

1 Atomo a due elettroni

1.1 Proprieta' della funzione d'onda

Nell' ipotesi di massa nucleare infinita, l' Hamiltoniana di un atomo con due elettroni e'

$$H = H_0^1 + H_0^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

con

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

In coordinate atomiche, $m = 1$, $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$, $\hbar = 1$. L' energia e' misurata in unita' di $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$ e dunque e' uguale a due volte l'energia dello stato fondamentale dell' atomo di idrogeno.

In coordinate atomiche possiamo scrivere

$$H = H_0^1 + H_0^2 + \frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|}$$

con

$$H_0^1 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}$$

ed occorre risolvere

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

La Hamiltoniana e' invariante per scambio di particelle. Quindi, anche la densita' di probabilita' di trovare la particella 1 in \mathbf{r}_1 e la 2 in \mathbf{r}_2 deve rimanere identica per scambio di particelle. Quindi

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2$$

Ne consegue che $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\phi}\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$. In piu', se permuto due volte, devo tornare alla stessa funzione d'onda, per cui $e^{2i\phi} = 1$. Formalmente questo si puo' scrivere definendo un operatore permutazione \mathcal{P}_{12} la cui azione e'

$$\mathcal{P}_{12}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

L' applicazione successiva di \mathcal{P}_{12}

$$\mathcal{P}_{12}^2\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Questa ultima relazione puo' essere vista come una equazione con autovalore 1. Quindi l'autovalore di \mathcal{P}_{12} puo' essere solo ± 1 . Dunque,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

La invarianza della Hamiltoniana per scambio di particelle dunque pone un vincolo notevole alle funzione d'onda, che puo' essere solo simmetrica (+1) o anti-simmetrica (-1) per scambio di coordinate. Le funzioni d'onda simmetriche sono chiamate *para* mentre quelle antisimmetriche per scambio di coordinate *orto*.

Se un operatore A e' invariante per scambio di particelle, ne consegue che

$$\langle \Psi_{orto} | A | \Psi_{para} \rangle = 0$$

Infatti, se scambiamo gli indici di integrazione 1 e 2 e utilizziamo la parita' per scambio

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_{orto}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_{para}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \Psi_{orto}^*(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) A(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \Psi_{para}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \\ &= - \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1 \Psi_{orto}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Psi_{para}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

La funzione d'onda completa e' il prodotto di una parte spaziale (para o orto) ed una parte di spin. Le parte di spin puo' essere scritta o nella base $|S_1, m_{s1}, S_2, m_{s2}\rangle$ o nella base $|S_1, S_2, S, m_S\rangle$. In quest'ultima rappresentazione, le funzioni d'onda di spin sono scritte come (in breve $|m_{s1}, m_{s2}\rangle$ o $|S, m_S\rangle$)

$$|1, 1\rangle = |1/2, 1/2\rangle \quad |1, -1\rangle = |-1/2, -1/2\rangle \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 1/2\rangle + |1, -1/2\rangle)$$

e

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 1/2\rangle - |1, -1/2\rangle)$$

Lo stato di tripletto e' formato da funzioni d'onda di spin simmetriche per scambio di particelle, mentre il singoletto e' formato da una funzione d'onda di spin anti-simmetrica per scambio di particelle.

1.1.1 Base S^2, S_z

Nella rappresentazione S_1, S_2, m_{s1}, m_{s2} la base e' costituita dalle seguenti quattro autofunzioni

$$\begin{aligned} \chi_1(1, 2) &= \alpha(1)\alpha(2) && \uparrow\uparrow \\ \chi_2(1, 2) &= \beta(1)\beta(2) && \downarrow\downarrow \\ \chi_3(1, 2) &= \alpha(1)\beta(2) && \uparrow\downarrow \\ \chi_4(1, 2) &= \beta(1)\alpha(2) && \downarrow\uparrow \end{aligned}$$

L'operatore S_z in questa base e' espresso come

$$S_z \chi_1(1, 2) = (S_{1z} + S_{2z})\alpha(1)\alpha(2) = \frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{2} = \hbar\alpha(1)\alpha(2)$$

$$S_z \chi_2(1, 2) = (S_{1z} + S_{2z})\beta(1)\beta(2) = -\frac{\hbar}{2} - \frac{\hbar}{2} = -\hbar\beta(1)\beta(2)$$

$$S_z \chi_3(1, 2) = (S_{1z} + S_{2z})\alpha(1)\beta(2) = \frac{\hbar}{2} - \frac{\hbar}{2} = 0$$

$$S_z \chi_4(1, 2) = (S_{1z} + S_{2z})\beta(1)\alpha(2) = -\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{2} = 0$$

e quindi una rappresentazione matriciale diagonale.

L'operatore S^2 puo' essere scritto come

$$S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 \cdot S_2$$

la rappresentazione matriciale di $S_1^2 + S_2^2$ e' semplicemente data dalla matrice $\frac{3}{2}\hbar^2 I$, con I matrice unita'. Infatti, su un generico stato $\chi_k(1, 2)$

$$(S_1^2 + S_2^2)\chi_1(1, 2) = (S_1^2 + S_2^2)\alpha(1)\alpha(2) = \left(\frac{3\hbar^2}{4} + \frac{3\hbar^2}{4}\right)\alpha(1)\alpha(2) = \frac{3}{2}\hbar^2\alpha(1)\alpha(2)$$

il termine $2S_1 \cdot S_2$ puo' essere scritto come

$$2S_1 \cdot S_2 = 2\left[\frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) + S_{10}S_{20}\right]$$

dove l' operatore $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ agisce come

$$S_{\pm}|s, m_s \rangle = \hbar\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)}|s, m_s \pm 1 \rangle$$

Poiche' abbiamo $s = 1/2$, esistono solo due casi non nulli

$$S_+|1/2, 1/2 \rangle = \hbar\sqrt{3/4 - 1/2(1/2 - 1)}|1/2, -1/2 \rangle = \hbar|1/2, -1/2 \rangle$$

e

$$S_-|1/2, -1/2 \rangle = \hbar\sqrt{3/4 + 1/2(-1/2 + 1)}|1/2, 1/2 \rangle = \hbar|1/2, 1/2 \rangle$$

Possiamo dunque scrivere, tenendo solo i termini non nulli

$$2S_1 \cdot S_2 \chi_1(1, 2) = 2S_{10}S_{20}\alpha(1)\alpha(2) = 2\frac{\hbar^2}{4}\alpha(1)\alpha(2) = \frac{\hbar^2}{2}\alpha(1)\alpha(2)$$

$$2S_1 \cdot S_2 S_z \chi_2(1, 2) = 2(S_{10}S_{20})\beta(1)\beta(2) = 2\frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\beta(2) = \frac{\hbar^2}{2}\beta(1)\beta(2)$$

$$2S_1 \cdot S_2 \chi_3(1, 2) = (S_{1-}S_{2+} + 2S_{10}S_{20})\alpha(1)\beta(2) = \frac{\hbar^2}{2}\beta(1)\alpha(2) - 2\frac{\hbar^2}{4}\alpha(1)\beta(2)$$

$$2S_1 \cdot S_2 \chi_4(1, 2) = (S_{1+}S_{2-} + 2S_{10}S_{20})\beta(1)\alpha(2) = \frac{\hbar^2}{2}\alpha(1)\beta(2) - 2\frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\alpha(2)$$

Sommando $S_1^2 + S_2^2$ con $2S_1 \cdot S_2$ troviamo come rappresentazione matriciale di S^2 nella base $\chi_1(1, 2)$, $\chi_2(1, 2)$, $\chi_3(1, 2)$ e $\chi_4(1, 2)$

$$S^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Possiamo diagonalizzare la matrice calcolando il determinante dell'ultimo quadrato

$$\det = (1 - \lambda)^2 - 1$$

per cui

$$1 - \lambda = \pm 1$$

le cui soluzioni sono $\lambda = 0$ e $\lambda = 2$. Nella rappresentazione S, S_1, S_2, m_S la nuova base (indicata schematicamente come $|S, M_S\rangle$)

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= \alpha(1)\alpha(2) && \uparrow\uparrow \\ |1, -1\rangle &= \beta(1)\beta(2) && \downarrow\downarrow \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) && \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) && \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \end{aligned}$$

In questa nuova base

$$S^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Le prime 3 autofunzioni sono simmetriche per scambio di particella e hanno autovalore di $S^2 = 2$ (e dunque $S = 1$) e formano lo stato di triplette, mentre la quarta e' antisimmetrica, ha $S = 0$ e forma lo stato di singoletto.

1.2 Il principio di Pauli

Il principio di Pauli postula che le particelle quantistiche hanno una proprieta' intrinseca legata alla simmetria per scambio. Gli elettroni sono descritti da una funzione d'onda che e' globalmente antisimmetrica (fermioni). I bosoni sono invece descritti da funzioni d'onda globalmente simmetriche. Globalmente indica per scambio simultaneo di posizione e spin. Questo principio determina un accoppiamento tra variabili spaziali e variabili di spin anche in assenza di un termine del genere nella Hamiltoniana. Infatti, le funzioni spaziali *para* devono per forza moltiplicare una funzione di spin antisimmetrica (singoletto, $S = 0$) mentre le funzioni *orto* devono moltiplicare il tripletto ($S = 1$)

2 Schema di livelli per atomo a due elettroni - particelle indipendenti

Iniziamo con una approssimazione forte, in cui consideriamo e^2/r_{12} come una perturbazione sull'Hamiltoniana $H_0 \equiv H_0^1 + H_0^2$. Lo schema dei livelli energetici di H_0 e'

$$E_{n_1, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = \frac{E_1}{n_1^2} + \frac{E_1}{n_2^2}$$

dove $E_1 < 0$ e' Z^2 volte l'energia del ground state dell'atomo di idrogeno.

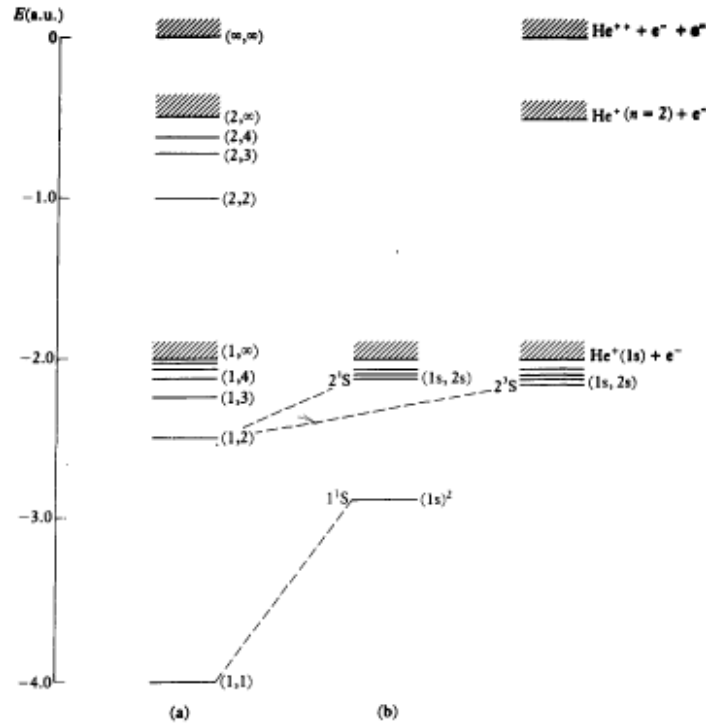
Le funzioni d'onda associate sono il prodotto delle funzioni d'onda della particella 1 e 2 e possono essere dunque scritte come

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{n_1 l_1 m_1 m_{s_1}}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2 l_2 m_2 m_{s_2}}(\mathbf{r}_2)$$

Lo stato fondamentale e' dato da $n_1 = n_2 = 1$. L'energia corrispondente e'

$$E_{gs} = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{2} = -Z^2$$

Il primo insieme di livelli eccitati e' dato da $n_1 = 1, n_2 = 2, \dots, \infty$, il secondo gruppo da $n_1 = 2, n_2 = 2, \dots, \infty$ e cosi' via. E' importante notare che il primo gruppo di livelli (che si conclude superiormente con l'elettrone 2 libero nel continuo) ha energia minore del secondo gruppo in cui entrambi gli elettroni sono nel primo stato eccitato. La colonna di sinistra mostra i livelli corrispondenti.



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

In questo schema di elettroni non interagenti, le funzioni d'onda non sono automaticamente simmetriche (eccetto che per lo stato fondamentale). Occorre dunque simmetrizzarle. Limitandoci al caso di atomo con due elettroni (cioè per energie minori della ionizzazione del primo elettrone) la parte spaziale delle funzioni d'onda è scrivibile come

$$\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \quad \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\phi_{nlm}(\mathbf{r}_1)$$

Da ciascuna di queste combinazioni possiamo scrivere una funzione simmetrica ed una antisimmetrica (nello stato fondamentale la parte antisimmetrica si annulla)

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sqrt{\frac{1}{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\phi_{nlm}(\mathbf{r}_1)]$$

La parte simmetrica (para) si associa al singoletto, mentre quella anti-simmetrica al tripletto di spin.

Per individuare gli stati, possiamo far uso della classificazione $^{2S+1}L_J$, dove il valore di L si indica con una lettera S, P, D, F, G .

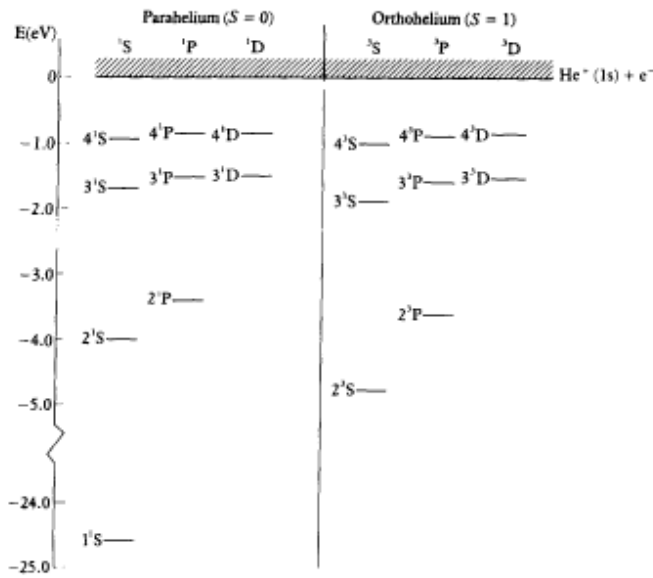
2.1 Previsioni qualitative dello schema di livelli

Vediamo alcune considerazioni che ci consentano di prevedere come lo schema di hamiltoniana indipendente si modifichera' introducendo le interazioni.

- Stati a diverso l avranno energie diverse: La presenza del secondo elettrone fa si che il potenziale di interazione con il nucleo sia schermato. Per r molto grande, il potenziale e' $(Z - 1)/r$ mentre per r piccolo e' Z/r . Dunque la degenerazione accidentale in l non sara' piu' presente. Ci possiamo aspettare che stati con l piccolo, essendo piu' vicini al nucleo abbiano una energia minore.
- Stati para e orto avranno energie differenti: Consideriamo il caso in cui i due elettroni sono vicini $\mathbf{r}_2 \approx \mathbf{r}_1 \approx \mathbf{r}$. La funzione d'onda simmetrica *nello spazio* e' diversa da zero, mentre quella antisimmetrica *nello spazio* e' circa nulla. Dunque gli elettroni non possono essere vicini nella soluzione *orto*. Quindi ci aspettiamo una minore repulsione e di conseguenza una energia minore.

Infine, per indicare gli stati useremo la seguente convenzione $n^{2S+1}L$, dove S e' il momento angolare totale di spin ($S=1$ o 3), L il momento angolare orbitale totale ed n l'autovalore radiale dell' elettrone non nello stato $1s$. Possiamo anche scrivere $1s2n^{2S+1}L$. Per L si usano le lettere S, P, D, F .

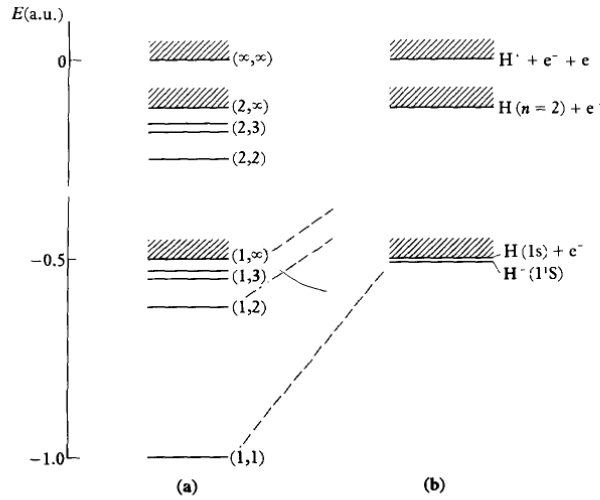
Dunque qualitativamente ci aspettiamo un diagramma di livelli del tipo



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

3 Il caso H^-

Nel caso dell' H^- , il fatto che $Z = 1$ fa sì che il termine repulsivo tra i due elettroni sia confrontabile con l' Hamiltoniana imperturbata e le previsioni qualitative fatte fin qui hanno una valenza molto limitata. Infatti, lo spettro dell' H^- ha tutti gli stati eccitati con energia maggiore dello stato ionizzato.



6.6 (a) The energy spectrum given by expression [6.32] with $Z = 1$. The levels are labelled by (n_1, n_2) .
 (b) The energy spectrum of H^- .

4 Lo stato fondamentale di un atomo con due elettroni

4.1 Perturbazione su elettroni non interagenti

La funzione d'onda imperturbata è $\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)$ con

$$\phi_{1s}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr}$$

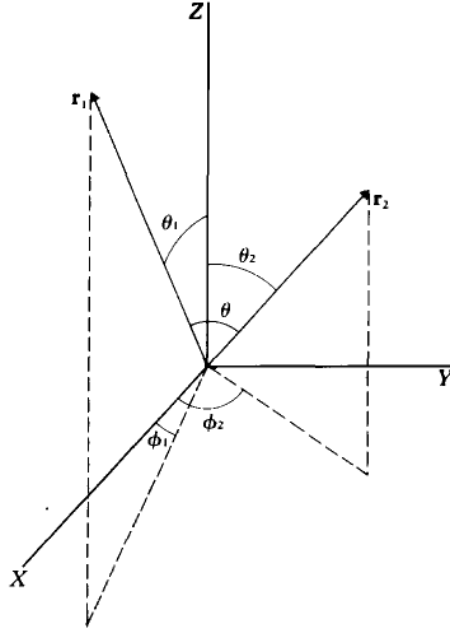
La perturbazione è (scrivendo $e^2 = 1$)

$$W = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

Poiché il livello non è degenero la variazione all'energia introdotta dalla perturbazione si calcola come

$$E_W = \langle \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \rangle =$$

$$\left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 \int_0^\infty \int \int e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2$$



6.7 The polar coordinates of vectors \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 .

L'inverso della distanza relativa si puo' scrivere come

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_{<})^l}{(r_{>})^{l+1}} Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2)$$

dove $r_{<}$ ($r_{>}$) e' il piu' piccolo (grande) tra il modulo di \mathbf{r}_1 e di \mathbf{r}_2

Per cui

$$E_W = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 \int_0^{\infty} e^{-2Z(r_1+r_2)} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_{<})^l}{(r_{>})^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \int \int Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2$$

L'Integrale sulla parte angolare si calcola inserendo $1 = 4\pi Y_{00}(\Omega_1) Y_{00}^*(\Omega_2)$ per cui

$$\int \int Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 = 4\pi \int Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_1) d\Omega_1 \int Y_{00}^*(\Omega_2) Y_{lm}(\Omega_2) d\Omega_2 = 4\pi \delta_{l,0} \delta_{m,0}$$

per cui

$$E_W = (4\pi)^2 \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 \int_0^{\infty} e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{>}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

Ora occorre spezzare l'integrale in due parti, associando $r_{>}$ a r_1 o a r_2

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

e definendo $y_1 = 2Zr_1$ e $y_2 = 2Zr_2$,

$$E_W = \frac{Z}{2} \int_0^\infty dy_1 y_1 e^{-y_1} \int_0^{y_1} dy_2 e^{-y_2} y_2^2 + \frac{Z}{2} \int_0^\infty dy_1 y_1^2 e^{-y_1} \int_{y_1}^\infty dy_2 e^{-y_2} y_2$$

I due integrali sono risolti nella sezione successiva e sono uguali rispettivamente a 2 e a $-3/4$. La somma dei due integrali fa dunque $5/4$ e

$$E_W = \frac{5Z}{8}$$

che va confrontata con il valore imperturbato $E = -2 \frac{Z^2}{2n^2} = -Z^2$.

4.1.1 Calcolo esplicito dei due integrali

$$I = I_1 + I_2 = \int_0^\infty dy_1 y_1 e^{-y_1} \int_0^{y_1} dy_2 e^{-y_2} y_2^2 + \int_0^\infty dy_1 y_1^2 e^{-y_1} \int_{y_1}^\infty dy_2 e^{-y_2} y_2$$

Gli integrali su y_2 si calcolano integrando per parti

$$\begin{aligned} \int_0^{y_1} dy_2 e^{-y_2} y_2^2 &= [-y_2^2 e^{-y_2}]_0^{y_1} + 2 \int_0^{y_1} y_2 dy_2 e^{-y_2} = -y_1^2 e^{-y_1} + 2[-y_2 e^{-y_2}]_0^{y_1} + \int_0^{y_1} e^{-y_2} dy_2 = \\ &= -y_1^2 e^{-y_1} - 2y_1 e^{-y_1} - 2e^{-y_1} + 2 = 2 - e^{-y_1} [y_1^2 + 2y_1 + 2] \end{aligned}$$

$$\int_{y_1}^\infty dy_2 e^{-y_2} y_2 = [-y_2 e^{-y_2}]_{y_1}^\infty + \int_{y_1}^\infty e^{-y_2} dy_2 = y_1 e^{-y_1} + e^{-y_1} = e^{-y_1} (y_1 + 1)$$

Sostituendo

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty dy_1 y_1 e^{-y_1} \{2 - e^{-y_1} [y_1^2 + 2y_1 + 2]\} + \int_0^\infty dy_1 y_1^2 e^{-y_1} e^{-y_1} (y_1 + 1) = \\ &= \int_0^\infty dy_1 y_1 e^{-y_1} \{2 - e^{-y_1} y_1^2 - 2e^{-y_1} y_1 - 2e^{-y_1} + y_1^2 e^{-y_1} + y_1 e^{-y_1}\} = \\ &= 2 \int_0^\infty dy_1 y_1 e^{-y_1} + \int_0^\infty dy_1 y_1 e^{-2y_1} \{-y_1^2 - 2y_1 - 2 + y_1^2 + y_1\} = \\ &= 2 \int_0^\infty dy_1 y_1 e^{-y_1} - \int_0^\infty dy_1 e^{-2y_1} \{y_1^2 + 2y_1\} = 2 \cdot 1! - \frac{1}{8} 2! - \frac{1}{2} 1! = \frac{8}{4} - \frac{1}{4} - \frac{2}{4} = \frac{5}{4} \end{aligned}$$

4.1.2 La tecnica variazionale

Supponiamo di avere una funzione d'onda di prova Ψ_{trial} (non normalizzata). Il valor medio dell' energia e'

$$E[\Psi_{trial}] = \frac{\int \Psi_{trial}^* H \Psi_{trial} d\mathbf{r}}{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} d\mathbf{r}} \quad (1)$$

Possiamo espandere questa funzione nelle base completa ψ_n (nella quale l' Hamiltoniana e' diagonale)

$$\Psi_{trial} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n$$

in modo che

$$E[\Psi_{trial}] = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2}$$

Sottraendo l'energia dello stato fondamentale

$$E[\Psi_{trial}] - E_0 = \frac{\sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |c_n|^2} > 0$$

per cui

$$E[\Psi_{trial}] > E_0$$

Dunque, l' energia media e' sempre maggiore dell' energia del ground state. Possiamo allora cercare la funzione d'onda che meglio approssima il ground-state come la funzione d'onda che genera la minima energia. Se Ψ_{trial} dipende da parametri liberi, possiamo minimizzare $E[\Psi_{trial}]$ e determinare i parametri in modo che l'energia sia minima. Questo metodo si chiama metodo variazionale di Rayleigh-Ritz.

C'e' un altro aspetto interessante associato alla tecnica variazionale che utilizzeremo piu' in la' e che riguarda il seguente teorema: le funzioni per cui $E[\phi]$ e' stazionario sono le autofunzioni dell' Hamiltoniana. In altre parole, se ϕ e' una funzione d'onda che per qualsiasi arbitraria variazione $\delta\phi$ e' tale che

$$\delta E = 0$$

allora, $\phi = \psi_n$ e $E[\phi] = E_n$.

Dimostriamo questo teorema. Differenziando funzionalmente entrambi i lati dell' Eq. 1 abbiamo

$$\delta \left[E[\phi] \int \phi^* \phi d\mathbf{r} \right] = \delta \left[\int \phi^* H \phi d\mathbf{r} \right]$$

$$\delta E[\phi] \int \phi^* \phi d\mathbf{r} + E[\phi] \delta \left[\int \phi^* \phi d\mathbf{r} \right] = \delta \left[\int \phi^* H \phi d\mathbf{r} \right]$$

La condizione $\delta E = 0$, poiche' $\int \phi^* \phi d\mathbf{r} \neq 0$ per costruzione impone

$$E[\phi] \int \delta \phi^* \phi d\mathbf{r} + E[\phi] \int \phi^* \delta \phi d\mathbf{r} = \int \delta \phi^* H \phi d\mathbf{r} + \int \phi^* H \delta \phi d\mathbf{r}$$

che possiamo riscrivere come

$$\int \delta \phi^* (H - E[\phi]) \phi d\mathbf{r} + \int \phi^* (H - E[\phi]) \delta \phi d\mathbf{r} = 0$$

che deve valere per un qualsiasi arbitrario $\delta \phi$. Se scriviamo la stessa equazione per $i\delta \phi$, troviamo

$$-i \int \delta \phi^* (H - E[\phi]) \phi d\mathbf{r} + i \int \phi^* (H - E[\phi]) \delta \phi d\mathbf{r} = 0$$

che mostra, sommando e sottraendo le ultime due espressioni, che devono annullarsi entrambi gli integrali

$$\int \delta \phi^* (H - E[\phi]) \phi d\mathbf{r} = 0$$

$$\int \phi^* (H - E[\phi]) \delta \phi d\mathbf{r} = 0$$

Entrambi questi integrali (per la hermitianita' di H) sono equivalenti alla equazione di Schroedinger

$$(H - E[\phi])\phi = 0$$

Potevamo arrivare allo stesso risultato anche cercando il minimo di $E[\phi]$ condizionato al fatto (cioe' con un moltiplicatore di Lagrange che indichiamo con la lettera E) che ϕ sia normalizzata, cioe' scrivendo

$$\delta \left[\int \phi^* H \phi d\mathbf{r} - E \int \phi^* \phi d\mathbf{r} \right] = 0$$

o equivalentemente

$$\delta \left[\int \phi^* (H - E) \phi d\mathbf{r} \right] = 0 \quad \rightarrow \quad \int \delta \phi^* (H - E[\phi]) \phi d\mathbf{r} + \int \phi^* (H - E[\phi]) \delta \phi d\mathbf{r} = 0$$

che coincide con la espressione precedentemente trovata. E dunque, che gioca il ruolo di moltiplicatore di Lagrange, ha il significato di autovalore dell' energia.

4.2 Un approccio variazionale agli atomi a due elettroni

Una alternativa possibile alla ricerca dello stato fondamentale e' offerto dal metodo variazionale. Si postula una forma funzionale per la funzione d'onda e si determinano i parametri per cui il valore medio dell' energia e' minimo. Nel caso specifico possiamo ad esempio postulare che lo stato fondamentale sara' dato dalla funzione d'onda normalizzata

$$\psi_{trial} = \frac{Z_{eff}^3}{\pi} e^{-Z_{eff}(r_1+r_2)} = \sqrt{\frac{Z_{eff}^3}{\pi}} e^{-Z_{eff}r_1} \sqrt{\frac{Z_{eff}^3}{\pi}} e^{-Z_{eff}r_2}$$

La scelta di scegliere uno Z_{eff} nasce dalla considerazione che il potenziale radiale non e' piu' Z/r . Infatti, se l' elettrone e' vicino al nucleo sentire effettivamente un potenziale $-Z/r$, ma se e' lontano dal nucleo sentira' un potenziale schermato dalla presenza dell' altro elettrone e dunque un potenziale $-(Z-1)/r$. Dunque, in prima approssimazione possiamo ipotizzare che gli elettroni sentano uno Z_{eff} che ci aspettiamo sia tra Z e $Z-1$.

Il valore medio dell' energia nella funzione di prova sara' dato da

$$E[Z_{eff}] = \langle \psi_{trial} | H | \psi_{trial} \rangle = \langle \psi_{trial} | H_0^1 | \psi_{trial} \rangle + \langle \psi_{trial} | H_0^2 | \psi_{trial} \rangle + \langle \psi_{trial} | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \psi_{trial} \rangle$$

L'ultimo integrale coincide con il calcolo perturbativo precedentemente fatto, sostituendo Z con Z_{eff} . I primi due sono identici e possono essere calcolati una sola volta. Abbiamo dunque

$$E[Z_{eff}] = 2 \frac{Z_{eff}^3}{\pi} \int dr_1 d\Omega_1 r_1^2 e^{-Z_{eff}r_1} H_0^1 e^{-Z_{eff}r_1} + \frac{5Z_{eff}}{8}$$

dove $H_0 = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r_1}$. Notate che H_0 ha ancora Z e non Z_{eff} !
Il risultato finale e'

$$E[Z_{eff}] = \underbrace{2 \frac{Z_{eff}^2}{2}}_{K.E.} - \underbrace{2Z Z_{eff}}_{P.E.} + \frac{5Z_{eff}}{8} = Z_{eff}^2 - 2Z_{eff} \left[Z - \frac{5}{16} \right]$$

e minimizzando

$$2Z_{eff} - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \quad Z_{eff} = Z - \frac{5}{16}$$

a cui corrisponde una energia di ground-state pari a

$$E_{minima} = Z_{eff}^2 - 2Z_{eff}^2 = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \left(\frac{5}{16} \right)^2$$

Poiche' $-Z^2$ e' l'energia imperturbata e $\frac{5}{8}Z$ il valore medio della perturbazione, troviamo con il metodo variazionale una energia piu' bassa della energia calcolata con la teoria delle perturbazioni.

4.2.1 Calcolo esplicito dell' energia

$$I = 2 \frac{Z_{eff}^3}{\pi} \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 e^{-Z_{eff} r_1} \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r_1} \right) e^{-Z_{eff} r_1} = I_{cinetico} + I_{potenziale}$$

dove

$$I_{cinetico} = 2 \frac{Z_{eff}^3}{\pi} \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 e^{-Z_{eff} r_1} \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) e^{-Z_{eff} r_1}$$

e

$$I_{potenziale} = 2 \frac{Z_{eff}^3}{\pi} \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 e^{-Z_{eff} r_1} \left(-\frac{Z}{r_1} \right)$$

In coordinate sferiche

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

ma per stati 1s il secondo termine e' nullo.

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

$$\begin{aligned} \int dr_1 r_1^2 e^{-Z_{eff} r_1} \nabla^2 e^{-Z_{eff} r_1} &= \int dr_1 r_1^2 e^{-Z_{eff} r_1} \left[\frac{2}{r_1} \frac{\partial e^{-Z_{eff} r_1}}{\partial r_1} + \frac{\partial^2 e^{-Z_{eff} r_1}}{\partial r_1^2} \right] = \\ &= -Z_{eff} \int dr_1 r_1^2 e^{-Z_{eff} r_1} \frac{2}{r_1} e^{-Z_{eff} r_1} + Z_{eff}^2 \int dr_1 r_1^2 e^{-2Z_{eff} r_1} = \\ &= -\frac{1}{2Z_{eff}} \int y dy e^{-y} + \frac{1}{8Z_{eff}} \int dy y^2 e^{-y} = -\frac{1}{2Z_{eff}} 1! + \frac{1}{8Z_{eff}} 2! = -\frac{1}{4Z_{eff}} \end{aligned}$$

e

$$I_{cinetico} = 2 \frac{Z_{eff}^3}{\pi} (4\pi) \frac{-1}{2} \frac{-1}{4Z_{eff}} = Z_{eff}^2$$

Ora esaminiamo il termine potenziale

$$\begin{aligned} I_{potenziale} &= 2 \frac{Z_{eff}^3}{\pi} \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 e^{-Z_{eff} r_1} \left(-\frac{Z}{r_1} \right) e^{-Z_{eff} r_1} = -2Z \frac{Z_{eff}^3}{\pi} 4\pi \int dr_1 r_1 e^{-2Z_{eff} r_1} = \\ &= -2Z Z_{eff} \int dy y e^{-y} = -2Z Z_{eff} \end{aligned}$$

4.3 Confronto con calcoli accurati

La terza colonna contiene calcoli accurati (senza effetti relativistici e con massa infinita del nucleo) che consentono di valutare la qualità della approssimazione perturbativa e di quella variazionale

Table 6.3 Values of the ground state energy E_0 of the Hamiltonian [6.2], for various two-electron atoms and ions (in atomic units)

	Ground state energy			'Exact'
	Unperturbed $E_0^{(0)}$ (equation [6.37])	First order $E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$ (equation [6.66])	Simple variational $\left(Z_e = Z - \frac{5}{16}\right)$ (equation [6.79])	
H	-1	-0.375	-0.473	-0.528
He	-4	-2.750	-2.848	-2.904
Li ⁻	-9	-7.125	-7.222	-7.280
Be ²⁻	-16	-13.50	-13.60	-13.66
B ³⁻	-25	-21.88	-21.97	-22.03
C ⁴⁺	-36	-32.25	-32.35	-32.41

5 Stati eccitati

5.1 Teoria delle perturbazioni su elettroni indipendenti

Abbiamo visto che le funzioni d'onda degli stati eccitati sono scrivibili come (con $n > 1$)

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sqrt{\frac{1}{2}} [\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\phi_{nlm}(\mathbf{r}_1)]$$

Gli stati eccitati sono degeneri in l . Occorrerebbe dunque applicare la teoria delle perturbazioni per livelli degeneri. Fortunatamente la perturbazione $W = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ e' diagonale nel sottospazio a n fissato. Infatti abbiamo visto che

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l''=0}^{\infty} \sum_{m''=-l''}^{l''} \frac{4\pi}{2l''+1} \frac{(r_<)^{l''}}{(r_>)^{l''+1}} Y_{l''m''}^*(\Omega_1) Y_{l''m''}(\Omega_2)$$

e dunque la parte angolare dell' integrazione tra due stati lm e $l'm'$ coinvolge integrali del tipo (Coulomb)

$$\begin{aligned} \int d\Omega_1 d\Omega_2 Y_{00}^*(\Omega_1) Y_{lm}^*(\Omega_2) Y_{l''m''}^*(\Omega_1) Y_{l''m''}(\Omega_2) Y_{00}(\Omega_1) Y_{l'm'}(\Omega_2) = \\ \int d\Omega_1 Y_{00}^*(\Omega_1) Y_{l''m''}^*(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_1) \int d\Omega_2 Y_{lm}^*(\Omega_2) Y_{l''m''}(\Omega_2) Y_{l'm'}(\Omega_2) = \end{aligned}$$

$$\delta_{0,l''}\delta_{0,m''} \int d\Omega_2 Y_{lm}^*(\Omega_2) Y_{l''m''}(\Omega_2) Y_{l'm'}(\Omega_2) = \delta_{0,l''}\delta_{0,m''}\delta_{l,l'}\delta_{m,m'}$$

per cui

$$\sim \delta_{l,l'}\delta_{m,m'}$$

oppure integrali del tipo (scambio)

$$\int d\Omega_1 d\Omega_2 Y_{00}^*(\Omega_1) Y_{lm}^*(\Omega_2) Y_{l''m''}^*(\Omega_1) Y_{l'm'm''}(\Omega_2) Y_{l'm'}(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_2) =$$

$$\int d\Omega_1 Y_{00}^*(\Omega_1) Y_{l''m''}^*(\Omega_1) Y_{l'm'}(\Omega_1) \int d\Omega_2 Y_{lm}^*(\Omega_2) Y_{l'm'm''}(\Omega_2) Y_{00}(\Omega_2) = \delta_{l',l''}\delta_{m',m''}\delta_{l,l''}\delta_{m,m''}$$

per cui ancora

$$\sim \delta_{l,l'}\delta_{m,m'}$$

Dunque, possiamo applicare la teoria delle perturbazioni, livello per livello. Inoltre, potremo sostituire all' operatore $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ rispettivamente

- Coulomb: $\delta_{l',0}\delta_{m'',0}$

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = 4\pi \frac{1}{r_>} Y_{00}^*(\Omega_1) Y_{00}(\Omega_2) = \frac{1}{r_>}$$

- Scambio: $\delta_{l,l''}\delta_{m,m''}$

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}} Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2)$$

Il termine da calcolare e' dunque

$$W = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{2l+1} \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 \int dr_2 r_2^2 d\Omega_2$$

$$\left\{ [\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\phi_{nlm}(\mathbf{r}_1)]^* \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} [\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\phi_{nlm}(\mathbf{r}_1)] \right\}$$

Ci sono dunque quattro contributi alla energia, due interpretabili come interazione tra le densita' di carica elettrica, mentre due di tipo nuovo.

$$W_{\pm} = \frac{1}{2} \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 \int dr_2 r_2^2 d\Omega_2 \left\{ |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\} +$$

$$\frac{1}{2} \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 \int dr_2 r_2^2 d\Omega_2 \left\{ |\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 |\phi_{nlm}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\} \pm$$

$$\frac{1}{2} \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 \int dr_2 r_2^2 d\Omega_2 \left\{ \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \right\} \pm$$

$$\frac{1}{2} \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 \int dr_2 r_2^2 d\Omega_2 \left\{ \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \right\}$$

Gli integrali sono a due a due uguali e vengono indicati con i simboli J_{nlm} (Coulomb) e K_{nlm} (Scambio), così che

$$W_{\pm} = J_{nlm} \pm K_{nlm}$$

con

$$J_{nlm} = \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 \int dr_2 r_2^2 d\Omega_2 \left\{ |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{>}} \right\} = \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{nl}^2(r_2) \frac{1}{r_{>}}$$

$$K_{nlm} = \frac{4\pi}{2l+1} \int dr_1 r_1^2 d\Omega_1 \int dr_2 r_2^2 d\Omega_2 \left\{ \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \frac{(r_{<})^l}{(r_{>})^{l+1}} Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega_2) \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \right\} =$$

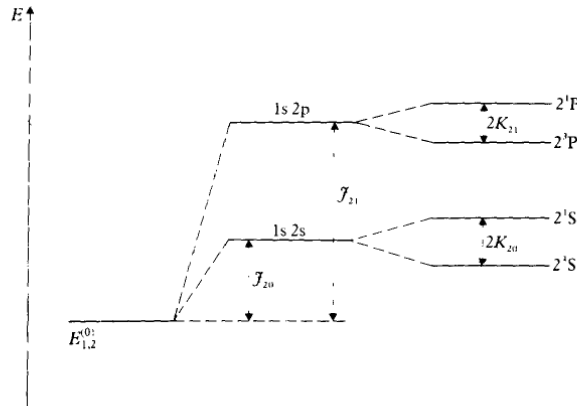
$$\frac{4\pi}{2l+1} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dr_1 dr_2 r_2^2 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_2) R_{10}(r_2) R_{nl}(r_1) \frac{(r_{<})^l}{(r_{>})^{l+1}} =$$

$$\frac{1}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dr_1 dr_2 r_2^2 r_1^2 R_{10}(r_1) R_{nl}(r_2) R_{10}(r_2) R_{nl}(r_1) \frac{(r_{<})^l}{(r_{>})^{l+1}}$$

I risultati trovati mostrano che J_{nlm} e K_{nlm} non dipendono da m . Li indicheremo quindi con J_{nl} e K_{nl} . Entrambe le quantità sono positive. I nuovi livelli energetici sono dunque

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

La figura seguente mostra graficamente la variazione dell'energia del livello nel caso di $n = 2$



6.8 The splitting of the unperturbed helium level for $n = 2$ by the Coulomb integrals J_{2l} and the exchange integrals K_{2l} .

5.2 Interazione di scambio

E' interessante notare che i livelli di piu' alta energia sono i livelli con autofunzioni orto (cioe' $+K_{nl}$), che sono singoletti di spin ($S = 0$). Quelle piu' basse ($-K_{nl}$) sono antisimmetriche (para) con tripletti di spin ($S = 1$).

Osserviamo che (in unita' atomiche dove $\hbar = 1$) l'operatore

$$2S_1 \cdot S_2 + \frac{1}{2} = S^2 - 2\frac{3}{4} + \frac{1}{2} = S^2 - 1$$

dove abbiamo fatto uso di

$$2S_1 \cdot S_2 = S^2 - S_1^2 - S_2^2 = S^2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}$$

Quindi nello stato di singoletto $S = 0$ (para)

$$\frac{4S_1 \cdot S_2 + 1}{2} = -1$$

mentre nello stato di tripletto $S = 1$ (orto), $S^2 \sim S(S+1) = 2$

$$\frac{4S_1 \cdot S_2 + 1}{2} = +1$$

Poiche' la soluzione $+K_{nl}$ si riferisce allo stato para $S = 0$ mentre la soluzione $-K_{nl}$ si riferisce allo stato orto $S = 1$ possiamo scrivere l'energia degli stati eccitati per atomi a due elettroni come

$$E_{nl} = -\frac{Z^2}{2}\left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J_{nl} - \frac{4S_1 \cdot S_2 + 1}{2}K_{nl}$$

che mostra che sebbene non ci fossero interazioni di spin, di fatto il principio di Pauli le crea. L' interazione di spin $S_1 \cdot S_2$ e' dello stesso ordine di grandezza della interazione elettrostatica ed e' capace di generare allineamento degli spin in alcuni solidi (ferromagnetici)

5.3 Transizioni Auger

Gli stati in cui entrambi gli elettroni sono in stati eccitati sono immersi nel continuo degli stati ionizzati. Questo fa si che gli elettroni in stati doppiamente eccitati possano passare con facilita' verso stati ionizzati, senza alcuna emissione di radiazione. La probabilita' di generare uno stato ionizzato ha un picco alla frequenza associata alla transizione verso stati doppiamente eccitati, che diventano uno stato intermedio per la ionizzazione. Tali transizioni prendono il nome di transizioni Auger. Gli stati doppiamente eccitati prendono il nome di stati autoionizzanti.