBIAMO AGGIUNGERE UNA COMPONENTE SPINORIALE

$$\underline{\psi} = \psi_{m_l m_s}(\vec{r}) \otimes \chi_{m_s}$$

SEMPRE $\frac{1}{2}$ PER
L'ELETTRONE

$$\Rightarrow m_s = \{\pm \frac{1}{2}\} = \{\uparrow, \downarrow\}$$

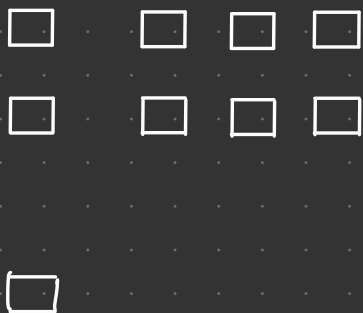
(COMPONENTE DI SPIN BIDIMENSIONALE
PER L'E⁻)

MA SO CHE PER PARTICELLE FERMIONICHE VALE IL PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI.

$\Rightarrow$ DUE PARTICELLE DI SPIN SEMINTERO NON POSSONO OCCUPARE LO STESSO STATO QUANTISTICO



UNA SINGOLA LINEETTA RAPPRESENTAVA UNO STATO E AVEVO UNA DEGENERAZIONE UNITARIA, MA ORA CHE INTRODUCO LO SPIN E CONOSCO IL PRINCIPIO DI PAULI, IL DIAGRAMMA DI GROTZIAN DIVENTA



e^- IN UNO STATO ECCITATO :

$$n=3, l=2, m_l=-1$$

$$m_s = \frac{1}{2}, s_z = -\frac{1}{2}$$

E PER VIA DELL'INTRODUZIONE DELLA COMPONENTE SPINORIALE (BIDIMENSIONALE PER e^-) HO DEGENERAZIONE PER OGNI BOX (CHE RAPPRESENTA UN SOLO STATO SPAZIALE, MA HA DEGENERAZIONE 2 PER LO SPIN, UP E DOWN).

SE RAPPRESENTASSI L'ATOMO H NELLA RAPPRESENTAZIONE SENZA SPIN, MA CONOSCENDO PAULI ALLORA IL DIAGRAMMA SAREBBE VERITIERO, MA APPENA DISEGNO He ALLORA DEVO DISEGNARE $(1s)^1(2s)^1$ POICHÈ NON POSSO METTERE 2 e^- IN 1s, PERQ QUESTA COSA NON È MOLTO CORRETTA DA FARE PERCHÈ RISCHIO UNA TRATTAZIONE SEZA SPIN CON UN PRINCIPIO CHE HA COME BASE LO SPIN. TUTTO È DIVERSO NEL "NUOVO" DIAGRAMMA DI GROTRIAN PERCHÈ AVENDO DEGENERAZIONE PER LA COMPONENTE DI SPIN, ALLORA POSSO RAPPRESENTARE L'ATOMO DI He IN UNO CORRETTO A PATTO DI METTERE 1 2 e^- IN 1s CON SPIN DIVERSI ()

QUINDI ORA ABBIAMO 2 COMPONENTI DI MOMENTO ANGOLARE (ORBITALE E DI SPIN), MA PER TRATTARLI INSIEME POSSIAMO ANCORA USARE LE REGOLE DI MOMENTO ANGOLARE

CLASSICAMENTE :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

LA SOMMA DI DUE MOMENTI MI DA BANALMENTE IL MOMENTO ANGOLARE SOMMA

PERO IN MQ HO DEGLI OPERATORI

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{L}} + \hat{\vec{S}}$$

CHE PERÒ USANDO LE REGOLE DI COMPOSIZIONE DI MOMENTI ANGOLARI POSSO TROVARE GLI AUTOVALORI DELL'OPERATORE SOMMA

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

j m_j $(J^2) (J_z)$ l m_l $(L^2) (L_z)$ s m_s $(S^2) (S_z)$

QUANTICI
RISPETTIVI
OPERATORI
ASSOCIATI.

E LE REGOLE DI COMPOSIZIONE MI DICONO

$$j = |l - s|, \dots, (l + s) \quad (\text{A PASSI INTERI})$$

NEL MIO CASO HO $s = \frac{1}{2}$ E NON HO MOLTE POSSIBILITÀ

$$j = |l - \frac{1}{2}|, (l + \frac{1}{2})$$

ESEMP. ORBITALE s : $l = 0$, $s = \frac{1}{2} \rightarrow j = \frac{1}{2}$
 ORBITALE p : $l = 1$, $s = \frac{1}{2} \rightarrow j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
 ORBITALE d : $l = 2$, $s = \frac{1}{2} \rightarrow j = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$

E VALE ANCHE $m_j = [-j, +j]$ (A PASSI INTERI)

MA PER VIA DELLE RELAZIONI DI INDETERMINAZIONE NON POSSO DIRE CHE LA LISTA DI NUMERI QUANTICI È $\{m, l, m_l, s, s_z, j, m_j\}$ E A QUESTO PUNTO HO 2 POSSIBILI RAPPRESENTAZIONI DI UNO STATO QUANTISTICO:

IL PROBLEMA È SULLA COMMUTAZIONE DEI MOMENTI ANGOLARI, MA CE L'HO SEMPRE.

LS SE DETERMINO $\{m, l, s, m_l, m_s\}$ ALLORA j DEV'ESSERE INDETERMINATO.

DA m_l ED m_s POSSO TROVARE m_j , MA NON POSSO CONOSCERE IL j DA CUI DERIVA

LS DETERMINO $\{m, l, s, j, m_j\}$ MA m_l, m_s
SONO INDETERMINATI

NOTA PARTO DALLA RAPPRESENTAZIONE LS, RICOVO
 m_j , FORZO UN VALORE DI j POSSIBILE
E AUTOMATICAMENTE HO INDETERMINATI m_l
ED m_s E QUINDI SONO ATTERRATO
NELLA RAPPRESENTAZIONE LJ.

LS ED LJ LE POSSO PENSARE COME BASI
ALTERNATIVE PER LA DESCRIZIONE DEL
MOMENTO ANGOLARE DELLO STATO.
COME PASSO DA UNA RAPPRESENTAZIONE ALL'ALTRA
ME LO DICONO I COEFFICIENTI DI CLEBSH-
GORDAN.

Ci SONO ECCEZIONI CHIARAMENTE!

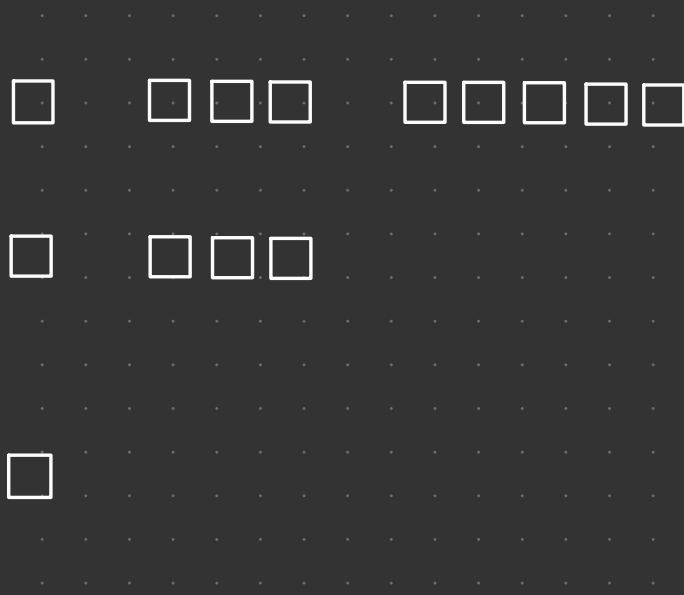
$$1s \rightarrow l=0, m_l=0, s=1/2, m_s=\pm 1/2$$

$$\text{HO } j=1/2 \text{ PER FORZA } \Rightarrow m_j=\pm 1/2$$

HO LA STESSA RAPPRESENTAZIONE LS ED LJ
 $\Rightarrow$ COEFFICIENTE DI CLEBSH-GORDAN = 1

PER CIASCUNA RAPPRESENTAZIONE POSSIAMO DISEGNARE
IL DIAGRAMMA DI GROTRIAN

LS :



LJ:

PER COSA IL DIAGRAMMA IN LJ VEDIAMO UN ATTIPO
SUCCEDE IN OGNI ORBITALE

ORBITALE s: $l=0$ $m_l=0$ $s=\frac{1}{2}$ $m_s=\pm\frac{1}{2}$
 $\Rightarrow j=\frac{1}{2}$ $m_j=\pm\frac{1}{2} \rightarrow$ HO 2 STATI

UNO VALORE PER OGNI
DI m_j

ORBITALE p: $l=1$ $s=\frac{1}{2} \Rightarrow j=\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$

HA CIASCUN VALORE DI j E DA
UN CERTO NUMERO DI VALORI DI m_j

$$j=\frac{1}{2} \rightarrow m_j=\pm\frac{1}{2}$$

$$j=\frac{3}{2} \rightarrow m_j=\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$$

$\Rightarrow$ HETTO UNO STATO PER OGNI
VALORE DI m_j

ORBITALE d: $l=2$ $s=\frac{1}{2} \Rightarrow j=\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$

$$j=\frac{3}{2} \rightarrow m_j=\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$$

$$j=\frac{5}{2} \rightarrow m_j=\pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$$

E QUINDI IL DIAGRAMMA DI GROTRIAN È



RAPPRESENTO UN ELETTRONE CON UNA PALLINA VUOL DIRE METTERE UN PALLINO IN UNA CERTA LINEETTA (CHE RAPPRESENTA UN CERTO STATO, MA DA COME HO FATTO IL DIAGRAMMA PER OGNI e^- CHE METTO HO INDETERMINATI I VALORI DI m_l ED m_s , POICHÉ NON HO MODI DI RICAVARLI). NOTA CHE e^- È UN PALLINO E NON UNA FRECCIA (ALTA O BASSA) CHE USO SOLO PER DESCRIVERE m_s (CHE ORA NON È DETERMINATO).

NOTA SE IN QUESTA RAPPRESENTAZIONE PROVO A MISURARE SE e^- È SPIN UP O DOWN NON OTTENDO SEMPRE LO STESSO RISULTATO, MA OGNI POSSIBILE MISURA ($\uparrow$ o $\downarrow$) HA UNA CERTA PROBABILITÀ DI AVVENIRE (POICHÉ SONO IN UNA SOVRAPPOSIZIONE DI STATI SPIN UP E SPIN DOWN) CHE MI RICAVO DAI COEFFICIENTI DI CLEBSH-GORDAN.

Oss ESSENZIALE NOTARE CHE LE DEGENERAZIONI, OSSIA, QUANTI STATI CONTO, SONO SEMPRE LE STESSA IN ENTRAMBE LE RAPPRESENTAZIONI.

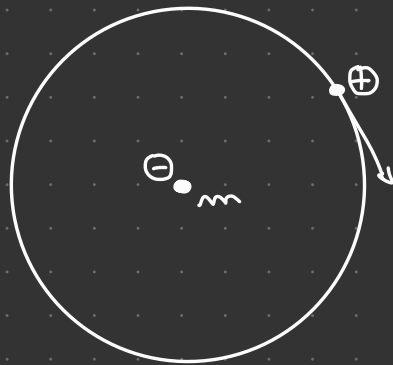
INTERAZIONE SPIN - ORBITA

(MODELLO SEMICLASSICO)

COSÌ, COME AVEVAMO UN ACCOPPIAMENTO TRA MOMENTO ANGOLARE E CAMPO MAGNETICO NEL L'EFFETTO ZEEHAN, ANCHE QUA ABBIAMO UN ENERGIA DI ACCOPPIAMENTO

$$\Delta E_{so} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

MA A DIFFERENZA DI ZEEHAN, ASSOCIAMO $\vec{\mu}$ ALLO SPIN ED IL CAMPO MAGNETICO NON È ESTERNO MA DATO DAL NUCLEO CHE ORBITA ATTORNO e^- (ESSENDOCI MESSI NEL SR DELL' e^-).



COME PRIMA, SE IMPOSTO UN MODELLO SEMICLASSICO PER $\oplus$ CHE ORBITA ATTORNO e^- ALLORA MI GENERA UN CAMPO MAGNETICO (SPIRA ETC.)

$$\vec{B} \propto -\vec{L}$$

L = MOMENTO ANGOLARE DI $\oplus$ ATTORNO $\ominus$
CHE È UGUALE AD $\vec{L}$ DI $\ominus$ CHE GIRA
ATTORNO $\oplus$

E SENZA SOFFERMAZZO TROPPO SULLE COSTANTI DI PROPORZIONALITÀ, SCRIVIAMO

$$\Delta E_{so} \propto +\vec{S} \cdot \vec{L}$$

CHE È LA QUANTITÀ CHE MI QUANTIFICA LO SHIFT ENERGETICO (CHE DIPENDE APPUNTO DA COME SI ALLINEANO $\vec{\mu}$ E $\vec{B}$, O MEGLIO $\vec{S}$ ED $\vec{L}$)

NOTA ΔE_{so} È L'ANALOGO DI ΔE DI ZEEHAN

IN QUESTO CASO VEDRÒ CHE IN BASE AL VALORE ΔE_{SO} (CHE DIPENDERÀ DAI VALORI DI $\vec{S}$ ED $\vec{L}$) AVRÒ DIVERSI VALORI DI ENERGIA; ELIMINO UNA PARTE DELLA DEGENERAZIONE (ALCUNI STATI SARANNO STABILIZZATI DA ΔE_{SO}).

VOGLIO PERÒ FARE UNA TRATTAZIONE QUANTISTICA. IN REALTÀ SE NELL'EFFETTO ZEEHAN SE AVESSI GUARDATO L'HAMILTONIANA QUESTA AVEVA UN PEZZO IN PIÙ DOVUTO ALL'INTERAZIONE ZEEHAN CHE STABILIZZAVA / DESTABILIZZAVA ALCUNI STATI E CHE IN PARTE RIMUOVEVA LA DEGENERAZIONE; ANCHE ORA HO UN PEZZO IN PIÙ CHE MI DICE L'ACCOPIAMENTO SPIN-ORBITA ED È SOSTANZIALMENTE UNA COSTANTE MOLTIPLICATA PER $\vec{S} \cdot \vec{L}$, CHE MI DICE IN BASE AL LORO PRODOTTO CHE POSSO AVERE STATI A DIVERSE ENERGIE.

$$\hat{H}_{TOT} = \hat{H}_{ATOMICA} + \hat{H}_{SO}$$

MA DELL'HAMILTONIANA IO VORREI CONOSCERE UN SUO AUTOSTATO COSÌ DA POTER CONOSCERE L'AUTOVALORE.

PRIMA VEDO DIVERSAMENTE $\vec{S} \cdot \vec{L}$ (ANCORA CLASSICAMENTE)

$$\text{SO } \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

E SCRIVO

$$\begin{aligned} J^2 &= \vec{J} \cdot \vec{J} = (\vec{L} + \vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) \\ &= \vec{L} \cdot \vec{L} + 2\vec{L} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{S} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

PASSO AGLI OPERATORI. PERÒ $\vec{L}$ ED $\vec{S}$ COME OPERATORI COMMUTANO TRA LORO.

$\vec{L} \cdot \vec{S}$ OPERA SU UN AUTOSTATO SE STO OPERANDO SU STATI DEL TIPO:

$$|j \ell m\rangle$$

OSSIA DEVO AVERE j, ℓ, κ BEN DEFINITI, SE
NON LO SONO, ALLORZA NON HO UN
AUTOSTATO.

UNO STATO DI QUESTO TIPO È NELLA
RAPPRESENTAZIONE LJ .

QUINDI IL TERMINE AGGIUNTIVO DI $\hat{H}$

$$\hat{H}_{so} \propto \vec{L} \cdot \vec{S}$$

TROVA AUTOSTATI SOLO SE SONO NELLA
RAPPRESENTAZIONE LJ .

NOTA IL PEZZO $\hat{H}_{\text{ATOMICO}}$ IN $\hat{H}$ NON HA
PROBLEMI RIGUARDO LA RAPPRESENTAZIONE
CHE USO.

STATI CON DIVERSI VALORI DI j, ℓ, κ MI DANNO
AUTOVALORI DIVERSI POICHÈ IN j, ℓ, κ GENERALE VALE
PER LO STATO $|j, \ell, \kappa\rangle$:

$$\Delta E_{so} \propto \frac{1}{2} \hbar^2 (j(j+1) - \ell(\ell+1) - \kappa(\kappa+1))$$

ESEMPI

1D : $\ell = 0 \quad \kappa = \frac{1}{2} \quad j = \frac{1}{2}$

$$\Delta E_{so} \propto \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{3}{4} - 0 - \frac{3}{4} \right) = 0$$

STATO "PARTICOLARE"
PERCHÈ TUTTO OVER
DETERMINATO

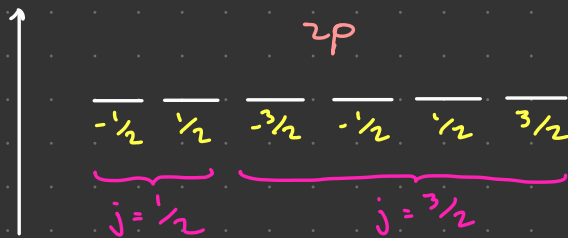
2p : $\ell = 1 \quad \kappa = \frac{1}{2} \quad j = \left\{ \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\}$

$$j = \frac{1}{2} \quad \Delta E_{so} \propto \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{3}{4} - 2 - \frac{3}{4} \right) = -\hbar^2$$

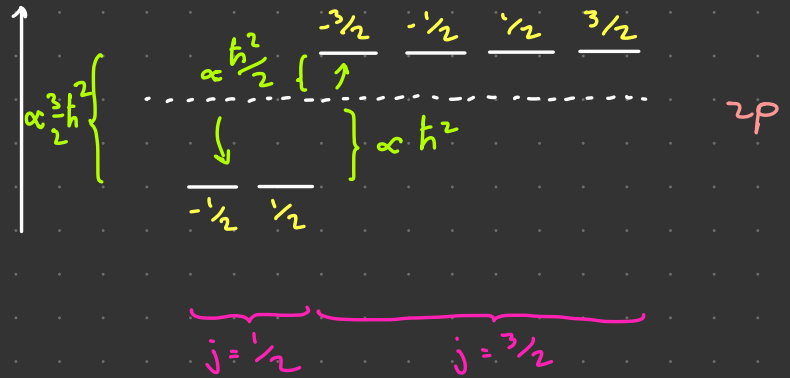
$$j = \frac{3}{2} \quad \Delta E_{so} \propto \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{15}{4} - 2 - \frac{3}{4} \right) = \frac{\hbar^2}{2}$$

QUINDI IN REALTÀ SE FACCIO IL DIAGRAMMA
DI GROTRIAN HO CHE GLI STATI CON $j = \frac{1}{2}$
E $j = \frac{3}{2}$ NON SONO TRA LORO DEGENERI
IN ENERGIA

NO SPIN-ORBITA



CON SPIN-ORBITA



LA FAMIGLIA CON $j = 1/2$ SI STABILIZZA (POICHÉ $\Delta E < 0$)
 QUINDI, NEL COMPLESSO HO PARZIALMENTE RIMOSSO LA COMPLETA DEGENERAZIONE DEI 6 LIVELLI $2p$ (NOTA PERÒ CHE HO ANCORA DEI LIVELLI CON STESSO j).

M. RICORDA LE REGOLE DI TRANSIZIONE IN APPROSSIMAZIONE DI DIPOLO:

$$\Delta \ell = \pm 1, \Delta m_\ell = 0, \pm 1$$

VALE SEMPRE

$$\Delta m_s = 0$$

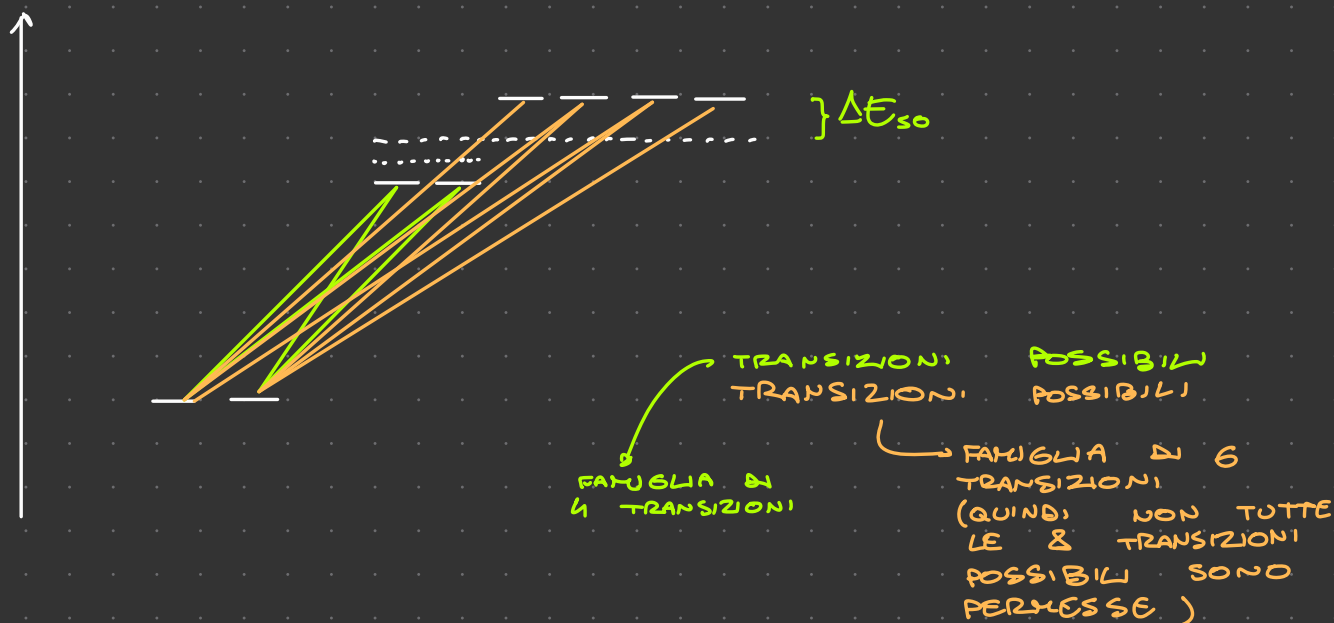
FACENDO DEI CONTI SI RICAVANO ANCHE QUELLE SU j ED m_j

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

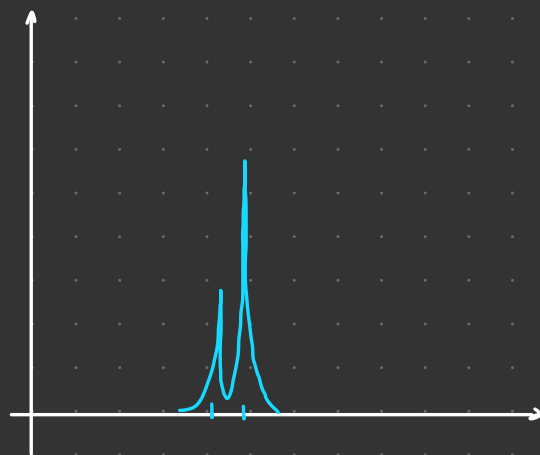
MA CON L'ECCEZIONE CHE SE TRANSISCO $j = 0 \rightarrow j = 0$ ALLORA NON È CONSENTITO $\Delta j = 0$ (È CONSENTITO $\Delta j = 0$ SE AD ESEMPIO FACCIO $j = 1 \rightarrow j = 1$)

$$\Delta m_j = 0, \pm 1$$

RIPRENDIAMO LA PRIMA RIGA DI LIEMANN
(RAPPRESENTAZIONE LJ)



IL PUNTO È CHE LE DUE FAMIGLIE DI TRANSIZIONI NON SONO DEGENERI IN ENERGIA (PER VIA DEL GAP ENERGETICO CHE C'È) E QUANDO OSSERVO LA TRANSIZIONE DI LIEMANN SO A QUALE TRANSIZIONE ASSEGNARE IL PICCO PIÙ ALTO (MAGGIOR MOLTEPLICITÀ) E SO QUANTIFICARE IL GAP ENERGETICO TRA I PICCHI ($\propto 3/2 \hbar^2$ POICHÉ È LA DIFFERENZA TRA I LIVELLI CHE SI FORMANO IN $2p$)



POSSO RIMUOVERE LA RESIDUA DEGENERAZIONE DEI LIVELLI CON STESSO j AD ESEMPIO ACCENDENDO ZEEMAN. FACENDO DEI CONTI NON BANALI S. TROVA UNA TEORIA IN CUI

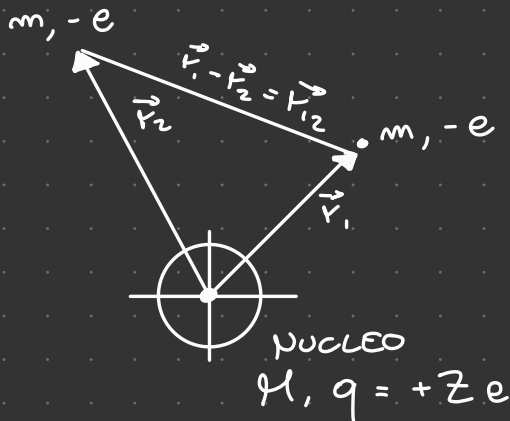
$$\Delta E_2 = g \mu_B B m_j$$

↳ FATTORI GIROMAGNETICI NON BANALI

QUINDI RIESCO A FARE EFFETTO ZEEMAN NELLA
RAPPRESENTAZIONE LJ , IN CUI GUARDO SOLO
 m_j (E NON m_l COME NEL CASO VISTO
PRIMA)

AGGIUNGENDO ANCHE L'EFFETTO ZEEMAN TOLGO
LA DEGENERAZIONE DEGLI STAT. CON STESSO j
E HO UN VANTAGLIO A STATI.

Atomo di Elio



VALE $M \gg m$

$\Rightarrow$ NUCLEO: CENTRO DI MASSA DEL SISTEMA

RAPPRESENTIAMO I 2 e^- COME IDENTICI MA DISTINGUIBILI (PER IL MOMENTO).

Non GUARDIAMO LA COMPONENTE SPINORIALE.

RISOLVENDO L'EQ. DI SCHRÖDINGER CI ASPETTIAMO DI TROVARE LA SOLUZIONE

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

SUPPONIAMO CHE LA FUNZIONE D'ONDA SIA FATTORIZZABILE COME

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$$

ABBIAMO UN' HAMILTONIANA DEL TIPO

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}$$

HAMILTONIANA DI PRIMA E SECONDA PARTICELLA

HAMILTONIANA DI INTERAZIONE TRA I 2 ELETTRONI

$\hat{H}_1$ e $\hat{H}_2$ CONTENGONO I TERMINI DI ENERGIA CINETICA E DI ENERGIA DI LEGAME DELLA PRIMA E SECONDA PARTICELLA, MENTRE IL TERMINE $\hat{H}_{12}$ È QUELLO CHE MI RENDE PROBLEMATICHE LA SOLUZIONE DELL'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER.

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

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

IL PROBLEMA, APPUNTO, È CHE NON C'È SOLUZIONE ANALITICA PER

$$\hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

DOBBIAMO USARE APPROSSIMAZIONI.

PER IL MOMENTO PROVAMO A TRASCURARE IL TERMINE DI INTERAZIONE E PENSARLO COME UN TERMINE PERTURBATIVO.
SCRIVIAMO

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

CHE SAPPIAMO RISOLVERE, POICHÉ DA

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)(\psi_{10}(\vec{r}_1) \psi_{10}(\vec{r}_2)) = E \psi_{10}(\vec{r}_1) \psi_{10}(\vec{r}_2)$$

CAPIAMO GIÀ CHE PER LO STATO FONDAMENTALE DELL'ATOMO DI HE, SCEGLIAMO ORBITALI DI TIPO ATOMICO, SAPENDO GIÀ CHE SONO AUTOSTATI DI $\hat{H}_1$ ED $\hat{H}_2$, E POSSIAMO METTERE ENTRAMBI GLI e^- IN $1s$ PERCHÉ NONOSTANTE NON ABBA USATO LO SPIN SO GIÀ CHE PAULI MI PERMETTERÀ DI FARLO. QUELLO CHE STO DICENDO È CHE SO GIÀ

$$\hat{H}_1 \psi_{10}(\vec{r}_1) = E_{10} \psi_{10}(\vec{r}_1)$$

E QUINDI POSSO FAR "FILTRARE" PEZZI OLTRE LE HAMILTONIANE CORRISPONDENTI ALL'ALTRO FATTORE DI ψ , OVERO

$$\begin{aligned} \psi_{10}(\vec{r}_2) \underbrace{\hat{H}_1 \psi_{10}(\vec{r}_1)}_{E_{10} \psi_{10}(\vec{r}_1)} + \psi_{10}(\vec{r}_1) \underbrace{\hat{H}_2 \psi_{10}(\vec{r}_2)}_{E_{10} \psi_{10}(\vec{r}_2)} &= \\ &= 2E_{10} \psi_{10}(\vec{r}_1) \psi_{10}(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

E COSÌ POSSO VEDERE CHE

$$E = 2 E_{1D} = -2 E_{Ry} \frac{Z^2}{n^2} = E_0$$

ORA PERÒ DOTATI DI DATI SPERIMENTALI POSSIAMO VEDERE QUANTO L'APPROSSIMAZIONE SIA CORRETTA:

NOI ABBIAMO $n = 1$ $Z = 2$

$$\Rightarrow E_0 = -2 E_{Ry} \frac{4}{1} = -8 E_{Ry} \sim -108.8 \text{ eV}$$

CHE È L'ENERGIA CHE LEGA L'ATOMO E RAPPRESENTA L'ENERGIA CHE DOVREI SPENDERE PER SLEGARE TUTTI I COSTITUENTI.

PERÒ SPERIMENTALMENTE $E = -79,98 \text{ eV}$ E CAPISCO CHE L'APPROCCIO IN CUI CONSIDERO H_{12} COME TERMINE PERTURBATIVO NON VA BENE E DEVO PROCEDERE IN MODO DIVERSO.

L'ATOMO DI He RISULTA MOLTO MENO LEGATO DI QUANTO IO ABBIA PREDETTO.

IN REALTÀ H_{12} È POCO MENO DI $\frac{1}{3}$ DI H ED È TROPPO GRANDE PER ESSERE CONSIDERATO COME PERTURBATIVO.

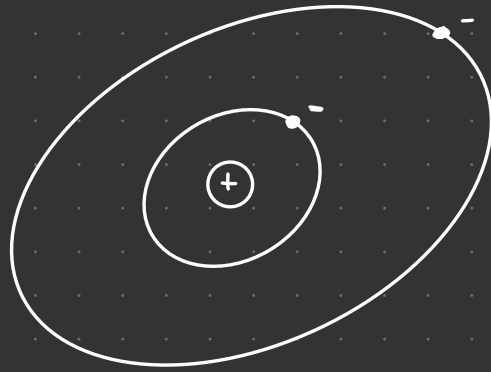
PROVIAMO UN APPROCCIO FENOMENOLOGICO CHE È EFFICACE QUANDO DESCRIVIAMO STATI ECCITATI DELL'ATOMO DI He POICHÈ CI COMPORTIAMO COME SE IL 2^o e^- RISENTA DI UN CAMPO COULOMBIANO RISULTANTE DALLA (PARZIALE) SCHERMATURA DELL'ALTRO e^- AI DANNI DELLA CARICA NUCLEARE. CONSIDERIAMO

$$[He^*] = (1D)^1 (n_e)^1$$

NON POSSO FARE MOLTO DI PIÙ CHE USARE FUNZIONI D'ONDA IDROGENOIDI ANCHE SE NON SONO SICURO SE SARANNO O MENO LE SOLUZIONI (NON LO SARANNO), MA COME PRIMO STEP ITERATIVO PROVIAMO CON LORO.

L' e^- STA IN 1D, CHE È LO STESSO DELL' ATOMO DI H, LO CHIAMIAMO ELETTRONE SPETTATORE.

IDEALMENTE POSSIAMO VEDERE He COME



DOBBIAMO IN QUALCHE MODO CARATTERIZZARE L'ENERGIA PER SLEGARE IL SISTEMA, CHE SARÀ POSITIVA ED UN' ENERGIA DI IONIZZAZIONE (POICHÈ TOGLIAMO UN e^-).

L'ENERGIA DI PRIMA IONIZZAZIONE È L'ENERGIA CHE DEVO SPENDERE PER SLEGARE L' e^- MENO LEGATO. A QUESTO PUNTO PERÒ SONO IN UNA SITUAZIONE IDENTICA ALL' ATOMO H E L'ENERGIA DI SECONDA IONIZZAZIONE È QUELLA CHE CONOSCO GIÀ DALL' ATOMO IDROGENOIDE.

L'ENERGIA CHE LEGA L' ATOMO È

$$E = -E_I - E_{II} = -E_I - E_{II} \frac{Z^2}{1^2}$$

$4 \cdot 13.6 \text{ eV} = 54.4 \text{ eV}$

$$= -E_I - 54.4 \text{ eV}$$

E_I NON SAPPIAMO CALCOLARLA A PRIORI, MA POSSIAMO MISURARLA SPERIMENTALMENTE:

(1s)(4d)	→ -54,4 - 0,85
(1s)(4p)	→ -54,4 - 0,85
(1s)(4s)	→ -54,4 - 0,9
(1s)(3d)	→ -54,4 - 1,5
(1s)(3p)	→ -54,4 - 1,55
(1s)(3s)	→ -54,4 - 1,7
(1s)(2p)	→ -54,4 - 3,5
(1s)(2s)	→ -54,4 - 4,0
(1s)(1s)	→ -54,4 - 24,6

QUINDI SE PRENDIAMO IL CASO

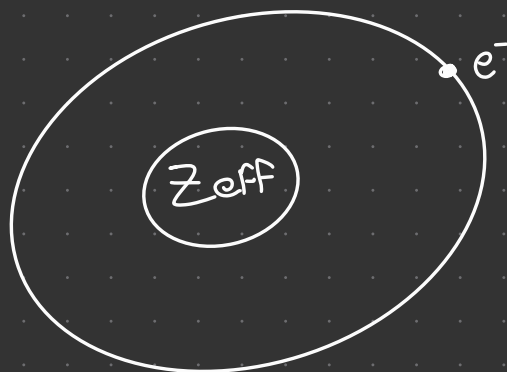
$$[\text{He}^*] = (1s)^1(2s)^1$$

$$\Rightarrow E = -4\text{eV} - 54.4\text{eV} = -58.4\text{eV}$$

ENERGIA CHE LEGA L'ATOMO

POTREMMO RIPENSARE UN ATTIMO AL NOSTRO MODELLO.

L' e^- IN 1D "SCOMPARE" E L' e^- PIÙ ESTERNO VEDE UNA SITUAZIONE TIPO ATOMO IDROGENOIDE MA AL POSTO DEL NUCLEO CON UNA SUA CARICA $+Ze$ VEDE UNA Z_{EFFICACE}



NON CONOSCO Z_{EFF} , MA IN QUESTO MODELLO POTREI SCRIVERE CHE

$$E = -\frac{Z_{\text{EFF}}^2}{Z^2} E_{\text{Ry}} - \frac{Z^2}{1^2} E_{\text{Ry}}$$

$$\Rightarrow 4\text{eV} = \frac{Z_{\text{EFF}}^2}{Z^2} E_{\text{Ry}} = \frac{Z_{\text{EFF}}^2}{4} 13.6$$

$$\Rightarrow Z_{\text{EFF}}^2 = \frac{16}{13.6} \Rightarrow Z_{\text{EFF}} = \sqrt{\frac{16}{13.6}} \sim 1.08$$

L' e^- UN SCHERMA QUASI PROTONE DI He

E QUINDI L'ATOMO He DAL PUNTO DI VISTA ENERGETICO LO DESCRIVO CON UN TERMINE PURAMENTE IDROGENOIDE (PER L' e^- SPETTATORE) ED UN TERMINE DI PRIMA IONIZZAZIONE CON UN APPROCCIO ALLA BOHR CHE INTRODUCE

IL CONCETTO DI Z_{eff} , CHE RAPPRESENTA LA Z DEL NUCLEO IN QUALCHE MISURA SCHERMATA DA UN e^- NELL'ORBITALE $1s$.

POSSIAMO INTRODURRE ANCHE IL COEFFICIENTE DI SCHERMO

$$S = Z - Z_{\text{eff}} = 2 - 1.08 \sim 0.92$$

AVREMO CHE $S \rightarrow 1$ TANTO PIÙ L' e^- SARÀ LONTANO DAL NUCLEO (L' e^- IN $1s$ SCHERMA UNA CARICA NUCLEARE).

NOTA QUESTO APPROCCIO LO POSSO USARE ANCHE PER STATI ECCITATI IN CUI IL 2^o e^- NON STA IN $2s$.

L'APPROCCIO È TANTO PIÙ SENSATO QUANTO PIÙ L' e^- NELLO STATO ECCITATO È DISTANTE POICHÈ IN REALTÀ SE IL 2^o e^- È IN $2s$ ALLORA IL PRIMO NON SARÀ ESATTAMENTE IN $1s$, MA SARÀ LEGGERMENTE DELOCALIZZATO PER VIA DELLA LORO INTERAZIONE; DELOCALIZZAZIONE PERÒ CHE DIVENTA IRRILEVANTE TANTO PIÙ IL 2^o e^- È DISTANTE DAL NUCLEO. PER ALTRI MOTIVI È UN APPROCCIO COMPLETAMENTE SBAGLIATO SE ENTRAMBI GLI e^- SONO IN $1s$, POICHÈ DOVREI SCRIVERE

$$E = -E_I - E_{2s} \frac{Z_{\text{eff}}^2}{1^2}$$

DOVE IL 2^o TERMINE MI DICE QUANTO UN e^- SCHERMA L'ALTRO, MA IO NON RIESCO PIÙ A DISTINGUERE CHI È LO SPETTATORE E CHI È QUELLO DELOCALIZZATO.

DALLA TABELLA LEGGO $E_I = 24.6$ E POSSO SCRIVERE

$$E = -24.6 \text{ eV} - 54.4 \text{ eV}$$

E DAL 24.6 POSSO RICAVARE LO Z_{eff} . PERÒ QUESTA TRATTAZIONE NON HA MOLTO SENSO E PER MANTENERE QUESTO FORMALISMO ANCHE

IN SITUAZIONI DEL GENERE SI SCRIVE

$$E = -2 E_{Ry} \frac{Z_{eff}^2}{1^2}$$

È COME SE TRATTASSI GLI e^- IN MODO UGUALE E CIASCUNO SCHERMA IL NUCLEO PER L'ALTRO.

POTREI FARE I CONTI E VEDERE

$$\Rightarrow -78.98 \text{ eV} = -2 \cdot 13.6 \text{ eV} \frac{Z_{eff}^2}{1^2}$$

$$\Rightarrow Z_{eff} = \sqrt{\frac{78.98}{2 \cdot 13.6}} \sim 1.7$$

$Z_{eff} = 1.7$ MI DICE CHE CIASCUNO DEI 2 e^- NON VEDE UNA CARICA PARI A Z , MA VEDE UNA CARICA PARI A 1.7 E QUINDI VEDE UNO SCHERMO DOVUTO ALL'ALTRO e^- PARI A

$$S = Z - Z_{eff} = 0.3$$

NOTA PERÒ DALLA TABELLA VEDO ANCHE CHE LE ENERGIE DI LEGAME NON SI DIFFERENZIANO SOLO PER DIFFERENZE DEL NUMERO n , MA ANCHE PER DIVERSI VALORI DI l (E_I IN ZD E IN ZP SONO DIVERSE), COSA CHE NON SUCCEDEVA NELL'ATOMO DI H .

Campo AUTOCONSISTENTE DI HARTREE

È UNA SOLUZIONE APPROSSIMATA IN CUI IL PRIMO PASSO È QUELLO DI RISCRIVERE L'HAMILTONIANA PER SEMPLIFICARE LA RICERCA DELLA SOLUZIONE.

VOGLIAMO SCRIVERE $\hat{H}$ SOLO COME SOMMA DI 2 PEZZI, UNO DI PRIMA PARTICELLA ED UNO DI SECONDA PARTICELLA E VOGLIO CHE SIANO ENTRAMBE PURAMENTE RADIALI, OSSIA CHE PRESERVINO LA SIMMETRIA SFERICA CHE SI HA NELL'ATOMO DI H.

$$\hat{H}_H = \hat{H}_{H_1}(r_1) + \hat{H}_{H_2}(r_2)$$

QUINDI VOGLIO TOGLIERE IL PEZZO DI HAMILTONIANA DI INTERAZIONE, COSÌ IN QUESTO MODO SO RISOLVERE L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER.

SCRIVO

$$\hat{H}_{H_1} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}_{\hat{H}_1} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} |\psi(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_2}_{\text{EN. DI REPULSIONE CHE AUREI CLASSICAMENTE}}$$

$$\underbrace{\langle \hat{H}_{12} \rangle_2(\vec{r}_1)}_{\substack{\text{NON HO PIÙ} \\ \text{POICHÉ HO} \\ \text{INTEGRATO}}}$$

IL TERMINE CHE HARTREE AGGIUNGE È L'ENERGIA DI REPULSIONE ELETTROSTATICA MA MEDIATA SULLA FUNZIONE D'ONDA CHE DESCRIVE LA DENSITÀ DI PROBABILITÀ DEL 2° e^- , IN QUESTO MODO TOLGO LA DIPENDENZA DA $\vec{r}_2$.

NOTA IL FATTORE $1/2$ LO METTO PERCHÉ DIVIDO A METÀ $\hat{H}_{12}$ PER LA PARTICELLA 1 E LA PARTICELLA 2.

IL TERMINE $\langle \hat{H}_{12} \rangle_2(\vec{r}_1)$ È UN CAMPO ELETTROSTATICO MEDIO GENERATO DALLA DISTRIBUZIONE SPAZIALE DEL 2^o e^- . QUESTO CAMPO MEDIO È IL CAMPO DI HARTLY

A QUESTO PUNTO HO $\hat{H}_{H_1} = \hat{H}_{H_1}(\vec{r}_1)$
IN MODO IDENTICO SCRIVO $\hat{H}_{H_2}(\vec{r}_2)$

PERÒ HO ANCORA $\vec{r}_1$ ED $\vec{r}_2$ E VOGLIO r_1 ED r_2 .

SE IPOTIZZO DI AVERE FUNZIONI D'ONDA CON SIMMETRIA SFERICA, ALLORA

$$\langle \hat{H}_{12} \rangle_2(\vec{r}_1) = \langle \hat{H}_{12} \rangle_2(r_1)$$

SE INVECE $\psi(\vec{r}_2)$ NON FOSSE SIMMETRICA (QUINDI DIPENDE DA θ E φ) ALLORA AVREI

$$\langle \hat{H}_{12} \rangle_2 = \langle \hat{H}_{12} \rangle_2(\vec{r}_1)$$

PER RISOLVERE ALLORA BRUTALMENTE INTEGRIAMO ANCHE IN Ω_2 (OLTRE $d\vec{r}_2 = r^2 dr d\varphi d\cos\theta$) COSÌ QUALUNQUE NON SIMMETRIA SFERICA RISULTI MEDIATA DA $\langle \cdot \rangle_{\Omega_2}$ E CI RITROVIAMO

$$\langle \langle \hat{H}_{12} \rangle_2 \rangle_{\Omega_2}(r_1)$$

E ABBIAMO UN'ESPRESSIONE PER $\hat{H}_{H_1}(r_1)$ ED $\hat{H}_{H_2}(r_2)$ CHE HANNO TERMINI DI PARTICELLA SINGOLA (+ UN TERMINE DI POTENZIALE CENTRALE) SOLO RADIALI.

OSS È VERO CHE PER RAGGIUNGERE QUELLO CHE VOLEVO HO FORZATO UN PO TROPPO, MA È PUR SEMPRE UN MODELLO APPROSSIMATO. VEDRO' ALLA FINE SE IL MODELLO È GIUSTIFICATO DALL'ESPERIMENTO.

ORA POSSO IMPOSTARE L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

$$(\hat{H}_{H_1}(r_1) + \hat{H}_{H_2}(r_2)) \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$$

MA C'È UN PROBLEMA PERCHÉ QUESTA EQUAZIONE RISOLVERLA, OVERO, SO TROVARE GLI AUTOSTATI SOLO SE È NOTA L'HAMILTONIANA, CHE PERÒ $|\psi_1(\vec{r}_1)|^2$ NO È DEFINITO UTILIZZANDO GIÀ $|\psi_1(\vec{r}_1)|^2$ E $|\psi_2(\vec{r}_2)|^2$.

DEVO FARE DEGLI ANSATZ SULLE FUNZIONI D'ONDA E PRENDENDO LE FUNZIONI D'ONDA DEGLI ORBITALI 1D (SCELTA PIÙ LOGICA VISTO CHE STO PROVANDO A DESCRIVERE He NELLO STATO FONDAMENTALE). SARANNO LE PRIME FUNZIONI D'ONDA DI UN PROCESSO ITERATIVO CHE PRENDE IL NOME DI **METODO ITERATIVO AUTOCONSISTENTE**.

PRESE $\psi_{1D}(\vec{r}_1)$ E $\psi_{1D}(\vec{r}_2)$

COSTRUISCO $\hat{H}_{H_1}^{(1)}$ E $\hat{H}_{H_2}^{(1)}$

POSSO IMPOSTARE SCHRÖDINGER

$$(\hat{H}_{H_1}^{(1)}(r_1) + \hat{H}_{H_2}^{(1)}(r_2)) \psi_{1D}(\vec{r}_1) \psi_{1D}(\vec{r}_2) = E \psi_{1D}(\vec{r}_1) \psi_{1D}(\vec{r}_2)$$

PER SEMPLIFICARE TOLGO 1D E IL CAPPELLO AD $H^{(1)}$

$$\psi(\vec{r}_2) \hat{H}_{H_1}^{(1)} \psi(\vec{r}_1) + \psi(\vec{r}_1) \hat{H}_{H_2}^{(1)} \psi(\vec{r}_2) = E \psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$$

DIVIDO PER $\psi(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_2)$

$$\frac{\hat{H}_{H_1} \psi(\vec{r}_1)}{\psi(\vec{r}_1)} + \frac{\hat{H}_{H_2} \psi(\vec{r}_2)}{\psi(\vec{r}_2)} = E$$

A QUESTO PUNTO POSSO SEPARARE LE VARIABILI E TROVO CHE POSSO FATTORIZZARE

$$\begin{cases} \hat{H}_{H_1}^{(1)} \psi_{1D}(\vec{r}_1) = E_1^{(1)} \psi_{1D}(\vec{r}_1) \\ \hat{H}_{H_2}^{(1)} \psi_{1D}(\vec{r}_2) = E_2^{(1)} \psi_{1D}(\vec{r}_2) \end{cases}$$

SONO DUE EQUAZIONI RISOLVIBILI (ALMENO NUMERICAMENTE) E PERMETTONO DI TROVARE

$$\psi^{(1)}(\vec{r}_1); \psi^{(1)}(\vec{r}_2); E_1^{(1)}; E_2^{(1)}$$

ORA $\psi^{(1)}(\vec{r}_1)$ E $\psi^{(1)}(\vec{r}_2)$ NON SONO NECESSARIAMENTE LE FUNZIONI ψ_{10} (SE PARTISSI DA CERTE ψ E RISOLVENDO SCHRÖDINGER TROVASSI LE STESS E FUNZIONI D'ONDA, ALLORA VORREBBE DIRE CHE È VERO CHE GLI e^- SI TROVANO IN STATI DESCRITTI DA $\psi(\vec{r}_1)$ E $\psi(\vec{r}_2)$, OVERO CHE È CORRETTA LA NIA IPOTESI INIZIALE), MA SARANNO COMUNQUE FUNZIONI D'ONDA CHE IN GENERE DIPENDERANNO DA n, l, m_l

$$\psi(\vec{r}_i) = \psi_{n_i l_i m_{l_i}}(\vec{r}_i)$$

OTTENUTO $\{\psi^{(1)}(\vec{r}_1), \psi^{(1)}(\vec{r}_2); E_1^{(1)}, E_2^{(1)}\}$ ITERO IL PROCESSO, QUINDI USANDO LE SOLUZIONI COSTRUISCO

$$\hat{H}_{H_1}^{(2)}, \hat{H}_{H_2}^{(2)}$$

RIPACCIO SCHRÖDINGER, RITROVO ALTRE FUNZIONI D'ONDA ED ENERGIE E ITERO ANCORA.

M. FERMO QUANDO VEDO CHE LE ENERGIE STIMATE CON QUESTO METODO NON CAMBIANO PIÙ, OSSIA SE CALCOLO

$$\Delta E_1^{(2)} = E_1^{(2)} - E_1^{(1)}$$

$$\Delta E_2^{(2)} = E_2^{(2)} - E_2^{(1)}$$

SE I VALORI DI $\Delta E_i^{(2)}$ SONO SUFFICIENTEMENTE PICCOLI, OSSIA, SE $\Delta E_i^{(2)} \leq \delta E$ PRELIMINARMENTE FISSATO COME CRITERIO DI CONVERGENZA, ALLORA CONSIDERIAMO $\psi_i^{(2)}(\vec{r}_i)$ E I VALORI $E_i^{(2)}$ COME LE SOLUZIONI DEL PROBLEMA.

NOTA LA CONVERGENZA O MENO DELLO STEP m -ESIMO DIPENDE DALLA RAGIONEVOLEZZA DELLE ψ IPOTIZZATO

NEL $(M-1)$ -ESIMO STEP.

ALLA STEP M -ESIMO SOLUZIONE DEL PROBLEMA HO

$$\psi^{(m)}(\vec{r}_i) = Y(\theta_i, \varphi_i) R^{(m)}(r_i) = Y_{\ell_i m_{\ell_i}}(\theta_i, \varphi_i) R_{m_i \ell_i}^{(m)}(r_i)$$

E COMPAGNONO LE ARMONICHE SFERICHE POICHÉ ABBIAMO UN' HAMILTONIANA SOLO RADIALE E FIN DALL' INIZIO FATTORIZZATO LA PARTE DI MOMENTO ANGOLARE CHE MI FA USCIRE LE $Y(\theta_i, \varphi_i)$.



ATTENZIONE

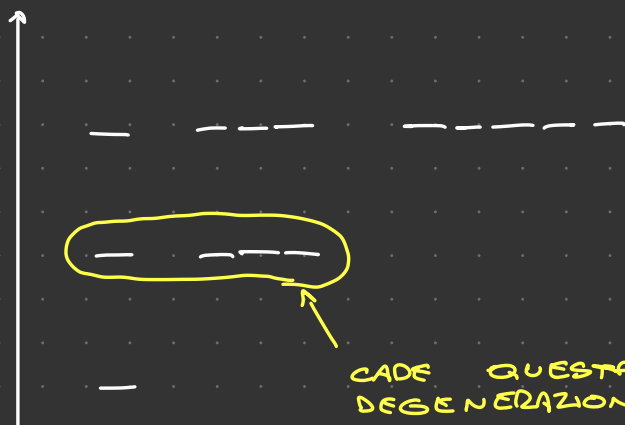
LE FUNZIONI $Y_{\ell_i m_{\ell_i}}(\theta_i, \varphi_i)$ SONO ESATTAMENTE LE ARMONICHE SFERICHE, MENTRE LE FUNZIONI $R_{m_i \ell_i}^{(m)}(r_i)$ NON SONO I POLINOMI DI LAGUERRE VISTI NELL' ATOMO DI IDROGENO (MA ABBASTANZA SIMILI).

MA SOPRATTUTTO ORA DECADE LA DEGENERAZIONE ACCIDENTALE

$$\Rightarrow E^{(m)} = E_1^{(m)} + E_2^{(m)} \\ = E_{m_1 \ell_1}^{(m)} + E_{m_2 \ell_2}^{(m)}$$

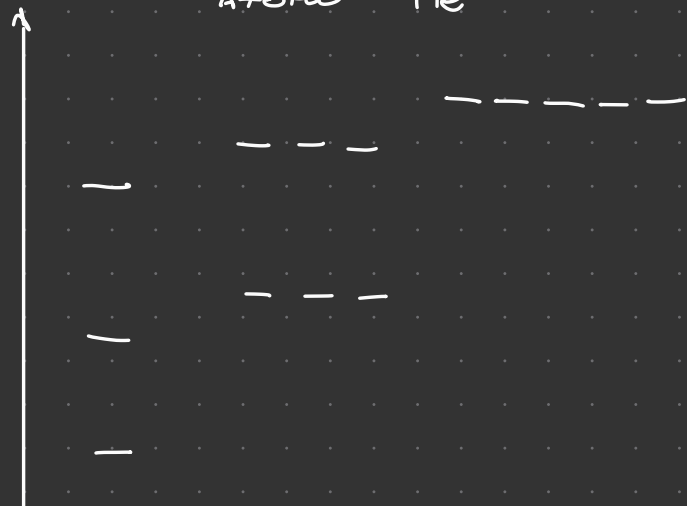
(IN H PER VIA DELLA FORMA DEL POTENZIALE IN AVEVO $E = E_m$, MENTRE ORA NON SUCCEDÈ)

ATOMO H



CADE QUESTA DEGENERAZIONE OSSIA A DIVERSI VALORI DI ℓ HO DIVERSI VALORI DI E

ATOMO He



L' ORBITALE 2D RISULTA PIÙ LEGATO DELL' ORBITALE 2P NEGLI ATOMI, MULTIELETTRONICI SI HA $E(\{m_i\}) \rightarrow E(\{m_i, \ell_i\})$

METODO DI HARTREE-FOCK

IL METODO DI HARTREE NON TIENE CONTO DELL'INDISTINGUIBILITÀ DEGLI ELETTRONI NEL SISTEMA ATOMICO.

INTRODUCIAMO LO SPIN, QUINDI LE FUNZIONI D'ONDA SARANNO

$$\psi(\vec{r}_1) = \psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1) \chi_{m_{s_1}}$$

$$\psi(\vec{r}_2) = \psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2) \chi_{m_{s_2}}$$

PER SEMPLICITÀ DENOTO

$$\{n_1, l_1, m_{l_1}\} = a$$

$$\{n_2, l_2, m_{l_2}\} = b$$

QUINDI

$$\psi_{a, m_{s_1}}(\vec{r}_1) = \psi_a(\vec{r}_1) \chi_{m_{s_1}}$$

$$\psi_{b, m_{s_2}}(\vec{r}_2) = \psi_b(\vec{r}_2) \chi_{m_{s_2}}$$

COMPATTO ANCORA

$$\{a, m_{s_1}\} = \alpha$$

$$\{b, m_{s_2}\} = \beta$$

→ α, β SONO TUTTA LA STRINGA DI NUMERI QUANTICI

QUINDI

$$\psi_\alpha(\vec{r}_1), \quad \psi_\beta(\vec{r}_2)$$

NON TENIAMO ANCORA CONTO DELL'INTERAZIONE SPIN-ORBITA, MA INTRODUCIAMO LO SPIN PER TENER CONTO DELLA SIMMETRIA DELLA FUNZIONE D'ONDA CHE DESCRIVE I DUE ELETTRONI (TENGO CONTO DELL'INDISTINGUIBILITÀ DEI 2 E DELL'INVARIANZA DI SCAMBIO CHE DEVE AVERE LA FUNZIONE D'ONDA).

DEVE VALERE L'INDISTINGUIBILITÀ DEGLI e^- , QUINDI

$$\psi_{\alpha\beta}(1,2) = \pm \psi_{\alpha\beta}(2,1) = \pm \psi_{\beta\alpha}(1,2)$$

CHE È EQUIVALENTE A CHIEDERE CHE IL MODULO DELLA FUNZIONE D'ONDA SIA INVARIANTE PER SCAMBIO $1 \leftrightarrow 2$

$$|\psi_{\alpha\beta}(1,2)|^2 = |\psi_{\alpha\beta}(2,1)|^2 = |\psi_{\beta\alpha}(1,2)|^2$$

QUINDI DOVREMO SIMMETRIZZARE O ANTISIMMETRIZZARE LE SOLUZIONI DEL PROBLEMA.

PERÒ STIAMO TRATTANDO e^- , QUINDI DAL PRINCIPIO DI PAULI SAPPIAMO CHE LA FUNZIONE D'ONDA DEV'ESSERE ANTISIMMETRICA

$$\psi_{\alpha\beta}(1,2) = -\psi_{\alpha\beta}(2,1) = -\psi_{\beta\alpha}(1,2)$$

FINO AD ORA ABBIAMO SCRITTO LA FUNZIONE D'ONDA CON SOLO COORDINATE SPAZIALI

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2)$$

MA ORA VOGLIO CHE VALGA, SE $\alpha = \beta$, QUINDI SE METTO 2 e^- NELLO STESSO STATO QUANTISTICO, CHE

$$\psi_{\alpha\alpha}(1,2) = -\psi_{\alpha\alpha}(2,1) = \psi_{\alpha\alpha}(1,2)$$

$1 \leftrightarrow 2$ $\alpha \leftrightarrow \alpha$

$$\Rightarrow \psi_{\alpha\alpha}(1,2) = 0$$

OSSIA IL PRINCIPIO DI PAULI.

ORA RISCOVO LA TRATTAZIONE DI HARTREE TENENDO CONTO DELL'ASIMMETRIA DELLA FUNZIONE D'ONDA, MA PER FARLO DEVO TENER CONTO DELLO SPIN, ALTRIMENTI SE NON LO GUARDASSI AVREI.

$$\psi_{aa}(1,2) = -\psi_{aa}(1,2) = 0$$

E NON POTREI METTERE 2 e^- IN 1 α , MA POSSO SE TENGO CONTO DI QUESTO GRADO DI LIBERTA' IN PIU' PER METTERE 2 e^- IN 1 α .

SE PRENDO $a = b = 1\alpha$ HO CHE LA FUNZIONE D'ONDA, SE ASSUMO PARTICELLE DISTINGUIBILI, E

$$\psi_{(1,2)} = \psi_{1\alpha}(\vec{r}_1) \chi_{\uparrow} \psi_{1\alpha}(\vec{r}_2) \chi_{\downarrow}$$

DOVE HO MESSO $m_{l,1} = \uparrow$ E $m_{l,2} = \downarrow$ PER FAR VALERE IL PRINCIPIO DI PAULI.

PERO' SE FACCESSI LO SCAMBIO $1 \leftrightarrow 2$ NON AUREI L'ANTISIMMETRIA, QUINDI DEVO SCRIVERE

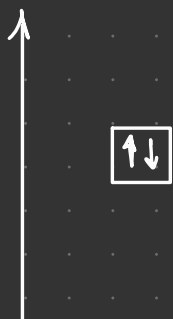
$$\psi_{(1,2)} = \frac{1}{2} [\psi_{1\alpha}(\vec{r}_1) \chi_{\uparrow} \psi_{1\alpha}(\vec{r}_2) \chi_{\downarrow} - \psi_{1\alpha}(\vec{r}_1) \chi_{\downarrow} \psi_{1\alpha}(\vec{r}_2) \chi_{\uparrow}]$$

$$= \psi_{1\alpha}(\vec{r}_1) \psi_{1\alpha}(\vec{r}_2) \frac{1}{2} [\chi_{\uparrow} \chi_{\downarrow} - \chi_{\downarrow} \chi_{\uparrow}]$$

$$= \psi_{1\alpha}(\vec{r}_1) \psi_{1\alpha}(\vec{r}_2) \frac{1}{2} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$$

SINGOLETTO DI SPIN

GRAFICAMENTE NEL DIAGRAMMA DI GROTRIAN LS



MA ATTENZIONE  NON RAPPRESENTA LO STATO $\frac{1}{2} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle]$, OSSIA IL SINGOLETTO. RAPPRESENTA

NOTA PERO' CHE NOI RICHIEDIAMO L'ASIMMETRIA DELLA FUNZIONE D'ONDA COMPLESSIVAMENTE, MA POTENDO FATTORIZZARE LA PARTE SPAZIALE E SPINORIALE E AVENDO LA PARTE SPINORIALE NECESSARIAMENTE ANTISIMMETRICA PER VIA DI PAULI ALLORA LA RICHIESTA DI ANTISIMMETRIA SI TRADUCE

NELLA CONDIZIONE DI SIMMETRIA DELLA PARTE SPAZIALE.

SE SONO IN $(1s)^2$ HO

$$\psi_{\alpha\beta}(1,2) = \left(\psi_{\text{SIMMETRICA}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right) \cdot \left(\chi_{\text{ANTISIMMETRICA}}(1,2) \right)$$

MA IN SITUAZIONI IN CUI HO 1 E 2 E' NON PER FORZA ENTRAMBI IN 1s POSSO ANCHE AVERE SITUAZIONI CON PARTE SPAZIALE ANTISIMMETRICA E SPINORIALE SIMMETRICA.

↓
QUESTA SITUAZIONE SI VERIFICA PARLANDO DI STATI PARA- E ORTO-.

QUINDI ABBIAMO VISTO CHE PER $[\text{He}] = (1s)^2$ LA FUNZIONE D'ONDA È

$$\psi_{\alpha\beta}(1,2) = \psi_{1s,1s}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \otimes \chi_{m_{s1}, m_{s2}}(1,2)$$

E IMPONENDO L'ANTISIMMETRIA DI $\psi_{\alpha,\beta}(1,2)$ OTTENIAMO

$$\chi_{m_{s1}, m_{s2}}(1,2) = \text{SINGOLETTO DI SPIN}$$

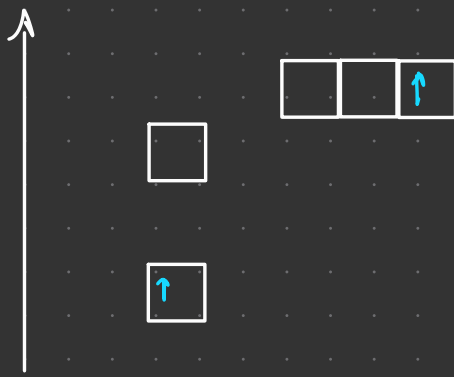
E QUINDI CON SPIN TOTALE

$$S = 0 \Rightarrow m_s = 0$$

ORA, GUARDIAMO IL CASO IN CUI ABBIAMO UN ELETTRONE IN 1s E L'ALTRO IN 2p, OSSIA ABBIAMO L'He IN UNO STATO ECCITATO

$$[\text{He}^*] = (1s)^1 (2p)^1$$

POSSIAMO SUPPORRE DI AVERE ANCORA UN SINGOLETTO DI SPIN



AVENDO UN SINGOLETTO DI SPIN DOBBIAMO
ANCORA SIMMETRIZZARE LA PARTE SPAZIALE

$$\psi_{10,2p}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

MA SE SCRIVESSI

$$\psi_{10,2p}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2p}(\vec{r}_2)$$

NON ANDREBBE BENE PERCHÉ CON UNO SCAMBIO
NON OTTENDO LO STESSO STATO.
DEVO SCRIVERE

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2p}(\vec{r}_2) + \psi_{2p}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) \right)$$

COSÌ DA OTTENERE UNA FUNZIONE GLOBALMENTE
ANTISIMMETRICA.

PERÒ IN QUESTO CASO NON HO LA
NECESSITÀ DI AVERE PER FORZA UN
SINGOLETTO DI SPIN VISTO CHE

$$\alpha = \{m_1, l_1, m_{e1}, \frac{1}{2}, m_{s1}\}$$

$$\beta = \{m_2, l_2, m_{e2}, \frac{1}{2}, m_{s2}\}$$

α E β LI POSSO DIFFERENZIARE NON SOLO
RENDENDO DIVERSI $m_{1,2}$, MA POSSO
ANCHE SCEGLIERE UNA SITUAZIONE CON
STESSI VALORI DI $m_{1,2}$ MA DIVERSI
 m, l ED m_e , CHE MI PERMETTONO IN
EGUAL MANIERA DI RISPETTARE IL PRINCIPIO
DI PAULI.

POSSO ANTISIMMETRIZZARE LA PARTE SPAZIALE
 E SIMMETRIZZARE LO SPIN (NOTA PERÒ
 CHE NON ESISTE SOLO UNO STATO DI SPIN
 SIMMETRICO POSSIBILE)

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{1s}(\vec{r}_1)\psi_{2p}(\vec{r}_2) - \psi_{2p}(\vec{r}_1)\psi_{1s}(\vec{r}_2))$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{\uparrow(1)}\chi_{\downarrow(2)} + \chi_{\downarrow(1)}\chi_{\uparrow(2)}) \\ \chi_{\uparrow(1)}\chi_{\uparrow(2)} \quad \text{(ENTRAME SPIN UP)} \\ \chi_{\downarrow(1)}\chi_{\downarrow(2)} \quad \text{(ENTRAME SPIN DOWN)} \end{array} \right.$$

QUINDI, HO 3 STATI DI SPIN POSSIBILI, OSSIA
 HO UN TRIPLETTO DI SPIN.

$$HO \quad S = 1 \quad \Rightarrow \quad m_s = \{0, \pm 1\}$$

CONVENZIONE

NEL DIAGRAMMA DI GROTRIAN
 QUANDO SONO NELLO STATO DI
 TRIPLETTO DISSEGNO ENTRAMBI GLI
 E CON LA FRECCIA $\uparrow$ (A
 PRESCINDERE DA QUALE DEI 3
 POSSIBILI STATI IO ABBIAMO).

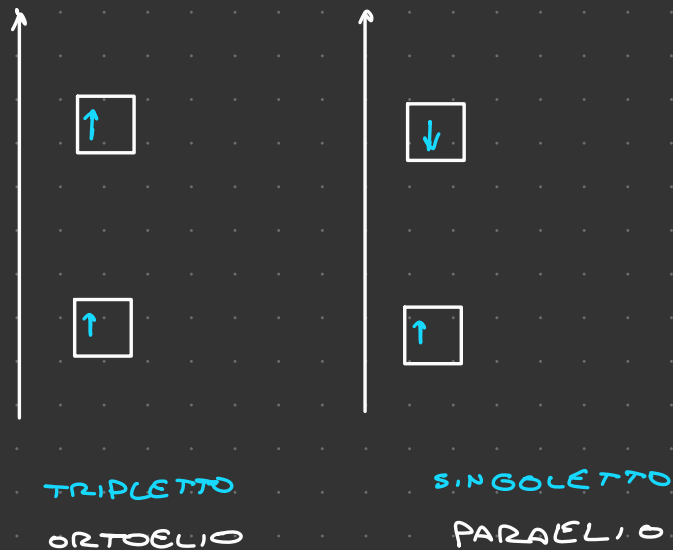
QUINDI IN TOTALE IO HO 4 STATI POSSIBILI
 (1 DI SINGOLETTO E 3 DI TRIPLETTO).

STATI PARA - E ORTO-

PRENDIAMO LO STATO ECCITATO

$$[\text{He}^*] = (1s)^1(2s)^2$$

ABBIAMO APPENA VISTO CHE PER STATI DEL GENERE POSSO AVERE LA PARTE SPAZIALE SIMMETRICA O ANTISIMMETRICA E IDEM PER LA PARTE SPINORIALE.



L' HAMILTONIANA SARÀ IN GENERALE

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{1,2}$$

MA ATTENZIONE PERCHÈ NON ABBIAMO ANCORA CONSIDERATO L'INTERAZIONE SPIN ORBITA, QUINDI IN $\hat{H}$ NON COMPARE ANCORA LO SPIN.

SE A QUESTO PUNTO RIFACCIAMO I CONTI DI HARTRY TENENDO CONTO DELLA SIMMETRIA O ANTISIMMETRIA DELLA FUNZIONE D'ONDA STIAMO SEGUENDO IL METODO CHIAMATO METODO DI HARTRY-FOCK.

FINTANTO CHE NON ACCENDO LO SPIN-ORBITA MI ASPETTO CHE GLI AUTOVALORI DI $\hat{H}$ NON CAMBINO SE SCELGO FUNZIONI D'ONDA SIMMETRIZZATE / ANTISIMMETRIZZATE O MENO, POICHÈ MI ASPETTO CHE L'ENERGIA CHE OTTENDO NON DIPENDA DALLO SPIN DELLE PARTICELLE.

INVECE SI OSSERVA CHE LA SCELTA TRA SINGOLETTO O TRIPLETTO MI CAMBIA IL

VALORE DELL' ENERGIA, QUESTO PERCHÈ QUESTA SCELTA MI IMPLICA LA SIMMETRIA O ANTISIMMETRIA DELLA PARTE SPAZIALE E 1/4 APPLICATA A FUNZIONI SPAZIALI SIMMETRICHE O ANTISIMMETRICHE MI DA AUTOVALORI DIVERSI.

SCELGO SINGOLETTO DI SPIN $\rightarrow$ ψ SPAZIALE SIMMETRICA $\rightarrow$ **PARAELIO**

SCELGO TRIPLETTO DI SPIN $\rightarrow$ ψ SPAZIALE ANTISIMMETRICA $\rightarrow$ **ORTOELIO**

IN GENERALE ABBIAMO

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) \overset{\text{PARA}}{+} \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) \right)$$

$\swarrow$
ORTO

QUALITATIVAMENTE POSSIAMO VEDERE COSA CAMBIA NEI DUE CASI ALL'AMPIEZZA DI PROBABILITÀ (DOPO LO FACCIAMO REGLO)

SE $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$ ORTO: L'AMPIEZZA DI PROBABILITÀ TENDE A 0

QUINDI NELLO STATO ORTO STIAMO SOPPRIMENDO LA PROBABILITÀ DI TROVARE I 2 e^- VICINI

PARA: L'AMPIEZZA NON TENDE A 0

$\Rightarrow$ ORTO DESCRIVE UNA SITUAZIONE CON GLI e^- PIÙ LONTANI TRA DI LORO RISPETTO LO STATO PARA.

QUESTA DISTANZA INFLUIRÀ SUL CALCOLO DELLA REPULSIONE ELETTROSTATICA NEI DUE CASI (LA REPULSIONE VIENE SOPPRESSA NEL CASO ORTO E MI ASPETTO CHE QUESTO STATO SIA PIÙ STABILE).

QUINDI VERO CHE L'ENERGIA DIPENDE DALLO STATO DI SPIN ANCHE SENZA INTRODURRE L'INTERAZIONE SPIN-ORBITA.

FACCIAMO UNA DESCRIZIONE QUANTITATIVA.
SCRIVO

$$[He] = 2^1 6^1$$

E POSSO AVERE

$$\psi_{ab}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{cases} \psi_{ab}^{(P)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \text{PARA} \\ \psi_{ab}^{(O)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \text{ORTO} \end{cases}$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) + \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2)) \cdot \left(\begin{smallmatrix} \text{SINGOLETTO} \\ S=0 \end{smallmatrix} \right) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) - \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2)) \cdot \left(\begin{smallmatrix} \text{TRIPLETTO} \\ S=1 \end{smallmatrix} \right) \end{cases}$$

DEGENERAZIONE 3
(UNA PER OGNI STATO
DI SPIN POSSIBILE)

ABBIAMO ANCORA

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}$$

$$\hat{H}_i = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \quad \hat{H}_{12} = + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad \text{con } r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

HO GIÀ CAPITO CHE SE CALCOLO

$$\langle \psi^{(O,P)} | \hat{H} | \psi^{(O,P)} \rangle$$

AURÒ RISULTATI DIVERSI.

IPOTIZZO CHE ψ_a , ψ_b SONO STATI DI SINGOLA PARTICELLA, OSSIA

$$\hat{H}_i \psi_{a,b}(\vec{r}_i) = E_{a,b} \psi_{a,b}(\vec{r}_i)$$

AUTOVALORE DI TIPO IDROGENOIDE

MA NON SO ANCORA CHE SUCCEDE CON $\hat{H}_{12}$.

FACCIAMO I CONTI

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(P,0)} | \hat{H} | \psi^{(P,0)} \rangle &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_{a6}^{(P,0)*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \psi_{a6}^{(P,0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \pm \psi_b^*(\vec{r}_1) \psi_a^*(\vec{r}_2) \right] (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}) \cdot \\ &\quad \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \pm \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) \right] \end{aligned}$$

SFRUTTIAMO LA LINEARITÀ E SPEZZIAMO I
VARII PEZZI, MA LASCIAMO ANCORA
 $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \left[\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \pm \right. \\ &\quad \pm \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) \pm \\ &\quad \pm \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_b^*(\vec{r}_1) \psi_a^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) + \\ &\quad \left. + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_b^*(\vec{r}_1) \psi_a^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) \right] \end{aligned}$$

PERÒ POSSO NOTARE CHE TRA I PEZZI C'È
UNA CERTA SIMMETRIA,
ABBREVIANDO SCRIVO

$$E^{(P,0)} = \frac{1}{2} \left([]_{\text{I}} \pm []_{\text{II}} \pm []_{\text{III}} + []_{\text{IV}} \right)$$

SPACCHETTIAMO $\hat{H}$ E ANALIZZIAMO I SINGOLI
PEZZI

$$\begin{aligned} []_{\text{I}} &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H}_1 \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) + \\ &\quad + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H}_2 \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) + \\ &\quad + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H}_{12} \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \end{aligned}$$

$\hat{H}_1$ AGISCE SOLO SULLE COORDINATE DELLA 1^a PARTICELLA (IDEM PER $\hat{H}_2$), QUINDI

$$\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) E_a \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \\ = E_a \int d\vec{r}_1 |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 \int d\vec{r}_2 |\psi_b(\vec{r}_2)|^2 = E_a$$

QUINDI

$$[]_I = E_a + E_b + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2)$$

IL 3^o PEZZO NON SO CHE FA, MA ALMENO HO L'AUTO CHE $\hat{H}_{12}$ È SOLO MOLTIPLICATIVA

$$= E_a + E_b + \underbrace{\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 |\psi_b(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}$$

$$\iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{(-e) |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 (-e) |\psi_b(\vec{r}_2)|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

- $e |\psi_a(\vec{r}_1)|^2$ È LA DISTRIBUZIONE PROBABILISTICA DI CARICA DEL PRIMO ELETTRONE (IDEM PER IL SECONDO).

QUINDI IN QUEL TERMINE STO CALCOLANDO UN'ENERGIA REPULSIVA MEDIA.

LO CHIARIAMO INTEGRALE DI COULOMB C ED È UN TERMINE POSITIVO CHE TENDE A DESTABILIZZARE (E_a, E_b SONO NEGATIVI)

$$[]_I = E_a + E_b + C$$

IL CONTO APPENA FATTO È IDENTICO PER $[]_{II}$ MA CON $a \leftrightarrow b$

$$[]_{II} = E_a + E_b + C$$

NOTA IN QUESTI DUE TERMINI NON DIFFERENZIO
ANCORA I CASI PARA E ORTO

VEDIAMO IL 2° TERMINE

$$\begin{aligned}
 []_{II} &= \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H}_1 \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) + \\
 &+ \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H}_2 \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) + \\
 &+ \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H}_2 \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) + \\
 &= E_b \underbrace{\int d\vec{r}_1 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_1)}_{=0 \text{ POICHÉ HO FUNZIONI O.N.}} \int d\vec{r}_2 \psi_b^*(\vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_2) + \\
 &+ E_a \cdot 0 + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2)
 \end{aligned}$$

NON RIUSCIAMO AD AVERE UN'IDEA INTUITIVA
DEL 3° INTEGRALE, LO CHIAMIAMO K. È
L'UNICA COSA CHE VEDO È CHE È
POSITIVO.

QUINDI ABBIAMO

$$[]_{II} = 0 + 0 + K = K$$

$[]_{III}$ È UGUALE A $[]_{II}$ MA CON $a \leftrightarrow b$

$$[]_{III} = 0 + 0 + K^* \quad \text{PERCHÉ HO } a, b \text{ SCAMBIATI NELL'INTEGRALE}$$

E QUINDI

$$\begin{aligned}
 E^{(P,0)} &= \frac{1}{2} \left\{ (E_a + E_b + C) \pm (K) \pm (K^*) + (E_a + E_b + C) \right\} \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ 2E_a + 2E_b + 2C \pm 2\text{Re}(K) \right\}
 \end{aligned}$$

CON UN MEZZO ABUSO CHIAMO $Re(K) = K$
COSÌ OTTENIAMO

$$E^{(P,0)} = E_a + E_b + C \pm K$$

TERMINE DI REPULSIONE ELETTROSTATICA
 $K > 0$ MA CHE È UN TERMINE CHE NON SI INTERPRETA

DOVE HO VISTO:

C = TERMINE DI REPULSIONE ELETTROSTATICA

K TERMINE POSITIVO MA CHE NON SI PUÒ BENE INTERPRETARE E CHE A SECONDA DEI CASI ($\pm$) LEGA O SLEGA IL SISTEMA

REMARK SE HO UN TERMINE " - (ENERGIA) " ALLORA QUELLO È UN TERMINE CHE LEGA.

QUINDI DALL'ESPRESSIONE DI $E^{(P,0)}$ VEDO CHE LA DIFFERENZA TRA LE DUE CONFIGURAZIONI È

$$\Delta E = 2K$$

E SI VEDE, DAL FATTO DI AVERE $-K$, CHE $E^o < E^p$,

$\Rightarrow$ LO STATO ORTO È PIÙ LEGATO RISPETTO LO STATO PARA

OSSERVAZIONE SE AVESSIMO AVUTO $a = b$, ALLORA NON AVREMMO PIÙ IL CASO ORTO E ABBIAMO SOLO UN MODO PER SCRIVERE $\psi_{00}(1,2)$, OSSIA CON LA PARTE SPAZIALE SIMMETRICA. QUINDI TROVERE:

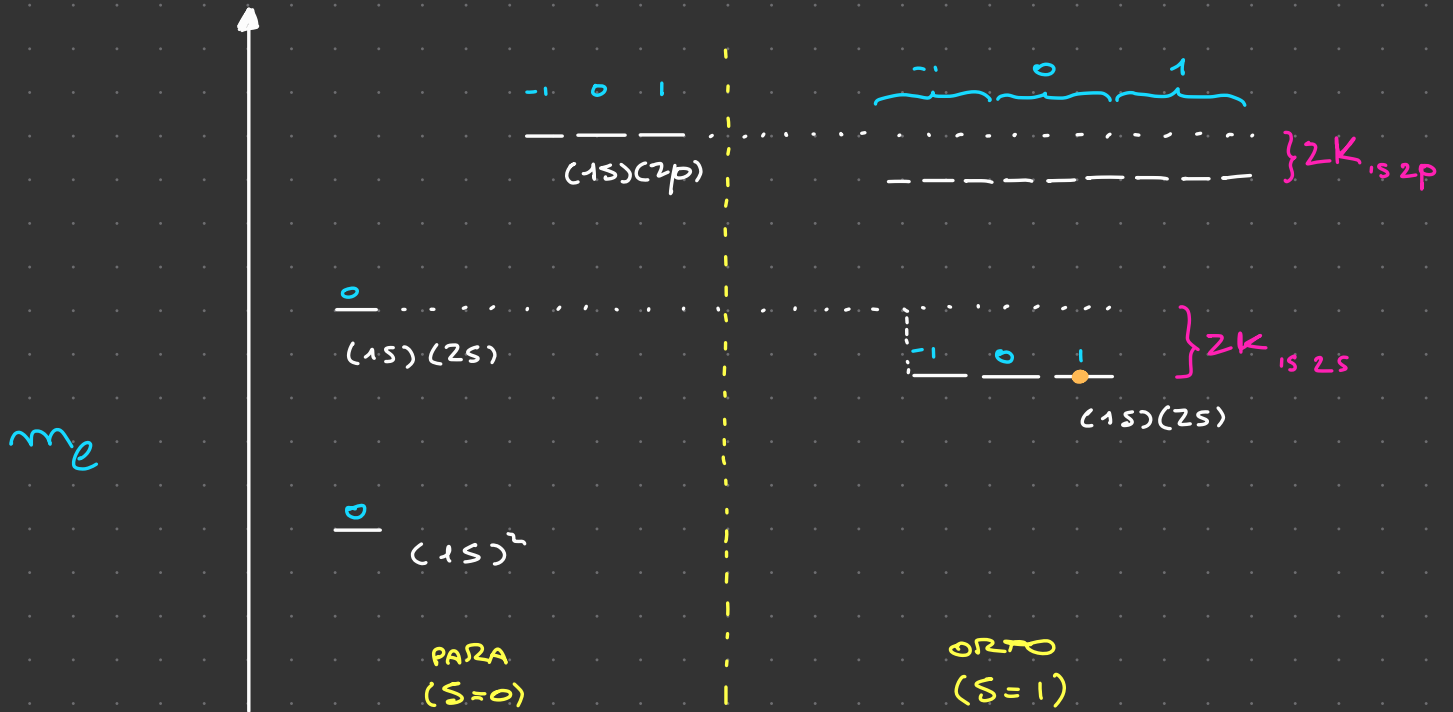
$$E^p = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_a^*(\vec{r}_2) (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{12}) \psi_a(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2)$$

$$= 2E_a + C$$

PROVIAMO A RAPPRESENTARE TUTTO IN UN DIAGRAMMA DI GROTRIAN NELLA RAPPRESENTAZIONE LS MA DEGLI STATI ATOMICI PARA E ORTO.

— = LIVELLI ENERGETICI CHE RAPPRESENTANO LO STATO DELL'ATOMO NELLA SUA COMPLESSITA'

⇒ NON HO PIÙ UN DIAGRAMMA DI SINGOLA PARTICELLA MA RAPPRESENTO TUTTO L'ATOMO



NOTA GLI STATI $(1s)(2s)$ PARA E ORTO NON SONO DEGENERI IN ENERGIA POICHÈ C'È IL TERMINE K E ABBIAMO VISTO CHE $\Delta E = 2K$

MENTRE INVECE I 3 SOTTOSTATI DI TRIPLETTO SONO DEGENERI TRA LORO IN ENERGIA.

NEL DISEGNO: L'ATOMO SI TROVA NELLO STATO $(1s)(2s)$ NELLO STATO DI TRIPLETTO CON $m_l = 1$

NOTA I DUE SHIFT $2K$ NON SONO UGUALI TRA LORO. RICORDA

$$K = \text{Re}(\langle ab | \hat{H}_{12} | ab \rangle)$$

E QUINDI A SECONDA DEGLI STATI 2,6
AVRÒ VALORI DI K DIVERSI.

DALLA FORMA DI K

$$K = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi_b(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2)$$

SE CHE PIÙ SCELGO STATI DI SINGOLA
PARTICELLA PIÙ ECCITATI (AD ESEMPIO $6 = 5d$)
PIÙ LA ψ_{5d} SARÀ DELOCALIZZATA RISPETTO ψ_{1s}
($a = 1a$) E QUINDI QUALITATIVAMENTE VEDO
CHE K DIVENTA SEMPRE PIÙ PICCOLO,
PROPRIO PERCHÉ $\psi_a \psi_b$ SARANNO SEMPRE MENO
SOVRAPPOSTE.

ANCHE IN QUESTO DIAGRAMMA POSSIAMO RAPPRESENTARE
TRANSIZIONI ENERGETICHE MA SARANNO
TRANSIZIONI CHE RIGUARDANO L'INTERO ATOMO.
LE REGOLE DI TRANSIZIONE DI DIPOLO
RIMANGONO LE STESSA, MA STA VOLTA
RIGUARDANO L, M_L ED S TOTALE

$$\Delta L = \pm 1, \quad \Delta M_L = 0, \pm 1$$

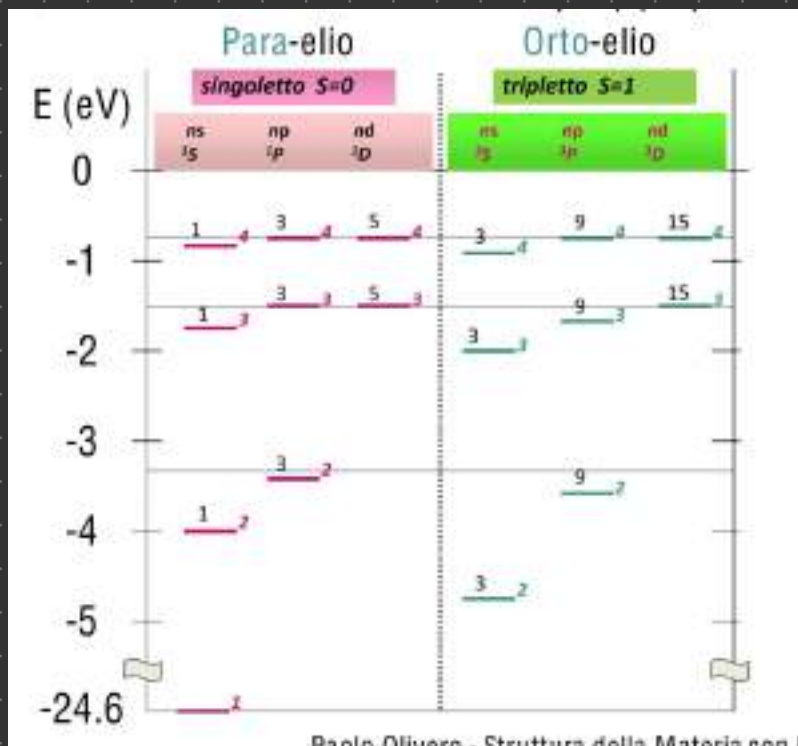
$$\Delta S = 0, \quad \Delta M_S = 0$$

E PER QUESTO GLI ATOMI DI He PARA
NON POSSONO TRANSIRE IN CONFIGURAZIONE ORTO
(ΔS SAREBBE $\neq 0$).

QUINDI È COME SE AVESSI DUE FAMIGLIE
DI CONFIGURAZIONI CHE NON SI PARLANO.

L'ATOMO DISEGNATO SI DICE IN UNO
STATO META-STABILE (CIOÈ IN UNA SPECIE DI
STATO FONDAMENTALE) PERCHÉ ESISTE UNO STATO
PIÙ STABILE ($(1s)^2$) MA LUI NON PUÒ
ARRIVARCI (O COMUNQUE CI ARRIVA CON UNA
PROBABILITÀ MOLTO BASSA).

GUARDIAMO IL CASO $[He^*] = (1s)(nl)$



IL PRIMO e^- È SEMPRE IN $1s$ E VIENE RAPPRESENTATO SOLO QUELLO IN nl

IL NUMERO IN NERO IN OGNI STATO È LA MOLTEPLICITÀ SU CIASCUNA RIGA

$$g = (2S+1)(2L+1)$$

POSSIAMO ANCHE VEDERE CHE ABBIAMO ENERGIE DI IONIZZAZIONE DIVERSE NELLE DUE CONFIGURAZIONI (PARA E ORTO ELIO).

Para-elio	
singoleto	
$(1s)(4d) \rightarrow$	-54,4 - 0,85
$(1s)(4p) \rightarrow$	-54,4 - 0,85
$(1s)(4s) \rightarrow$	-54,4 - 0,9
$(1s)(3d) \rightarrow$	-54,4 - 1,5
$(1s)(3p) \rightarrow$	-54,4 - 1,55
$(1s)(3s) \rightarrow$	-54,4 - 1,7
$(1s)(2p) \rightarrow$	-54,4 - 3,5
$(1s)(2s) \rightarrow$	-54,4 - 4,0
$(1s)(1s) \rightarrow$	-54,4 - 24,6

Orto-elio	
tripletto	
$(1s)(4d) \rightarrow$	-54,4 - 0,85
$(1s)(4p) \rightarrow$	-54,4 - 0,9
$(1s)(4s) \rightarrow$	-54,4 - 1,0
$(1s)(3d) \rightarrow$	-54,4 - 1,55
$(1s)(3p) \rightarrow$	-54,4 - 1,7
$(1s)(3s) \rightarrow$	-54,4 - 2,0
$(1s)(2p) \rightarrow$	-54,4 - 3,7
$(1s)(2s) \rightarrow$	-54,4 - 4,8

È POSSIAMO VEDERE CHE A PARITÀ DI STATO ECCITATO LO STATO ORTO-He È UN POCHINO PIÙ STABILE DEL RISPETTIVO PARA-He

NOTA PIÙ SALIAMO DI LIVELLO PIÙ QUESTA DIFFERENZA SI RIDUCE.

PROVIAMO AD USARE I VALORI NELL'ELENCO
SOPRA PER CALCOLARE GLI INTEGRALI DI
C E K

CONSIDERIAMO CONFIGURAZIONI (1s)(nl).
SAPPIAMO CHE IN GENERALE

$$E^{o,p} = E_a + E_b + C \mp K$$

E QUINDI

$$E^{(o)} = -E_{Ry} \frac{Z^2}{1^2} - E_{Ry} \frac{Z^2}{n^2} + C - K$$

$$E^{(p)} = -E_{Ry} \frac{Z^2}{1^2} - E_{Ry} \frac{Z^2}{n^2} + C + K$$

SUPPONIAMO CHE LE ENERGIE $E^{(o,p)}$ SIANO
SPERIMENTALMENTE DETERMINABILI (TABELLATI NELLA
PAGINA SOPRA) E CONOSCIAMO I VALORI
DI E_a ED E_b DALLA TEORIA DI BOHR.

QUINDI LE UNICHE INCOGNITE SONO C E K.

SOMMIAMO LE EQUAZIONI

$$E^{(o)} + E^{(p)} = 2(E_a + E_b) + 2C$$

$$\Rightarrow C = \frac{1}{2}(E^{(o)} + E^{(p)}) - (E_a + E_b)$$

FACCIAMO LA DIFFERENZA

$$\underbrace{E^{(p)} - E^{(o)}}_{>0} = 2K \Rightarrow K = \frac{1}{2}(E^{(p)} - E^{(o)})$$

POICHÉ LO STATO
PARA È MENO
LEGATO DI ORTO $\Rightarrow K > 0$

QUINDI IN QUESTO MODO POSSIAMO STIMARE
C E K.

PRIMA DI STIMARLI DISCRIVIAMO $E^{o,p}$
SEPARANDO L'ENERGIA DI IONIZZAZIONE E

L'ENERGIA DELL' e^- SPETTATORE (QUELLO IN 1D)

$$E^{(O,P)} = E_{1S} - E_I^{(O,P)}$$

ENERGIA DI IONIZZAZIONE È DEFINITA POSITIVA E IL TERMINE CHE LEGA È - (NUMERO) NEI VALORI TABELLATI

QUINDI

$$C = \frac{1}{2}(E_a - E_I^{(O)} + E_a - E_I^{(P)}) - (E_a + E_b)$$

$$= \frac{1}{2}(E_a - E_I^{(O)} + E_a - E_I^{(P)} - 2E_a - 2E_b)$$

$$= -\frac{1}{2}(E_I^{(O)} + E_I^{(P)}) - E_b$$

$$K = \frac{1}{2}(E_a - E_I^{(P)} - E_a + E_I^{(O)})$$

$$= \frac{1}{2}(E_I^{(O)} - E_I^{(P)})$$

COSÌ HO TOLTO I VALORI $E_{1D} = 54,4 \text{ eV}$ (DALLA TABELLA) E HO TENUTO SOLO I VALORI DI PRIMA IONIZZAZIONE $E_I^{(O,P)}$ CHE SONO QUELLI NELLA SECONDA COLONNA.

AD ESEMPIO PRENDENDO (1D)(2D)

$$\begin{cases} E_I^{(O)} = 4.8 \text{ eV} \\ E_I^{(P)} = 4.0 \text{ eV} \end{cases}$$

ALTRA EVIDENZA CHE LO STATO ORTO È PIÙ STABILE È CHE $E_I^O > E_I^P$, CHE SI DICE CHE DEVO SPENDERE PIÙ ENERGIA PER STRAPPARE UN e^- DALLO STATO ORTO RISPETTO QUANTO NE SPENDO NELLO STATO PARA.

FACENDO I CONTI ABBIAMO

$$C = -\frac{1}{2} (4.8 + 4.0) + E_{ry} \frac{Z^2}{m^2}, \quad Z = m = 2$$

$$= -\frac{1}{2} (4.8 + 4.0) + 13.6 = 9.2 \text{ eV}$$

$$K = \frac{1}{2} (4.8 - 4.0) = 0.4 \text{ eV}$$

OSS IL VALORE TROVATO PER C CI CONVINCE PERCHÈ È CIRCA E_{ry} E COME GIÀ SAPEVO LA REPULSIONE ELETTROSTATICA MEDIA È UN PEZZO TUTT'ALTRO CHE PERTURBATIVO E TRASCURABILE. RICORDA C È UN PEZZO CHE DESTABILIZZA L'ATOMO.

E VEDIAMO LA DIFFERENZA TRA PAPA E ORTO È 0.8 eV.

NELLE NOTE DI OLIVERO C'È ANCHE IL CONTO PER $(1s)'(2p)'$

OSS QUELLO FATTO NEL CAPITOLO APPENA CONCLUSO RIENTRA NEL PRINCIPIO VARIAZIONALE IL QUALE ENUNCIA CHE

$$E_{GS} \leq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \equiv \langle H \rangle$$

OSSIA FORNISCE UN LIMITE SUPERIORE PER L'ENERGIA DELLO STATO FONDAMENTALE. FATTE DELLE IPOTESI DI COME POSSA ESSERE FATTA ψ_{GS} MI CALCOLO $\langle H \rangle$ E MIGLIORANDO LA SCELTA DI ψ_{GS} MI AVVICINO SEMPRE DI PIÙ AL VALORE DI E_{GS} . IN REALTÀ PERÒ POSSO STIMARE ANCHE L'ENERGIA DI UNO STATO ECCITATO POICHÈ VALE

$$E_{FE} \leq \langle H \rangle$$

A PATTO CHE LE ψ_{FE} SIA $\perp$ ALLO STATO FONDAMENTALE ESATTO, CHE È SCONOSCIUTO PERÒ, SI FRUTTA PER QUESTO MOTIVO IL FATTO CHE PRESO $V(x)$ PARI $\Rightarrow \psi_0$ È PARI $\Rightarrow$ SE PRENDO ψ_{FE} DI SPARI SARÀ $\perp$.

RIFERIMENTI: GRIFFITHS CAP. 8, P. 343 E PROBLEMA 8.4

NOTAZIONE SPETTROSCOPICA

NOTAZIONE NELLA RAPPRESENTAZIONE LJ , QUINDI ABBIAMO

$$L, S, J, M_J$$

LJ PREFERITA AD LS PERCHÉ LA TRATTAZIONE SPIN-ORBITA È PIÙ COMODA IN QUESTA RAPPRESENTAZIONE.

LE REGOLE DI TRANSIZIONE NELL'APPROSSIMAZIONE DI DIPOLO SONO

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1$$

È UNA NOTAZIONE UTILIZZATA PER RAPPRESENTARE STATI ATOMICI. BANALMENTE POTREMMO DARE AD OGNI STATO ATOMICO UNA STRINGA DI 4 NUMERI, MA STORICAMENTE NON SI È FATTO COSÌ. AD OGNI VALORE DI L SI DA UNA LETTERA.

$$L = 0 \rightarrow S$$

$$L = 1 \rightarrow P$$

$$L = 2 \rightarrow D$$

ORA $S = \{0, 1\}$, A SECONDA CHE IO ABBIAMO UN SINGOLETTO O UN TRIPLETTO DI SPIN, E INDICHIAMO COME APICE A SX DEL VALORE DI L LA DEGENERAZIONE DI SPIN

ES

$$(1s)(3d) \\ l_1=0 \quad l_2=2$$

SONO IN UN TRIPLETTO

$$\begin{aligned} &\rightarrow L = 2 \rightarrow D \\ &\rightarrow q = 2S + 1 = 3 \end{aligned} \rightarrow {}^3D$$

COME PEDICE DESTRO SI METTE J

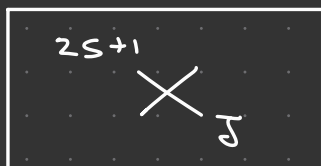
$$J = |L - S| \dots (L + S)$$

E NEL CASO SOPRA $J = \{1, 2, 3\}$
 QUINDI HO 3 STATI POSSIBILI

$${}^3D_1 \quad {}^3D_2 \quad {}^3D_3$$

OGNUNO DI QUESTI AVRA' UNA DEGENERAZIONE
 PER I VALORI POSSIBILI DI m_J ,

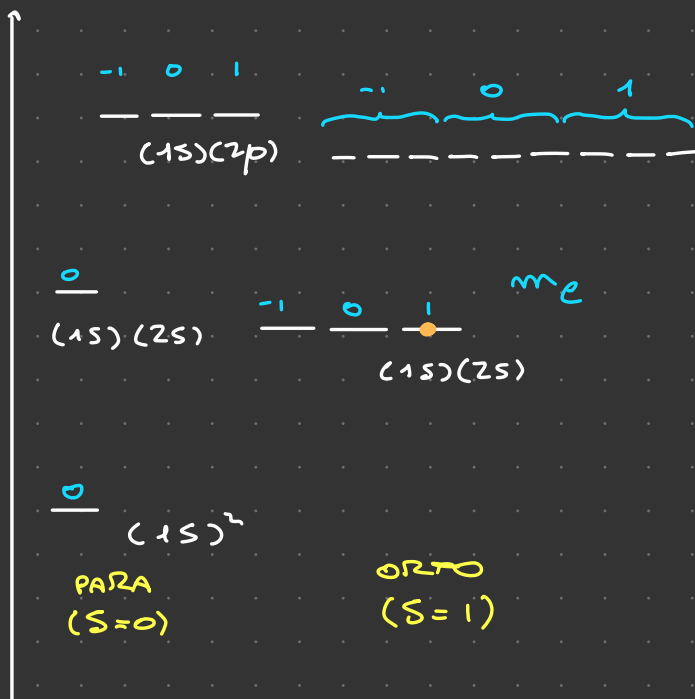
QUINDI LA NOTAZIONE SPETTROSCOPICA E'



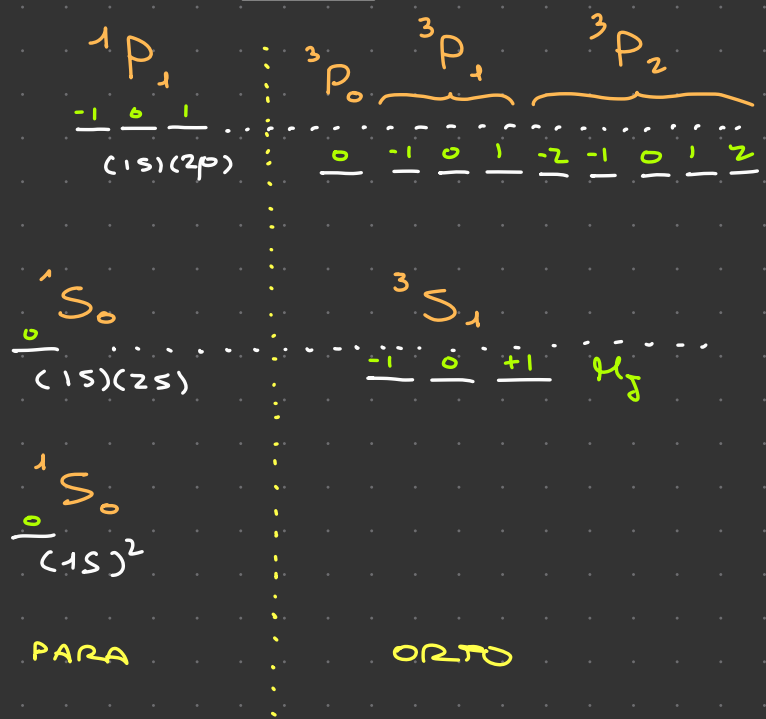
$$X = \{S, P, D, \dots\}$$

QUESTA NOTAZIONE COMUNICA QUALI SIANO I
 NUMERI QUANTICI MOMENTO ANGOLARE DA
 CONSIDERARE PER VEDERE SE UNA
 TRANSIZIONE E' CONSENTITA NELL'APPROSSIMAZIONE
 DI DIPOLO.
 POSSIAMO RIDISEGNARE GROTRIAN PER STATI ATOMICI
 MA STA VOLTA NELLA RAPPRESENTAZIONE LJ

LS



LJ



TERMINI SPETTROSCOPICI

POSSO VEDERE ALCUNI STATI:

^{ORTO}
(1s)(2s): $L=0, S=1, J=1 \rightarrow M_J = -1, 0, +1$

^{PARA}
(1s)(2p): $l_1=0, l_2=1; L=1, S=0, J=1 \rightarrow M_J = -1, 0, +1$

^{ORTO}
(1s)(2p): $L=1, S=1, J=0, 1, 2 \rightarrow M_J = -2, -1, 0, 1, 2$

NOTA CHE LA DEGENERAZIONE (NUMERO DI STATI) IN OGNI CONFIGURAZIONE È SEMPRE LO STESSO.

PER QUALUNQUE COPPIA DI STATI SI PUÒ VEDERE SE RISPETTANO LE REGOLE DI SELEZIONE E QUINDI SE LA TRANSIZIONE È POSSIBILE (OVIAMENTE IGNORANDO LE REGOLE DI SELEZIONE DEI NUMERI QUANTICI NON DEFINITI NELLA RAPPRESENTAZIONE LJ).

POSSIAMO RIPARLARE DI **INTERAZIONE SPIN-ORBITA**, MA ORA UTILIZZANDO $\vec{S}$ ED $\vec{L}$ TOTALI, ASSOCIATI AI NUMERI QUANTICI S, L . NELL'ATOMO H LO SPIN-ORBITA MI DICEVA CHE IL MOMENTO DI SPIN E IL MOMENTO ANGOLARE ORBITALE DEL SINGOLO E SI POSSONO ACCOPPIARE IN MODI DIVERSI STABILIZZANDO O DESTABILIZZANDO LIVELLI ENERGETICI (IN OGNI CASO PERÒ RIMUOVEVO UNA DEGENERAZIONE).

COME AVEVAMO GIÀ DETTO NELL'HAMILTONIANA COMPARE IL TERMINE SPIN-ORBITA

$$\hat{H}_{so} = c \vec{L} \cdot \vec{S} \quad c \in \mathbb{R}$$

ABBIAMO GIÀ VISTO CHE

$$\vec{\hat{L}} \cdot \vec{\hat{S}} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

IL CUI AUTOVALORE È

$$\frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

E NELLA RAPPRESENTAZIONE LJ I 3 NUMERI QUANTICI J, L, S SONO BEN DEFINITI, QUINDI NON DANNO PROBLEMI GLI AUTOVALORI DI $\hat{H}_{SO}$, CHE SARANNO

$$\Delta E_{so} = c \frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

CHE COME NEL CASO DI H MI TOGLIERANNO ALMENO IN PARTE LA DEGENERAZIONE

VEDIAMO ALCUNI STATI ATOMICI.

- 1S_0 : $L=0, S=0, J=0$

$$\Rightarrow \Delta E_{so} = 0 \Rightarrow \text{IL LIVELLO } (1S)^2 \text{ NON SENTE SPIN-ORBITA}$$

(IDEM $(1S)(2S)$)

- 1P_1 : $L=1, S=0, J=1$

$$\Rightarrow \Delta E_{so} = c \frac{\hbar^2}{2} (2 - 2 - 0) = 0$$

QUINDI ANCHE 1P_1 NON SENTE UNA TRASLAZIONE ENERGETICA DOVUTA ALLO SPIN ORBITA.

- 3S_1 : $L=0, S=1, J=1$

$$\Rightarrow \Delta E_{so} = 0$$

- 3P_0 : $L=1, S=1, J=0$

$$\Rightarrow \Delta E_{so} = c \frac{\hbar^2}{2} (-4)$$

QUINDI QUESTO STATO SUBIRÀ UNO SHIFT CHE STABILIZZA (PER IL SEGNO MENO) MA VEDO ANCHE

$$^3P_1 \Rightarrow \Delta E_{so} = c \frac{\hbar^2}{2} (-2)$$

$$^3P_2 \Rightarrow \Delta E_{so} = c \frac{\hbar^2}{2} (2)$$

QUINDI 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 SI RIMUOVE LA DEGENERAZIONE TRA E SI HA



Posso rimuovere la degenerazione che rimane con l'effetto Zeeman, che però tira in ballo m_l ed m_s che nella rappresentazione $L\vec{S}$ che stiamo usando non sono ben definiti e quindi non posso usare il momento magnetico atomico calcolato con $\vec{L}$ ed $\vec{S}$, ma devo ragionare proiettando gli stati su autovalori di M_J , quindi abbiamo un momento magnetico dato da $\vec{J}$. Quello che stiamo facendo è l'effetto Zeeman anomalo.

Se accendiamo un $\vec{B}$ allora si accende un altro termine dell'Hamiltoniana che è dato da

$$\Delta E_Z = g_{J,L,S} B \mu_B M_J$$

↪ non da banale calcolare

E avrò



A differenza della teoria vista prima, ora per via del fattore gromagnetico $g_{J,L,S}$ dipendendo da J, L ed S si rende i quanti di energia che traslano gli stati non più tutti uguali tra loro, ma diversi a seconda dei valori di J, L ed S . Questa è la caratteristica che si fa chiamare questo effetto Zeeman anomalo.

L'EFFETTO ZEEHAN ANOMALO LO VEDIAMO QUANDO $S \neq 0$

SE VOGLIO VEDERE QUALI SONO GLI STATI PIÙ LEGATI O MENO LEGATI C'È UNA GERARCHIA DI ENERGIA CHE MI DICE COME SI DIFFERENZIANO I LIVELLI ENERGETICI

1. VALORI DI m_1 ED m_2
2. A PARITÀ DI m_1 ED m_2 C'È LA DIFFERENZIAZIONE ORTO E PARA
3. INTERAZIONE SPIN-ORBITA
4. EFFETTO ZEEHAN

A QUESTO PUNTO HO MASSIMIZZATO LA DIFFERENZIAZIONE IN ENERGIA E NON HO PIÙ DEGENERAZIONE.

POSSIAMO CALCOLARE IL FATTORE GIROMAGNETICO

g_{JLS}

IMMAGINO DI PROIETTARE $\vec{L}$ ED $\vec{S}$ SU $\vec{J}$

$$\vec{L}_J = \frac{\vec{L} \cdot \vec{J}}{J^2} \vec{J} = (\vec{L} \cdot \hat{J}) \hat{J}$$

$$\vec{S}_J = \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2} \vec{J}$$

SAPPIAMO DI AVERE

$$\vec{B} = B \hat{z}$$

$$\Delta E = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = -\mu_{J_z} B$$

POSSIAMO SCRIVERE

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{e}{2m} \vec{L}_J - \frac{e}{2m} g_s \vec{S}_J$$

CALCOLIAMO $\vec{L}_J$ ED $\vec{S}_J$

RICORDO

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \Rightarrow \vec{L} = \vec{J} - \vec{S}$$

$$\Rightarrow L^2 = J^2 + S^2 - 2\vec{S} \cdot \vec{J}$$

$$\Rightarrow \vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2)$$

COSÌ OTTENGO

$$\vec{S}_J = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \vec{J}$$

E ANALOGAMENTE

$$\vec{L} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(J^2 + L^2 - S^2)$$

$$\vec{L}_J = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} \vec{J}$$

COSÌ

$$\vec{\mu}_J = -\frac{e}{2m} \left[\frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} + g_s \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \right] \vec{J}$$

E AVENDO SOLO MODULI QUADRI SE MI METTO NELLA RAPPRESENTAZIONE L_J HO TUTTI I NUMERI QUANTICI CHE MI SERVONO BEN DEFINITI. POSSO PROIETTARE SU z

$$(\vec{\mu}_J)_z = -\frac{e}{2m} [\dots] J_z$$

MA J_z È ANCORA BEN DEFINITA E POSSO METTERCI L'AUTOVALORE

$$\begin{aligned} (\vec{\mu}_J)_z &= -\frac{e}{2m} [\dots] \hbar m_j \\ &= \mu_B [\dots] m_j \end{aligned}$$

E QUINDI OTTENGO

$$\Delta E_z = -(\mu_s)_z \cdot B = +\mu_B [\dots] \hbar_s B$$

E HO RITROVATO L'EFFETTO ZEEHAN MA CON
UN TERMINE [...] CHE DIPENDE DA J, L, S

IL TERMINE $g_{JLS} = [\dots]$ È IL FATTORE
GIROMAGNETICO
(CALCOLO NON FATTO IN AULA)

$$\begin{aligned} g_{JLS} &= \left[\frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} + g_s \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \right] \\ &= \left\{ \frac{\hbar^2 [j(j+1) + l(l+1) - s(s+1)]}{2\hbar^2 j(j+1)} + g_s \frac{\hbar^2 [j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)]}{2\hbar^2 j(j+1)} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{j(j+1)} \left\{ (1 + g_s) j(j+1) + (1 - g_s) l(l+1) + (g_s - 1) s(s+1) \right\} \end{aligned}$$

PER $g_s \approx 2$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{1}{2} \frac{1}{j(j+1)} \left\{ 3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ 3 + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{j(j+1)} \right\} \\ &= \left\{ 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right\} \end{aligned}$$