

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA  
" LA SAPIENZA "

*Dipartimento di Fisica*

Servizio Fotostampa Dispense

Appunti per il corso di

# STRUTTURA DELLA MATERIA

*a cura del Prof. F. DE LUCA*

N. 62

€. 16,00

Prof. F. DE LUCA

Appunti per il corso di  
STRUTTURA DELLA MATERIA  
del Prof. F. De Luca

Testi di riferimento:

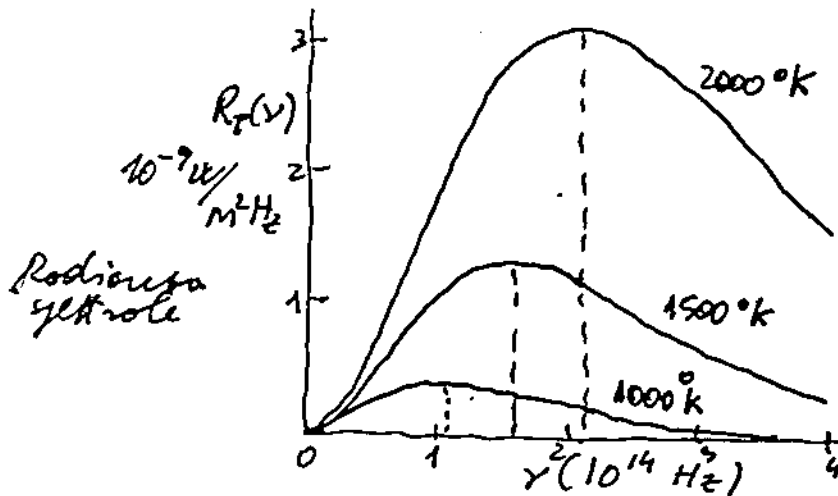
- A. RIGAMONTI "Introduzione alla struttura della materia"
- B.H. BRANSDEN, C.J. JOACHAIN "Physics of atoms and molecules"
- M.A. MORRISON, C.L. ESTLE, N.F. LANE "Quantum states of atoms, molecules and solids"
- P.W. ATKINS "Molecular quantum mechanics"
- N.W. ASHCROFT, N.D. MERMIN "Solid state physics"
- C. KITTEL "Introduzione alla fisica dello stato solido"
- R. EISBERG, R. RESNICK "Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles"

Λ

# CORPO NERO

In generale la forma dettagliata dello spettro e.m. emesso da un corpo (un solido) ad una certa  $T$  dipende quale volta dalla composizione del corpo.

Sperimentalmente: c'è una classe di corpi caldi che emettono radiazione e.m. con spettri di CARATTERE UNIVERSALE: sono i corpi neri che hanno superfici che assorbono tutta la radiazione incidente su loro



← Il massimo cresce con  $T$

← L'area (l'energia irradiata per unità di tempo e s) cresce più velocemente di  $T$

⊙ Si osserva che ogni C.N. alla stessa  $T$  emette lo stesso spettro: se questo fatto è clanicamente imprevedibile non è spiegabile invece la forma dello spettro

3. Se esprimiamo l'energia totale emessa per unità di tempo e di superficie alla temperatura  $T$  (la radianza) con l'integrale

$$R_T = \int_0^{\infty} R_T(\nu) d\nu$$

Aree  
delle curve

(dove  $R_T(\nu) d\nu$  è la radianza gettata, cioè la radianza tra  $\nu$  e  $\nu+d\nu$ )  
si trova empiricamente

$$R_T = \sigma T^4$$

LEGGE DI  
STEFAN  
(1879)

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4$$

(costante di Stefan-Boltzmann)

lo spostamento del massimo di  $R_T$  è descritto dalla legge (empirica) di Wien

$$\lambda_{\text{MAX}} T = \text{cost} = 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

### ESEMPIO

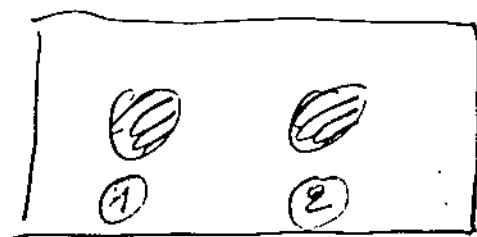
Assumendo la superficie di una stella come un corpo nero:

$$\text{WIEN} \left\{ \begin{array}{l} \text{SOLE} \quad \lambda_{\text{MAX}} = 5100 \text{ \AA} \rightarrow T = 5700 \text{ K} \\ \text{STELLA PICCOLA} \quad \lambda_{\text{MAX}} = 3500 \text{ \AA} \rightarrow T = 8300 \text{ K} \end{array} \right.$$

$$\text{STEFAN} \left\{ \begin{array}{l} \text{SOLE} \quad R_T \approx 6000 \text{ W/cm}^2 \\ \text{STELLA P.} \quad R_T \approx 27.000 \text{ W/cm}^2 \end{array} \right.$$

4

ESEMPIO (Legge di KIRCHHOFF per la radiazione)



↳ Sistema aperto a T costante

corpi opachi: scambiano energia solo per irraggiamento.

All' equilibrio deve essere

$$\frac{\text{potenza emessa}}{\text{potenza assorbita}} = \frac{e_1}{a_1} = \frac{e_2}{a_2} = 1$$

Se p. esempio il corpo (2) è un corpo nero  $\Rightarrow$

$$a_2 \geq a_1$$

quindi

$$e_2 \geq e_1$$

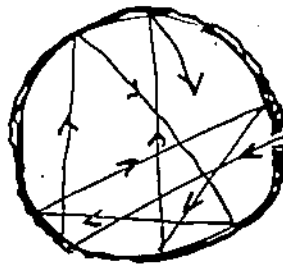
Ovvero un buon ASSORBITORE è anche un buon EMETTITORE!

MODELLO DI CORPO NERO

Può essere rappresentato da una cavità connessa all'esterno tramite un foro molto piccolo rispetto alle dimensioni interne



3



IL FORO  
HA LE PROPRIETÀ  
ASSORBENTI DEL  
CORPO NERO!  
PERCHÉ LA

RADIAZIONE INCIDENTE  
HA BASSISSIME PROBABILITÀ DI ESSERE  
RIEMESSA.

VICEVERSA: se la cavità è riscaldata  
a  $T$  la radiazione emessa dalle  
pareti riempie la cavità ed una  
frangente sarà emessa dal buco: la  
radiazione emessa ha lo spettro del  
corpo nero  $R_T(\nu)$ .

Se  $\rho_T(\nu)$  è la densità di energia  
della cavità (energia per unità di  
volume, alla temperatura  $T$ , tra  
 $\nu$  e  $\nu+d\nu$ )  $\Rightarrow$

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| $\rho_T(\nu) \propto R_T(\nu)$ |   |
| ↓                              | ↓   |
| (DENTRO<br>LA CAVITÀ)          | CAMPIONE DI RADIAZIONE<br>CHE ESCE DALLA<br>CAVITÀ (CORPO NERO) |

SE SI RIESCE A VALUTARE LA  
 $\rho_T(\nu)$  SI PUÒ OTTENERE LA  
 $R_T(\nu)$  TEORICA DA CONFRONTARE  
CON QUELLA SPERIMENTALE!

6

LA  $\rho_T(\nu)$  si valuta dal calcolo delle onde e.m. stazionarie nella cavità (calcolo di RAYLEIGH-JEANS).

ARGOMENTI "GEOMETRICI"  $\Rightarrow$  NUMERO ONDE STAZIONARIE Tra  $\nu$  e  $\nu+d\nu \Rightarrow$  TEORIA CINETICA PER ENERGIA MEDIA ONDE  $\Rightarrow$  ENERGIA MEDIA  $\times$  NUMERO OSCILLATORI (ONDE) / VOLUME CAVITÀ; FORNISCE LA  $\rho_T(\nu)$

Nel caso tridimensionale, in un "scatolo" metallico, si trova che il numero di frequenze permesse Tra  $\nu$  e  $\nu+d\nu$  è

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad \text{Num. oscillatori}$$

con  $V=a^3$  il volume della cavità.

Classicamente si assegna ad ogni onda stazionaria l'energia media

$$\langle E \rangle = kT$$

(equipartizione)

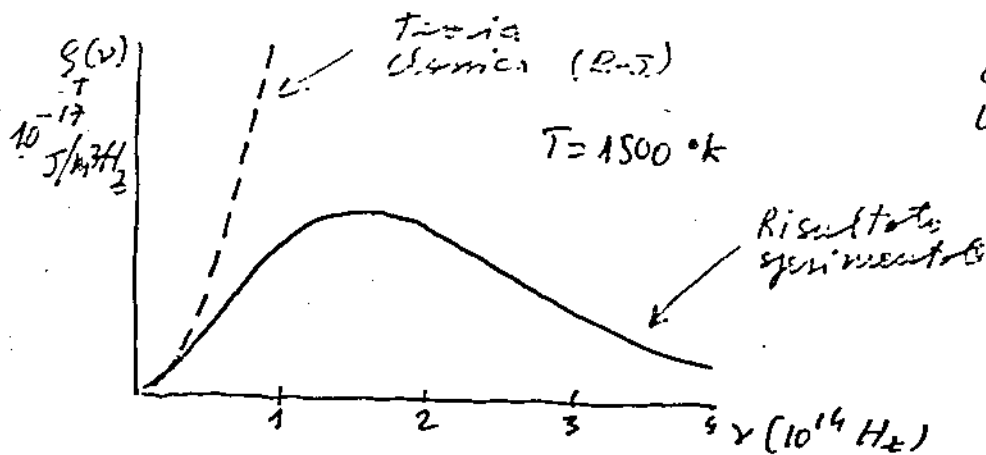
per un oscillatore l'energia totale è il doppio della energia cinetica media.

Quindi

$$\rho_T(\nu)d\nu = N(\nu)d\nu \frac{kT}{V} = \frac{8\pi \nu^2 kT}{c^3} \frac{V}{V} d\nu$$

formula di Rayleigh-Jeans per il corpo nero.

CATASTROFE ULTRAVIOLETTA



La teoria clorotron mostra i limiti classici di energia la stessa energia ad ogni oscillatore indipendentemente dalla sua frequenza.

PLANCK considera la possibilità di violazione della legge di equipartizione

$$\bar{E} \xrightarrow{\nu \rightarrow 0} kT$$

$$\bar{E} \xrightarrow{\nu \rightarrow \infty} 0$$

CALCOLO CLASSICO:  $P(E)$  p. Boltzmann

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} P(E) E dE}{\int_0^{\infty} P(E) dE} \quad E = \frac{1}{2} M v^2 + \frac{1}{2} M \omega^2 x^2$$

$$\bar{E} = \frac{\frac{1}{2} M \iint (v^2 + \omega^2 x^2) e^{-M(v^2 + \omega^2 x^2) / 2kT} dx dv}{\iint e^{-M(v^2 + \omega^2 x^2) / 2kT} dx dv} = kT$$

2

Planck postulò l'energia  $u_{\nu}$  variabile discreta che dipende da  $\nu$

$$E = nh\nu$$

$h$  costante

quindi

$$\bar{E} = \frac{\sum_0^{\infty} n \frac{h\nu}{kT} e^{-nh\nu/kT}}{\sum_0^{\infty} \frac{1}{kT} e^{-nh\nu/kT}} = kT \frac{\sum_0^{\infty} n\alpha e^{-n\alpha}}{\sum_0^{\infty} e^{-n\alpha}}$$

$$\alpha = \frac{h\nu}{kT} \quad \text{poiché}$$

$$-\alpha \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_0^{\infty} e^{-n\alpha} = \frac{-\alpha \frac{d}{d\alpha} \sum_0^{\infty} e^{-n\alpha}}{\sum_0^{\infty} e^{-n\alpha}} = \frac{-\sum_0^{\infty} n \frac{d}{d\alpha} e^{-n\alpha}}{\sum_0^{\infty} e^{-n\alpha}}$$

$$= \frac{\sum_0^{\infty} n\alpha e^{-n\alpha}}{\sum_0^{\infty} e^{-n\alpha}} \quad \text{quindi}$$

$$\bar{E} = kT \left( -\alpha \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_0^{\infty} e^{-n\alpha} \right) = -h\nu \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_0^{\infty} e^{-n\alpha}$$

$$\text{poiché} \quad \sum_0^{\infty} e^{-n\alpha} = (1 - e^{-\alpha})^{-1} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -h\nu \frac{d}{d\alpha} \ln (1 - e^{-\alpha})^{-1} = -\frac{h\nu}{(1 - e^{-\alpha})^{-1}} (-1)(1 - e^{-\alpha}) e^{-\alpha} \\ &= \frac{h\nu e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} = \frac{h\nu}{e^{\alpha} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \end{aligned}$$

da cui la legge di Planck per l'irraggiamento termico

9

Da questa

$$\int_T \rho(\nu) d\nu = N(\nu) d\nu \quad \frac{\bar{E}}{V} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu$$

in accordo con i risultati sperimentali  
(per  $h\nu \ll kT \Rightarrow$  eq. classica; per  
 $h\nu \gg kT \Rightarrow$  va a zero)

Si ottiene inoltre

L. Stefan

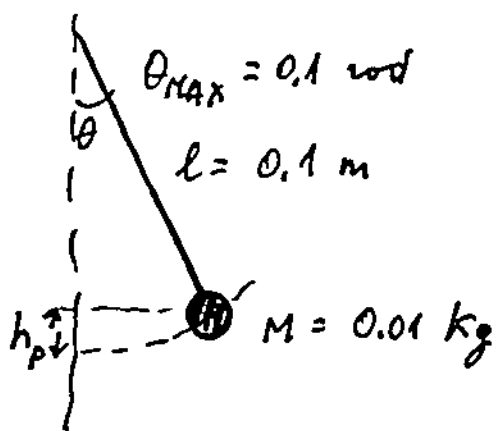
$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3}$$

Wien, dove  $\frac{d\rho(\lambda)}{d\lambda} = 0$

$$\lambda_{MAX} T = 0.201 \frac{hc}{k}$$

(da questa si determina  $h$ !)

ESEMPIO: mondo macroscopico e quantizzazione



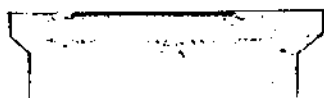
$$v_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{l}} = 1.6 \text{ sec}^{-1}$$

$$E = mgh_p = mgl(1 - \cos\theta_{MAX}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Joule}$$

$$\Delta E = h\nu = 10^{-33} \text{ Joule}$$

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \cdot 10^{-29}$$

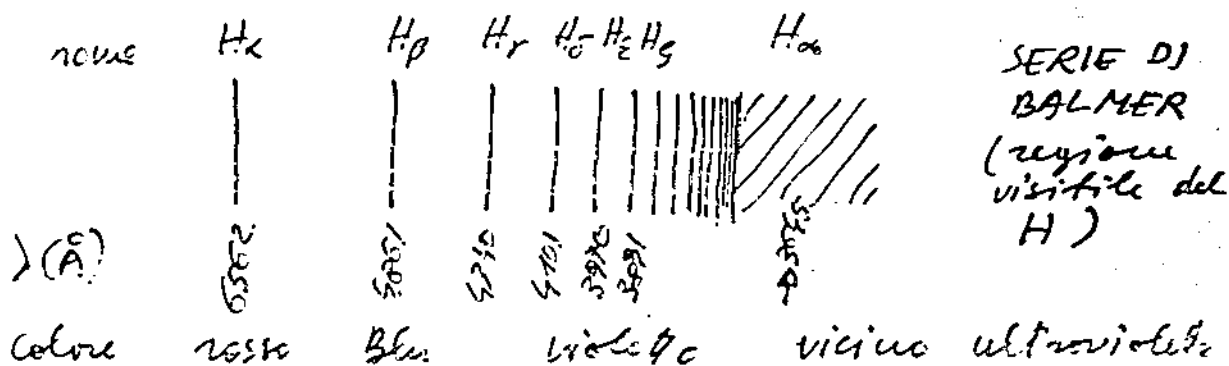
Per misurare la struttura discreta del pendolo dovremmo avere una precisione di  $\frac{2}{29}$ <sub>10</sub>



# SPETTRI ATOMICI

Al contrario dello spettro continuo emesso dai solidi (corpo nero) lo spettro emesso da atomi liberi (gas poco densi) è costituito da serie di righe discrete di diverse lunghezze d'onda

- ① Atomi diversi danno diversi set di righe
- ② Gli spettri sono in genere molto complicati (continua di righe)
- ③ L'idrogeno atomico ha uno spettro molto semplice



La formula di Balmer (1885)

$$\lambda = 3646 \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad \text{in } \text{Å}$$

$n=3$  H<sub>α</sub>,  $n=4$  H<sub>β</sub>,  $n=5$  H<sub>γ</sub> etc.

rappresenta le righe con precisione  $1/10^3$

In generale la formula di Rydberg (1890) rappresenta tutto lo spettro di H

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = \tilde{R}_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1$$

19 con  $R_H$  la costante di Rydberg  
 per H che vale (dati recenti)

$$R_H = 109677,75 \pm 1.2 \text{ cm}^{-1}$$

[ il numero d'onde  $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  dà il  
 numero d'onde contenute in un cm;  
 la frequenza è ovviamente

$$\nu = \frac{c}{\lambda} ]$$

Le 5 serie di righe spettroli di H  
 sono quindi ben rappresentate  
 dalle formule

| SERIE                                     | REGIONE  | FORMULA   |
|---|----------|---|
| LYMAN<br><i>assorbimento ed emissione</i> | UV       | $R_H \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$<br>$n=2,3,\dots$             |
| BALMER<br><i>emiss.</i>                   | Visibile | $R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$<br>$n=3,4,\dots$ |
| PASCHEN<br><i>emiss.</i>                  | IR       | $R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right)$<br>$n=4,5,\dots$ |
| BRACKETT<br><i>emiss.</i>                 | IR       | $R_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2}\right)$<br>$n=5,6,\dots$ |
| PFUND<br><i>emiss.</i>                    | IR       | $R_H \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2}\right)$<br>$n=6,7,\dots$ |

Per gli alcalini (Li, Na, K, ...) vale la formula

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R^2 \left[ \frac{1}{(n-a)^2} - \frac{1}{(n-b)^2} \right]$$

# MODELLI ATOMICI DI THOMSON E RUTHERFORD - ESPERIMENTO DI GEIGER E MARSDEN

Molte evidenze già nel 1910 mostravano:

- ① Gli atomi contengono elettroni  
( $e/m$  fu misurato da Thomson; Millikan misura  $e$ ; scattering raggi X; etc.)
- ② Il numero  $Z$  di elettroni era circa  $A/2$  con  $A$  il numero atomico
- ③ Gli atomi normalmente neutri oltre a  $-Ze$  dovevano contenere anche  $+Ze$
- ④  $m_e \ll m_{\text{atomo}} \Rightarrow m_{\text{atomo}} \sim m_{\text{carica positiva}}$
- ⑤ Dimensione atomo  $\sim 10^{-8}$  cm

(un solido cubo di lato  $L$  ha densità

$$\rho = \frac{\text{Peso grammi}}{L^3} = \frac{A}{V_M} \leftarrow \begin{array}{l} \text{numero atomico} \\ \text{(grammi)} \end{array}$$

$V_M \leftarrow \text{volume molare}$

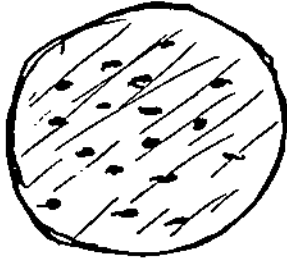
se  $L^3 = 1$        $\frac{L^3}{V_M} = \frac{1}{V_M} = \frac{\rho}{A} = \text{numero volumi molarì in } L^3$

Il numero totale di atomi sarà

$$\frac{\rho}{A} \cdot (6 \cdot 10^{23}) = \left(\frac{L}{D}\right)^3 = \frac{1}{D^3} \Rightarrow D = \left(\frac{A \cdot 10^{-23}}{6\rho}\right)^{1/3}$$

$\frac{\rho}{A}$  volumi molarì      numero Avogadro = atomi x mole       $D$  dimensione atomo       $\sim 10$  cm.

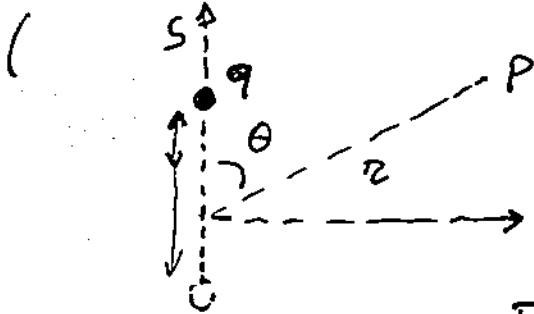
Da queste considerazioni J.J. Thomson propone il suo modello



cariche negative  
"dentro" una  
distribuzione  
continua di  
carica positiva

$\leftarrow D \approx 10^{-8} \text{ cm} \rightarrow$

- ① gli "elettroni" interagiscono tra loro e si distribuiscono uniformemente
- ② a 0°K gli elettroni sono nelle loro posizioni di equilibrio; se "scoloriti" oscillano intorno a quella posizione  $\Rightarrow$  sono accelerati ed emettono radiazione e.m.



L'intensità  $I$  di energia irradiata in  $P$  dalla carica  $q$  oscillante è

$$I = \left| \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{H} \right| = \frac{c}{4\pi} |\vec{E}| |\vec{H}|$$

↑  
vettore di Poynting

Potenti per Hertz

$$|\vec{E}| = |\vec{H}| = \frac{|\ddot{\vec{p}}|}{c^2 r} \sin\theta$$

Essendo il momento di dipolo  $\vec{p}$  istantaneo

$$\vec{p}(t) = q \vec{s}(t)$$

14

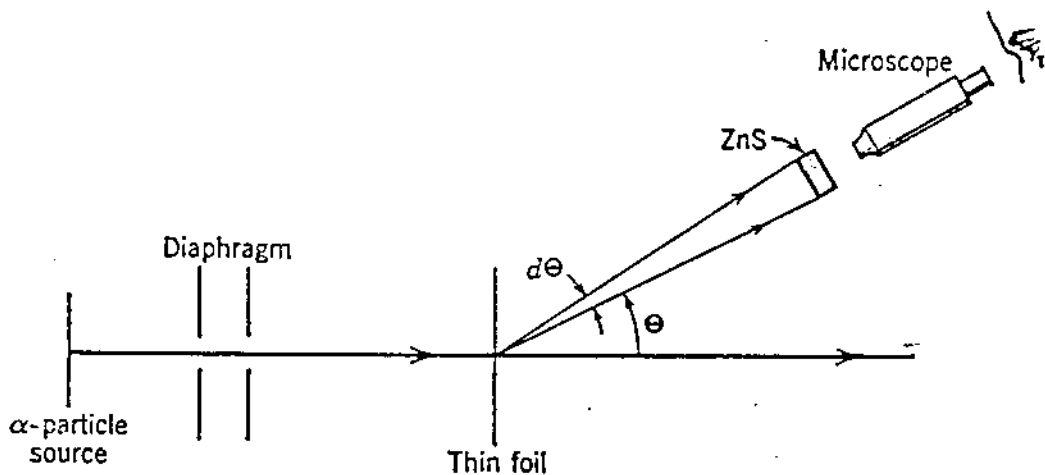
$$I = \frac{e^2 \ddot{S}^2}{4\pi} \sin^2 \theta$$

cioè  $I \propto$  accelerazione carica )

L'emissione tipica di un elettrone  
Thomson è sotto una frequenza  
unica a  $\lambda \sim 1200 \text{ \AA}$  UV

contrariamente alla complessità  
degli atomi atomici!

La prova conclusiva della inadegua-  
tura del modello di Thomson fu  
ottenuta da Rutherford dallo  
scattering di particelle  $\alpha$  ( $\text{He}^{++}$ )



- ① Sotto vuoto
- ② Foglio sottile: non diminuisce la velocità
- ③ la deflessione delle  $\alpha$  dipende dal diametro della sua traiettoria nell'atomo

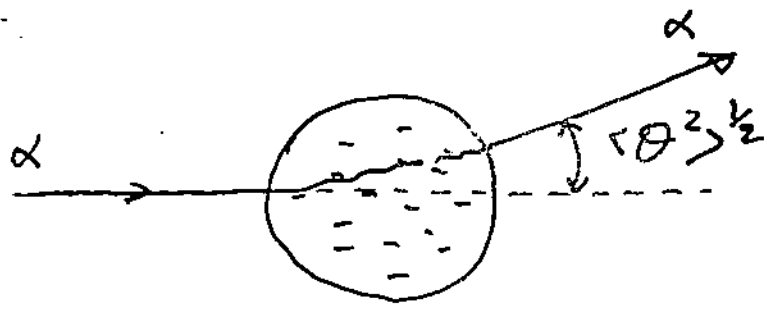
15

Se  $I$  è il numero di particelle  $\alpha$  incidenti, il numero scattato tra  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  è

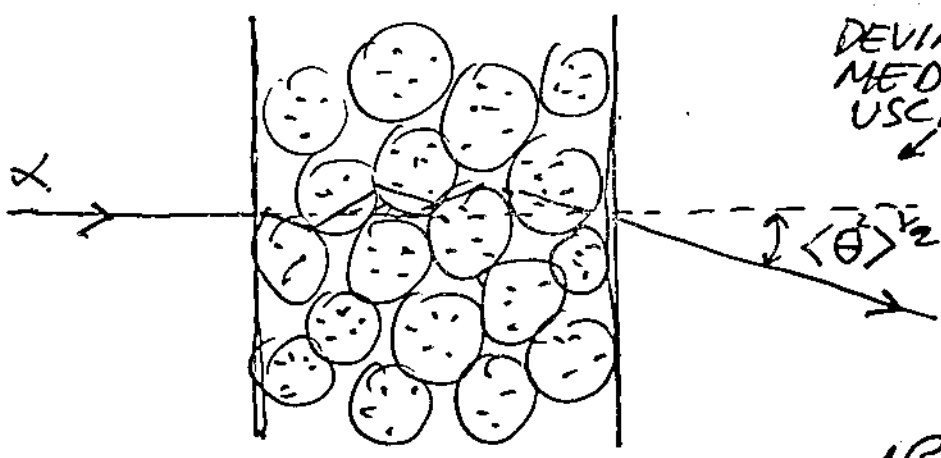
$$N(\theta)d\theta = \frac{2I\theta}{\langle \theta^2 \rangle} e^{-\theta^2 / \langle \theta^2 \rangle} d\theta$$

dove

RANDOM WALK



← DEVIAZIONE MEDIA X SINGOLO ATOMO



DEVIAZIONE MEDIA DI USCITA DAL FOGLIO

← Foglio sottile →

$N$  = numero deflessioni

$$\langle \theta^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{N} \langle \theta^2 \rangle^{1/2}$$

Thomson

calcola  $\langle \theta^2 \rangle^{1/2} \approx 10^{-4}$  rad ( $\approx 6 \cdot 10^{-3}$  gradi)

16

In un tipico esperimento (Feiger e Morsolen 1909) su un foglio di oro spesso  $10^{-4}$  cm si trova

$$\langle \theta^2 \rangle^{1/2} \approx 1^\circ \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$$

enevoli

$$N^p = \frac{10^{-4}}{10^{-8}} = \frac{\text{spessore}}{D. \text{atomo}} = 10^4 \text{ "urti"}$$

$$\Rightarrow \langle \theta^2 \rangle^{1/2} = \frac{\langle \theta^2 \rangle^{1/2}}{\sqrt{N^p}} \approx \frac{2 \cdot 10^{-2}}{10^2} \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$$

in buon accordo con Thomson!

INOLTRE:

sperimentalmente si trova che il 99% delle  $\alpha$  è scattato tra angoli

$$\theta \leq 3^\circ$$

e infatti se si usa la deviazione standard  $\langle \theta^2 \rangle^{1/2} \approx 1^\circ$  si ottiene per  $N(\theta) d\theta$  il 99% delle particelle in  $3^\circ$

Se però si misura il numero di particelle scattate in

$$\theta > 90^\circ$$

si trova

$$\frac{N(\theta > 90^\circ)}{I} \approx 10^{-4}$$

17

mentre il calcolo dà

$$\frac{N(\theta > 90^\circ)}{I} = \frac{\int_{90^\circ}^{180^\circ} N(\theta) d\theta}{I} = 10^{-3500}$$

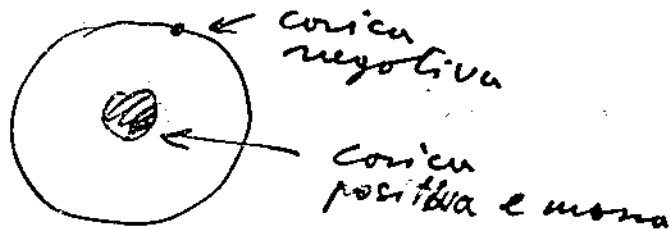
in forte disaccordo con  $10^{-4}$ !

Inoltre:

① il numero di scattering a grande angolo aumenta con  $N$   
(quindi gli scattering a grande angolo da angolo stretto)

↓  
non può essere  
con Thomson

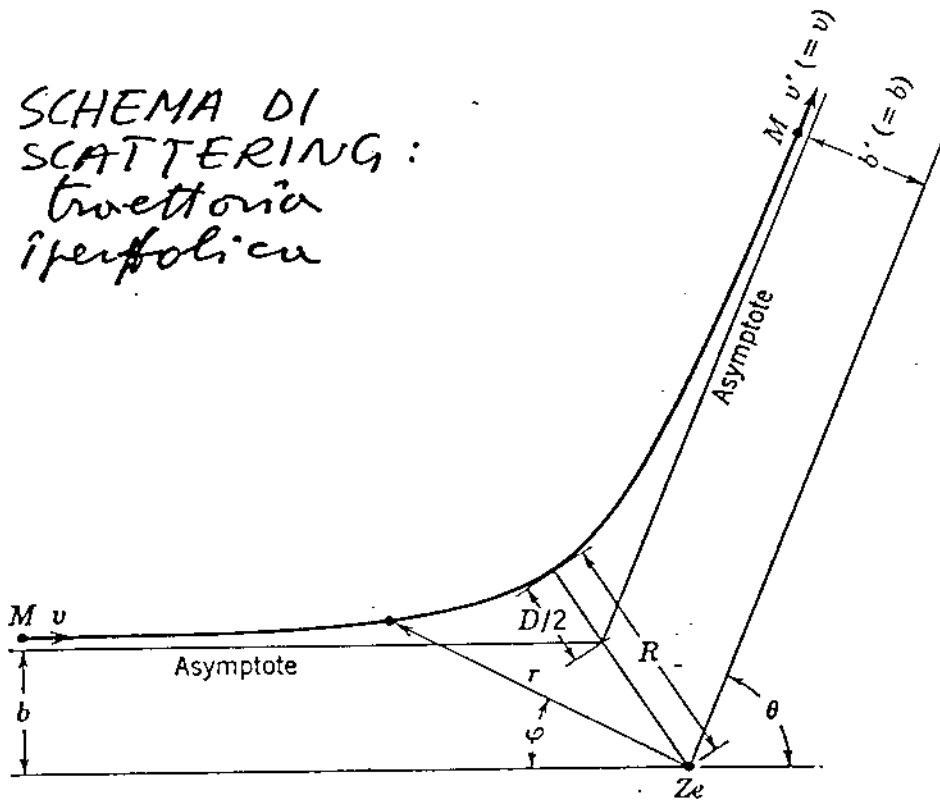
RUTHERFORD allora propone:



e calcola la distribuzione angolare  
di scattering  $\alpha$  con le ipotesi

- ① Trascura lo scattering dagli elettroni (intensità  $\propto$  grandi angoli)
- ② lo scattering è coulombiano  
( $\cdot \alpha \leftrightarrow$  nucleo positivo)
- ③  $M_{\text{Nucleo}} \gg M_\alpha$  non c'è rinculo
- ④ le  $\alpha$  non penetrano il nucleo

SCHEMA DI  
SCATTERING:  
traiettoria  
iperbolica



scattering  
elastico

$$Mv b = Mv' b'$$

$$\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{2} Mv'^2$$

cons.  
momento  
angolare  
e  
energia  
cinetica

$$\Rightarrow v = v' \quad b = b'$$

la traiettoria  $\bar{r}$  è data dall'equ.

$$\frac{Z_\alpha Z_M e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = M_\alpha \left[ \frac{d^2 r}{dt^2} - r \left( \frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right]$$

$\downarrow$   
acc.  
radiale  
(lungo  $r$ )

$\downarrow$   
acc.  
centrifuga  
(contro  
direzione  $r$ )

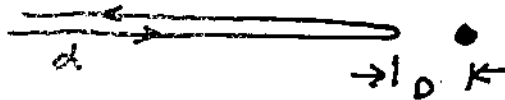
La soluzione è

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{b} \sin \varphi + \frac{D}{2b^2} (\cos \varphi - 1)$$

con  $D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_\alpha z_M e^2}{Mv^2/2}$  la

distanza di max avvicinamento al nucleo ( $b=0$ )

$$\rightarrow \frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_\alpha z_M e^2}{D}$$



Ponendo  $z = \infty$  si calcola  $\theta$ .

$$z = \infty \Rightarrow \theta = \pi - \varphi \Rightarrow \boxed{\cot \frac{\theta}{2} = \frac{2b}{D}}$$

$$\text{Ponendo } \varphi = \frac{\pi - \theta}{2} \Rightarrow R = \frac{D}{2} \left[ 1 + \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}} \right]$$

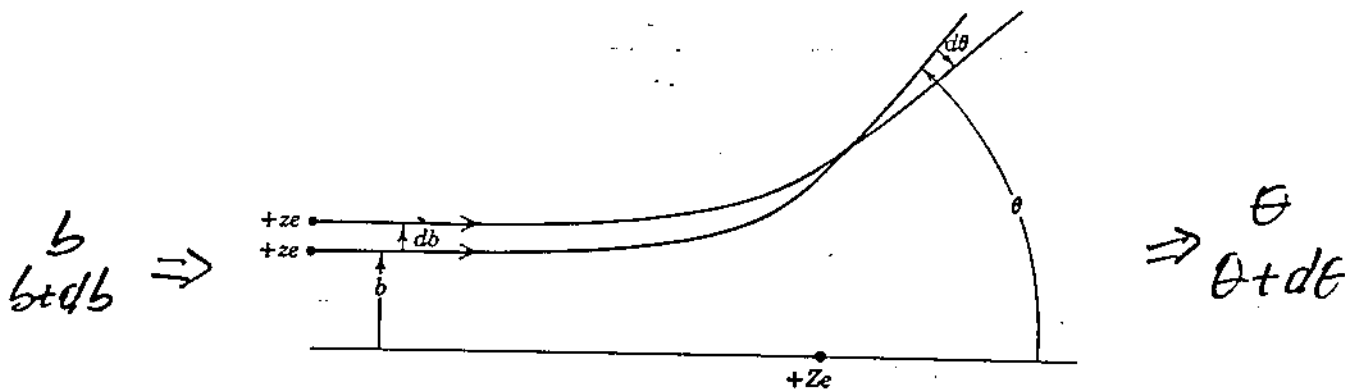
Bisogna calcolare  $N(\theta)d\theta$  quando vengono inviate  $I$  particelle  $\alpha$  sul foglio metallico:

poiché

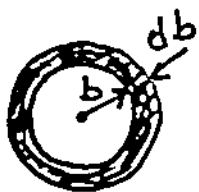
$$\cot \frac{\theta}{2} = \frac{2b}{D}$$

se voluto le particelle incidenti con parametro d'urto tra  $b$ ,  $b+db$

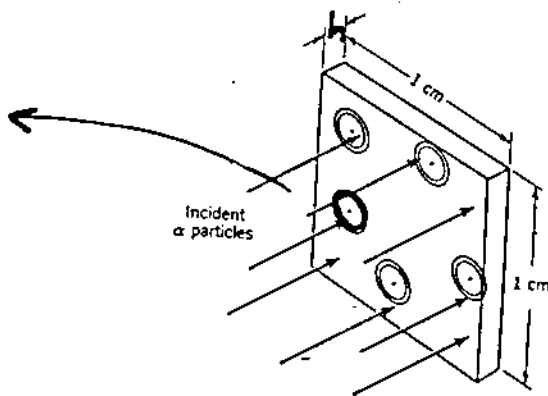
$$\Rightarrow \text{tra } \theta \text{ e } \theta+d\theta$$



Consideriamo  $1 \text{ cm}^2$  di superficie del foglio metallico



Area anello  
 $2\pi b db$



se  $\rho$  nuclei per  $\text{cm}^3 \Rightarrow$  numero  
 anelli = numero atomi =

$$N_{\text{anelli}} = \rho h S$$

↑  
 sup. unitaria

La probabilità  $P(b) db$  che una  $\alpha$  passi in un anello sarà pari al rapporto tra l'area totale degli anelli e quella della superficie del foglio

$$P(b) db = (\rho h S) \cdot (2\pi b db) \cdot \frac{1}{S}$$

(no sovrapp. anelli  $\Rightarrow$  single scattering)  $\theta = \theta$

M

1) Essendo

$$b = \frac{D}{2} \cot \frac{\theta}{2}$$

$$db = -\frac{D}{2} \frac{d\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

$$b db = -\frac{D^2}{8} \frac{\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) d\theta}{\sin^3\left(\frac{\theta}{2}\right)} = -\frac{D^2}{16} \frac{\sin\theta d\theta}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

$$P(b) db = -\frac{\pi}{8} \rho b D^2 \sin\theta \frac{d\theta}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

~~P(b) db~~ quindi

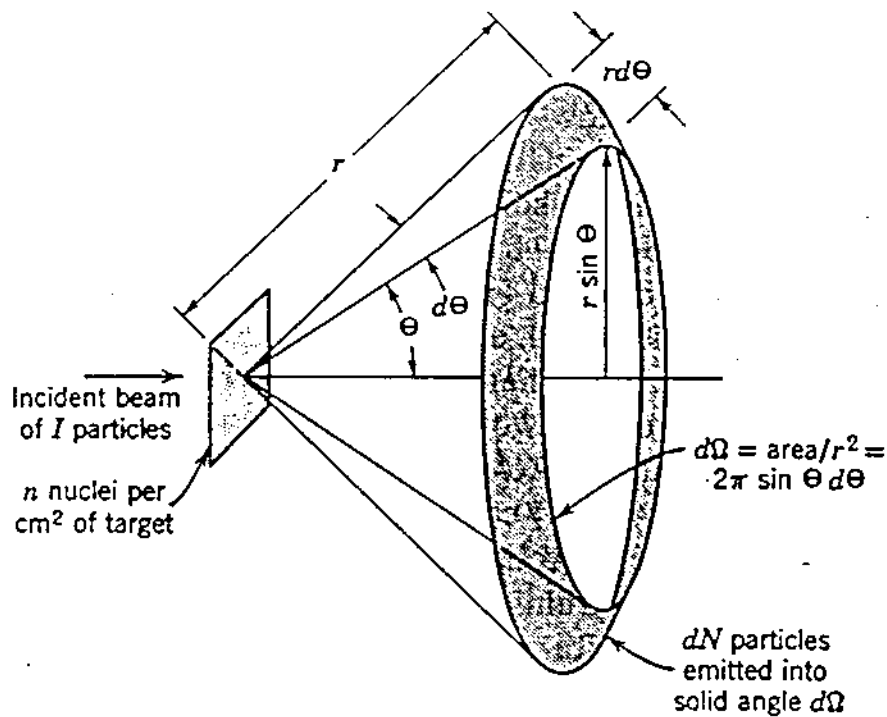
partic.  
s. unitaria  $\rightarrow$

$$\frac{N(\theta) d\theta}{I} = -P(b) db = \frac{\pi}{8} \rho h D^2 \frac{\sin\theta d\theta}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

esplicitando (formula di Rutherford)

$$N(\theta) d\theta = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{z_+ z_- e^2}{2Mv^2}\right)^2 \frac{I \rho h \overbrace{2\pi \sin\theta d\theta}^{d\Omega}}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

Poiché lo scattering è simmetrico rispetto all'asse del fascio  $\alpha$ , l'angolo di scattering è nell'angolo solido  $d\Omega$  (area grigia  $\rightarrow$ )



quindi

$$d\Omega = \frac{2\pi \sin \theta d\theta}{2} = 2\pi \sin \theta d\theta$$

$$N(\theta) d\theta = dN = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{z_1 z_2 e^2}{2Mv^2}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} I n d\Omega$$

dove  $gh = n$  densità superficiale di nuclei.

Si trova anche la sezione d'urto differenziale

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{z_1 z_2 e^2}{2Mv^2}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

Angoli di scattering grandi, sono più probabili con Rutherford!  
Per piccoli angoli il risultato è abbastanza simile.

13

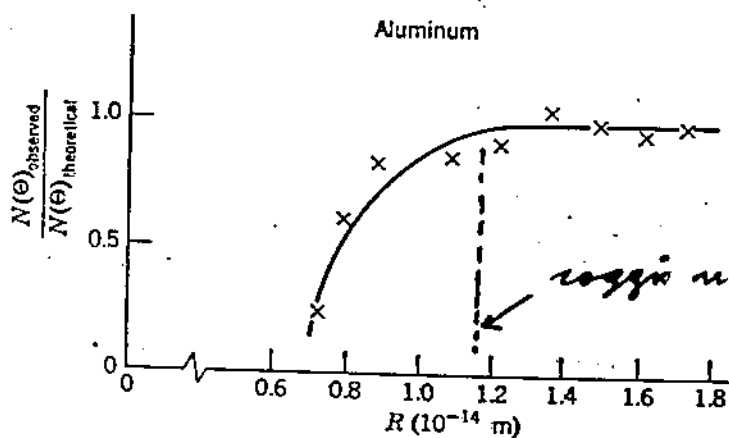
le successive misure evidenziarono:

- ①  $T_m$   $5^\circ$  e  $150^\circ$   $N(\theta)d\theta$  varia di  $\sim 10^5$  in ottimo accordo con Rutherford
- ② la dipendenza di  $N(\theta)d\theta$  dalla energia incidente è confermata
- ③ la dipendenza  $(Z_1 Z_2 e^2)^2$  è utilizzata per misurare  $Z_M$
- ④ il modello dà un limite superiore alle dimensioni del nucleo, ovvero la forza Coulombiana funziona fino a distanze  $\sim 10^{-4} \text{ \AA}$

$$R_{180^\circ} = D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{Mv^2/2} \sim 10^{-4} \text{ \AA}$$

$R_{180^\circ}$  decresce quando  $Z_M$  decresce

Per  $Z_M$  molto piccoli viene osservata una deviazione dalla formula, nonostante la correzione per il rinculo



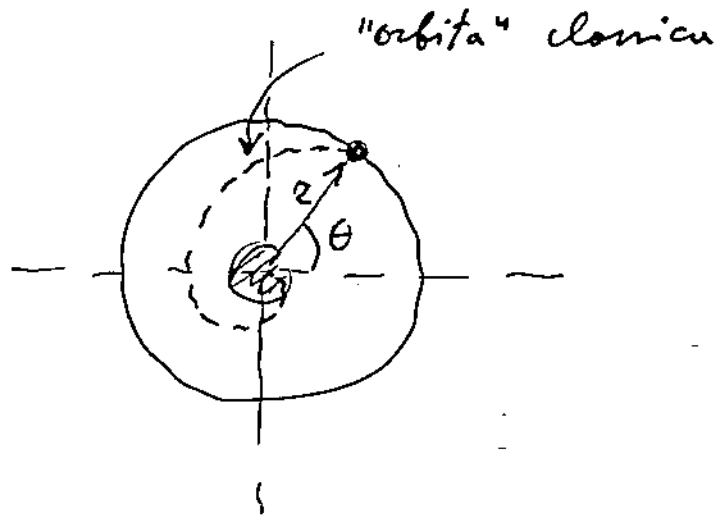
raggio nucleare: la formula funziona fin qui

la deviazione va associata al fatto che l'interazione non è più Coulombiana: forze nucleari.

24

Comunque nel modello planetario l'emissione c.m. non è spiegabile classicamente.

Per l'elettrone di coordinate  $r, \theta$



si dovrebbe avere nel tempo

$r_0 \sim$  dimensioni  
atomo  $\sim$   
1° raggio Bohr

$$r(t) = \left( r_0^3 - \frac{4e^2}{c^2 m^2} t \right)^{1/2}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega = e \left( m \left[ r_0^3 - \frac{4e^2}{c^2 m^2} t \right] \right)^{-1/2}$$

Ovvero:

l'irraggiamento dovrebbe diminuire il raggio nel tempo aumentando la frequenza di rivoluzione: l'elettrone dovrebbe perdere energia nel tempo e spiralizzare cadendo sul ~~se~~ nucleo! quindi non dovrebbero esistere né atomi stabili né emettere spettri discreti di righe in polese contraddizione con l'esperienza

## MODELLO DI BOHR

Bohr (1913) sviluppa un modello per H basato su

- ① Forza elettrone-nucleo Coulombiana (orbita circolare  $\rightarrow$  mecc. classica)
- ② L'elettrone può occupare orbite con momento a. orbitale multiplo di  $\hbar$

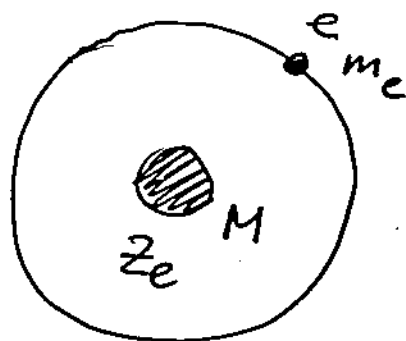
$$L = n \hbar \quad (\text{da Planck})$$

- ③ Nonostante l'accelerazione  $E = \text{cost}$  sull'orbita <sub>el.</sub>

- ④ Si ha emissione quando e cambia orbita

$$\frac{E_f - E_i}{h} \quad (\text{da eff. fotoelettrici})$$

Modello Rutherford:



$$m_e \ll M$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

acc. centr.

$$L = m v r = n \hbar$$

L cost.  
force  
centr. r.  
 $n = 1, 2, 3, \dots$   
↑

$$v = \frac{n \hbar}{m r}$$

quindi

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r} = m \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 r^3}$$

da cui

$$r = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{m Z e^2} = \frac{n^2 \hbar}{\alpha m Z c}$$

con  $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$

$$\boxed{p r = n \hbar \quad p = \frac{2\pi \hbar}{\lambda}}$$

$$\frac{\hbar}{\lambda} 2\pi r = n \hbar \quad \uparrow \text{ de Broglie}$$

$$\downarrow$$

$$2\pi r = n \lambda$$

onde stazionarie

→ per  $n=1$   
 $r \approx 0,5 \text{ \AA}$   
raggio Bohr

costante di  
struttura fine

Dall'energia si ha

$$E = T + V$$

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r}$$

$$V = - \int_r^{\infty} \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 z^2} dz = - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

quindi

$$E = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r} - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = - \frac{Z e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

sostituendo  $r$  si ha

$$E = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m z^2 e^4}{2 n^2 \hbar^2} = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m z^2 e^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

⇒ la quantizzazione del momento angolare porta alla quantizzazione dell'energia!

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m z^2 e^4}{4\pi \hbar^3} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

o in numero d'onde

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m e^4}{4\pi \hbar^3} z^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

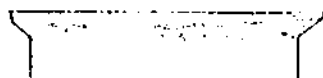
$$= \tilde{R}_\infty z^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \leftarrow \text{Rydberg}$$

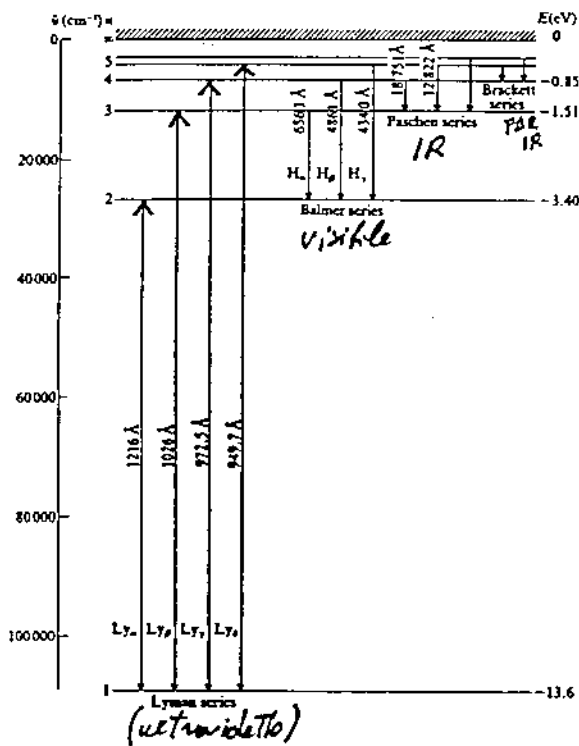
$$\text{con } \tilde{R}_\infty = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{m e^4}{4\pi \hbar^3} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{m e^2 \alpha}{4\pi \hbar^2}$$

↓  
mono  
nucleo  
infinito

Il valore  $\tilde{R}_\infty$  è in ottimo accordo sperimentale con  $\tilde{R}_H$  la costante di Rydberg per l'idrogeno

$$\tilde{R}_\infty = 109737 \text{ cm}^{-1}$$





Si spiegano le righe spettrali per H!  
 Si spiegano bene anche le righe  
 per He<sup>+</sup> (Z<sup>2</sup>=4) →  $\tilde{\nu}_{He^+} \approx 4 \tilde{\nu}_H$

In equilibrio a T ambiente  
 si osserva solo la serie di Lyman:  
 perché a T ambiente solo lo stato  
 fondamentale è popolato. Infatti:

$$\frac{\text{popolazione } n_2}{\text{popolazione } n_1} = D \frac{e^{-E_2/kT}}{e^{-E_1/kT}}$$

↑ e  
degenerazione

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K} \quad (8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/}^\circ\text{K})$$

$$E_{1H} = -13.6 \text{ eV}$$

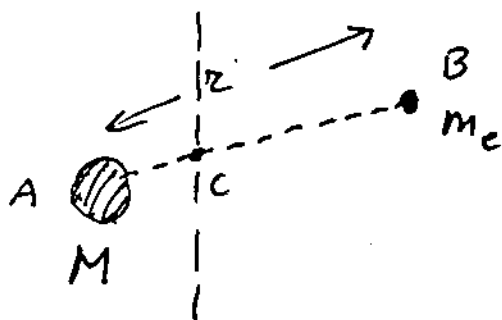
$$E_{2H} = -3.40 \text{ eV}$$

$$\frac{n_2}{n_1} \sim e^{-1.18 \cdot 10^5 / T}$$

affine  $n_2 \sim n_1 \rightarrow T \sim 10^5 \text{ }^\circ\text{K} !$

Nei dati spettroscopici accurati  
bisogna tener conto che la massa  
nucleare è finita  $M_p \sim 2000 m_e$

Si valuta l'effetto introducendolo  
la massa efficace.



Il momento angolare Totale del sistema AB  
 $\vec{L}$

$$L = m\omega (CB)^2 + M\omega (AC)^2$$

$$= \mu \omega (AC + CB)^2$$

$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

massa efficace

$\mu \rightarrow m$  quando  $M \rightarrow \infty$

Ridescriviamo il sistema con il nucleo fissato e la massa dell'elettrone come se fosse  $\mu$  (massa ridotta).

$$\Rightarrow L = \mu z v = n \hbar \quad n=1,2,\dots$$

↓  
vel. elettrone

si ottiene 
$$\tilde{V} = \tilde{R}_p z^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

dove 
$$\tilde{R}_p = \frac{M}{m+M} \tilde{R}_\infty = \frac{M}{m} \tilde{R}_\infty$$

↓  
cost. Rydberg per massa  
nucleo finita

$$\frac{R_\infty - R_p}{R_\infty} \sim \frac{1}{2000}$$

Con questa correzione il valore calcolato  $R_p$  coincide con quello misurato entro  $4/10^5$

$$\tilde{R}_H = \tilde{R}_p = \frac{M}{m} \tilde{R}_\infty = 109681 \text{ cm}^{-1}$$

Tra linee spettrali di differenti isotopi è osservabile lo shift isotopico dovuto alla massa nucleare finita.

Seguente deuterio  $\Rightarrow M_D \approx 2M_p$

$$\Delta \tilde{V}_{D-H} = 1.00027 \text{ cm}^{-1} \text{ shift misurabile!}$$

31  
Limiti MODELLO BOHR:

- ① Il modello non può essere generalizzato a 2 o più elettroni
- ② Orbite circolari orbitarie (parzialmente rimosso da Wilson e Sommerfeld)
- ③ Nessun metodo per calcolare la probabilità di transizione
- ④ L'orbitarietà dell'over supporta  $E = \text{cost}$  per l'elettrone sull'orbita (dovrebbe essere maggiore etc.)



Meccanica quantistica  
(Schrödinger & company)

## Equazione di Schrödinger per gli idrogenoidi:

Atomi idrogenoidi ( $H, D, He^+, Li^{++}, \dots$ )  
(un elettrone)

Nucleo: massa  $M$ , carica  $+Ze$ , coordinate  $\vec{z}_n$

Elettrone: massa  $m$ , carica  $-e$ , coordinate  $\vec{z}_e$

interagenti via potenziale Coulombiano

L'hamiltoniana generale è

$$H = \frac{1}{2} M (\dot{x}_n^2 + \dot{y}_n^2 + \dot{z}_n^2) + \frac{1}{2} m (\dot{x}_e^2 + \dot{y}_e^2 + \dot{z}_e^2) +$$

$$- \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{(x_n - x_e)^2 + (y_n - y_e)^2 + (z_n - z_e)^2}}$$

L'operatore hamiltoniano corrispondente è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 + V(|\vec{z}_e - \vec{z}_n|)$$

$$\downarrow$$

logorismo  $\nabla_i^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

Poiché il potenziale  $V$  non dipende  
esplicitamente dal tempo l'equazione  
di Schrödinger time-dependent

$$\hat{H} \Psi(\underline{z}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\underline{z}, t)}{\partial t}$$

ammette soluzioni del tipo

$$\Psi(\underline{z}, t) = \Psi(\underline{z}) \varphi(t) = \Psi(\underline{z}) e^{-iEt/\hbar}$$

con  $i\hbar \frac{d\varphi(t)}{dt} = E \varphi(t) \rightarrow \varphi(t) = e^{-iEt/\hbar}$

e  $\Psi(\underline{z})$  soluzione dell'equazione di S.  
time-independent

$$\hat{H} \Psi(\underline{z}) = E \Psi(\underline{z})$$

L'autofunzione  $\Psi(\underline{z})$  rappresenta gli stati stazionari del sistema. LA SOLUZIONE DI QUESTA EQUAZIONE E' IL PROBLEMA CENTRALE!

Introduciamo nuove coordinate

$$x_c = \frac{m}{M+m} x_c + \frac{M}{M+m} x_n$$

$$y_c = \frac{m}{M+m} y_c + \frac{M}{M+m} y_n$$

$$z_c = \frac{m}{M+m} z_c + \frac{M}{M+m} z_n$$

} coordinate  
centro di  
massa

$$x = x_c - x_n$$

$$y = y_c - y_n$$

$$z = z_c - z_n$$

} coordinate  
relative

Trasformiamo i loggici nella nuove coordinate

$$\nabla_n^2, \nabla_e^2 \rightarrow \nabla_c^2, \nabla_{x,y,z}^2 \equiv \nabla^2$$

Le trasformazioni sono del tipo

$$\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{M}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_c^2} - 2 \frac{M}{M+m} \frac{\partial^2}{\partial x \partial x_c}$$

-----  
-----

$$\frac{\partial^2}{\partial x_e^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{M}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_c^2} + 2 \frac{M}{M+m} \frac{\partial^2}{\partial x \partial x_c}$$

-----  
-----

L'operatore hamiltoniano diventa nelle nuove coordinate

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2(M+m)} \nabla_c^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(x,y,z)$$

(A)

(B)

$$\mu = \frac{Mm}{M+m}$$

- (A) energia cinetica di  $M+m$ : traslazione nello spazio dell'atomo come un tutto
- (B) energia cinetica di  $\mu$ : moto del nucleo ed elettrone rispetto al centro di massa: in pratica elettrone di massa  $m$  rispetto al nucleo.

Perché  $\nabla_c^2$  dipende solo dalle coordinate del centro di massa ed  $\nabla^2$  e  $V$  no, si può scrivere ( $[\nabla_c^2, \nabla^2] = 0$   $[\nabla_c^2, V] = 0$ )

S. time-indep.  $\hat{H}(z_c, z) = \Psi(z_c, z) = E_t \Psi(z_c, z)$

$$\text{con } \left\{ \begin{array}{l} \Psi(z_c, z) = \Psi_T(x_c, y_c, z_c) \Psi(x, y, z) \\ E_t = E_T + E \end{array} \right.$$

e  $\Psi_T$  soluzione di

$$\hat{H}_T \Psi_T = E_T \Psi_T$$

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2(M+m)} \nabla_c^2 + \text{eventuali termini costanti}$$

ha soluzione generale

$$\Psi_T = c_1 e^{i\vec{k} \cdot \vec{z}_c} + c_2 e^{-i\vec{k} \cdot \vec{z}_c}$$

$$\leftarrow + \quad - \rightarrow$$

$$\text{con } E_T = \frac{k^2 \hbar^2}{2(M+m)}$$

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{1}{\lambda} \text{ vettore d'onda}$$

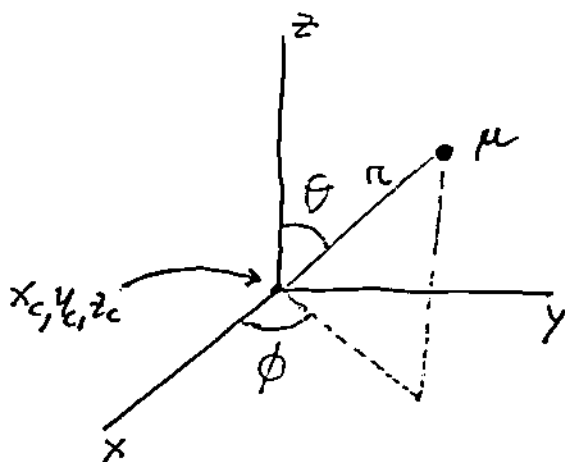
ovvero: per la particella  $M+m$  esiste una  $\Psi_T$ , per ogni valore di  $E_T$ , tipo onda piana. Infatti non essendoci un potenziale che ne confina il moto,  $M+m$  si comporta come una particella libera e l'energia non è quantizzata!

La  $\psi(x, y, z)$  è invece soluzione della eq. di S. di particella singola

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

che descrive gli stati interni dell'atomo. Poiché siamo interessati agli stati legati, è questa per noi l'eq. principale.

Poiché  $V$  è sferico, utilizziamo coordinate sferiche



$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

Nelle nuove coordinate l'hamiltoniana è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r)$$

Riscriviamo  $\hat{H}$  attraverso l'operatore momento angolare  $\hat{L}$ .

Ricordiamo le principali proprietà di  $\vec{L}$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

operatori

operatori imp.

$$-i\hbar \vec{\nabla}$$

$$\vec{\nabla} \equiv i\frac{\partial}{\partial x} + j\frac{\partial}{\partial y} + k\frac{\partial}{\partial z}$$



$$\hat{L} = -i\hbar (\vec{r} \times \vec{\nabla})$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right); \dots\dots$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z; \dots\dots$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}^2] = 0; \dots\dots$$

Passando alle coordinate sferiche

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right]$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}$$

operano solo sulle variabili angolari

Riscrivendo l'eq. di S., per gli stati legati, con l'operatore  $\hat{L}^2$  si ottiene

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \right\} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

Perché il potenziale  $V(r)$  è centrale e coulombiano (dipende da  $|\vec{r}|$ ) si ha

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$$

ovvero:  $\psi(r, \theta, \phi)$  è autofunzione simultanea di  $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$  quindi

$$\hat{H} \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

$$\hat{L}^2 \psi(r, \theta, \phi) = L^2 \psi(r, \theta, \phi)$$

$$\hat{L}_z \psi(r, \theta, \phi) = L_z \psi(r, \theta, \phi)$$

Dunque si può cercare una soluzione

$$\psi \sim f_1(r) f_2(\theta) f_3(\phi)$$

(gli operatori agiscono sulle differenti variabili  
 $\hat{H} \rightarrow r, \hat{L}^2 \rightarrow \theta, \hat{L}_z \rightarrow \phi$ )

Le armoniche sferiche  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  sono simultaneamente autofunzioni di  $\hat{L}^2$  ed  $\hat{L}_z$

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1) \hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = m \hbar Y_{lm}(\theta, \phi)$$

con  $l(l+1)\hbar^2$  l'autovalore per  $\hat{L}^2$  ed  $l$  il numero quantico (del momento angolare orbitale).  $m\hbar$  l'autovalore di  $\hat{L}_z$  ed  $m$  il numero quantico (magnetico).

Si può ancora porre, ricordando  $[\hat{L}_1, \hat{L}_2] = 0$

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

dove 
$$\hat{L}_z \Phi_m(\phi) = m \hbar \Phi_m(\phi)$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Ricordando

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right]$$

$$= -\hbar^2 \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \hat{L}_z^2 \quad \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

posso riscrivere la

$$\hat{L}^2 \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) = l(l+1)\hbar^2 \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

come (facendo agire  $\hat{L}_z$  e quindi eliminando  $\Phi_m$ )

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{m^2 \hbar^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta_{lm}(\theta) = l(l+1)\hbar^2 \Theta_{lm}(\theta)$$

la soluzione di questa equazione è fisicamente accettabile quando

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = -l, -l+1, \dots, +l$$

(2l+1 valori)

con

$$P_{l,m}^m(\theta) = (-1)^m \left[ \frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \quad \underline{m \geq 0}$$

$$= (-1)^{|m|} P_{l,|m|}^m(\theta) \quad \underline{m < 0}$$

$P_l^m(\cos \theta)$  sono le funzioni associate di Legendre ( $\propto$  polinomi Legendre)

The first few associated Legendre functions are given explicitly by

$$P_0^0(w) = (1 - w^2)^{1/2}$$

$$P_1^0(w) = 3(1 - w^2)^{1/2}w$$

$$P_2^0(w) = 3(1 - w^2)$$

$$P_3^0(w) = \frac{3}{2}(1 - w^2)^{1/2}(5w^2 - 1)$$

$$P_3^2(w) = 15w(1 - w^2)$$

$$P_3^3(w) = 15(1 - w^2)^{3/2}$$

Table 2.1 The first few spherical harmonics  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$

| $l$ | $m$     | Spherical harmonic $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  |
|-----|---------|---|
| 0   | 0       | $Y_{0,0} = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$  |
| 1   | 0       | $Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$   |
|     | $\pm 1$ | $Y_{1,\pm 1} = \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$                         |
| 2   | 0       | $Y_{2,0} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$                                    |
|     | $\pm 1$ | $Y_{2,\pm 1} = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$            |
|     | $\pm 2$ | $Y_{2,\pm 2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$                        |
| 3   | 0       | $Y_{3,0} = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$                        |
|     | $\pm 1$ | $Y_{3,\pm 1} = \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$ |
|     | $\pm 2$ | $Y_{3,\pm 2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$           |
|     | $\pm 3$ | $Y_{3,\pm 3} = \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}$                    |

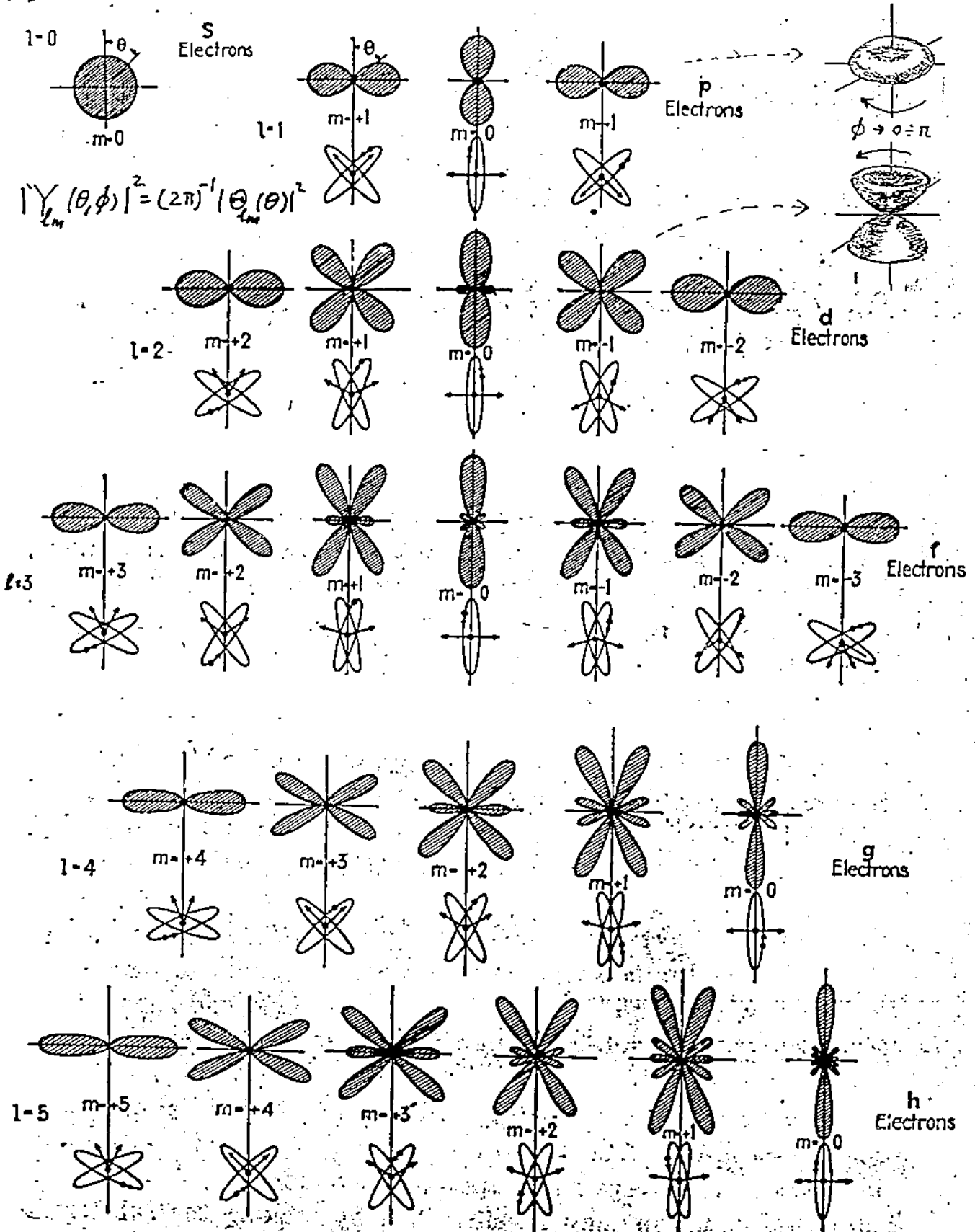


FIG. 4.3.—The probability-density distribution factor  $(\Theta_{lm})^2$  plotted as a function of the angle  $\theta$  for  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $g$ , and  $h$  electrons. For states  $m = 0$  the scale is approximately  $1/(l + 1)$  times that of the other states having the same value. The classical oriented orbit for each state is given below each figure, tilted slightly out of the normal plane to show an orbit rather than a straight line.

TABLE 4.3.—THE PROBABILITY DENSITY FACTOR  $(\theta_{m,l})^2$

| Electron | $l$ | $m$ | $(\theta_{m,l})^2$  | $\sum_{m=-l}^{m=+l} (\theta_{m,l})^2$ |
|----------|-----|-----|---|---------------------------------------|
| s        | 0   | 0   | 1   | 1                                     |
| p        | 1   | +1  | $\frac{3}{4} \sin^2 \theta$   | 1                                     |
|          |     | 0   | $\frac{3}{4} \cos^2 \theta$   |                                       |
| d        | 2   | +2  | $\frac{15}{32} \sin^4 \theta$   | 1                                     |
|          |     | +1  | $\frac{15}{16} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$   |                                       |
|          |     | 0   | $\frac{45}{32} (9 \cos^4 \theta - 6 \cos^2 \theta + 1)$   |                                       |
| f        | 3   | +3  | $\frac{35}{256} \sin^6 \theta$  | 1                                     |
|          |     | +2  | $\frac{105}{128} \sin^4 \theta \cos^2 \theta$   |                                       |
|          |     | +1  | $\frac{35}{64} \sin^2 \theta (25 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 1)$                                   |                                       |
|          |     | 0   | $\frac{35}{64} (25 \cos^6 \theta - 30 \cos^4 \theta + 9 \cos^2 \theta)$                                   |                                       |
| g        | 4   | +4  | $\frac{63}{2048} \sin^8 \theta$   | 1                                     |
|          |     | +3  | $\frac{315}{1024} \sin^6 \theta \cos^2 \theta$  |                                       |
|          |     | +2  | $\frac{315}{1024} \sin^4 \theta (49 \cos^4 \theta - 14 \cos^2 \theta + 1)$                                |                                       |
|          |     | +1  | $\frac{315}{1024} \sin^2 \theta (49 \cos^6 \theta - 42 \cos^4 \theta + 9 \cos^2 \theta)$                  |                                       |
|          |     | 0   | $\frac{315}{1024} (1225 \cos^8 \theta - 2100 \cos^6 \theta + 1110 \cos^4 \theta - 180 \cos^2 \theta + 9)$ |                                       |

Una soluzione dell'eq. di S. completa può dunque essere

$$\Psi_{E,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{E,l}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

parte  
radiale

parte  
angolare  
già affrontata

con  $R_{E,l}(r)$  soluzione dell'equazione

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{\hbar^2}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{r^2} \right] + V(r) \right\} R_{E,l}(r) = E R_{E,l}(r)$$

$R_{E,l}$  non dipende da  $m$  perchè in  $\hat{H}$  compare solo  $\hat{L}^2$ .

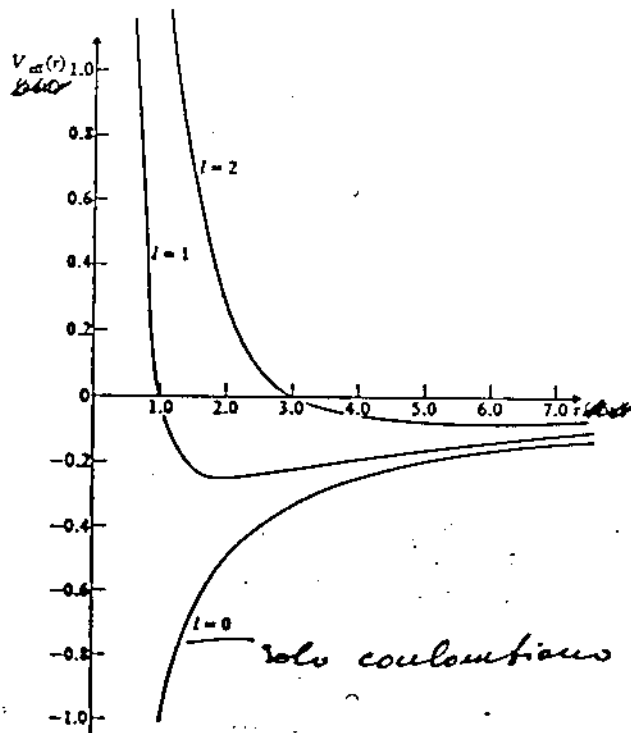
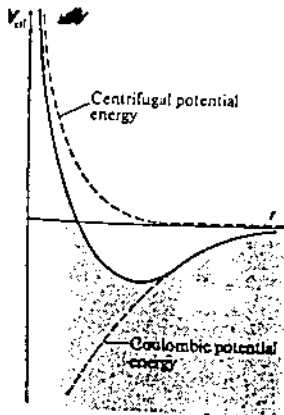
L'equazione può risciversi:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + V_{\text{eff}} \right] R_{\ell, \ell} (r) = E R_{\ell, \ell} (r)$$

$$V_{\text{eff}} = + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

↓  
energia potenziale centrifuga  
(termine repulsivo)

Con questa scrittura l'eq. di S. ha la forma di quella per un moto unidimensionale della particella  $\mu$  soggetta al potenziale  $V_{\text{eff}}$



Da diverse condizioni al contorno

- ①  $z \rightarrow \infty$  particella libera
- ② stati legati valori finiti e negativi di  $E$  ( $E > 0$  soluzioni non quantizzate per gli stati non legati)
- ③ valori finiti per ogni  $z$  legato etc.

si ottiene:

$$R_{E,\ell}(z) \equiv R_{n,\ell}(z) = N_{n,\ell} \left( \frac{z}{na_{\mu}} \right)^{\ell} e^{-\frac{z}{na_{\mu}}} \cdot L_{n-\ell}^{2\ell+1} \left( \frac{z}{na_{\mu}} \right) \quad \text{con } \ell_{\max} = n-1$$

$a_{\mu}$  è il raggio di Bohr modificato

$$a_{\mu} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = \frac{a_0 m}{\mu}$$

$n$  è il numero quantico principale e può assumere i valori interi  $1, 2, 3, \dots, \infty$

$L$  è un polinomio di Laguerre sulla variabile  $\frac{z}{na_{\mu}}$

$N_{n,\ell}$  un fattore di normalizzazione ricavato dalla condizione

$$\int_0^{\infty} |R_{n,\ell}(z)|^2 z^2 dz = 1$$

quindi

$$R_{n,\ell}^{(2)} = - \left\{ \left( \frac{2Z}{na_\mu} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^{\ell} L_{n-\ell}^{2\ell+1}(\rho)$$

$$\rho = \frac{2Zr}{na_\mu}$$

$$R_{10}(r) = 2(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$$

$$R_{20}(r) = 2(Z/2a_0)^{3/2} (1 - Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} (Z/2a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0)$$

$$R_{30}(r) = 2(Z/3a_0)^{3/2} (1 - 2Zr/3a_0 + 2Z^2r^2/27a_0^2) \exp(-Zr/3a_0)$$

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9} (Z/3a_0)^{3/2} (1 - Zr/6a_0)(Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0)$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{27\sqrt{10}} (Z/3a_0)^{3/2} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0)$$

$a_0 \rightarrow a_\mu$   
per massa  
ridotta

Gli autovalori dell'energia sono

$$\begin{aligned} E \equiv E_n &= -\frac{1}{2n^2} \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2\mu}{2n^2 a_0 m} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_\mu} \frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{1}{2} \mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \end{aligned}$$

con  $\alpha$  la costante di struttura fine.

$$n = 1, 2, \dots, \infty$$

ci servono le correzioni relativistiche.

Gli  $E_n$  coincidono esattamente con quelli di Bohr!

L'energia  $E_n$  dipende solo dal numero quantico principale  $n$ , quindi è degenere (diverse funzioni d'onda per la stessa energia) rispetto ad  $m$  e  $l$

Ricapitoliamo

per ogni  $n \rightarrow l$  prende tutti i valori  $0, 1, 2, \dots, n-1$

per ogni  $l \rightarrow m$  prende i  $2l+1$  valori  $-l, -l+1, \dots, +l$

quindi la degenerazione totale di un livello energetico  $E_n$  è

$$\sum_0^{n-1} (2l+1) = n^2$$

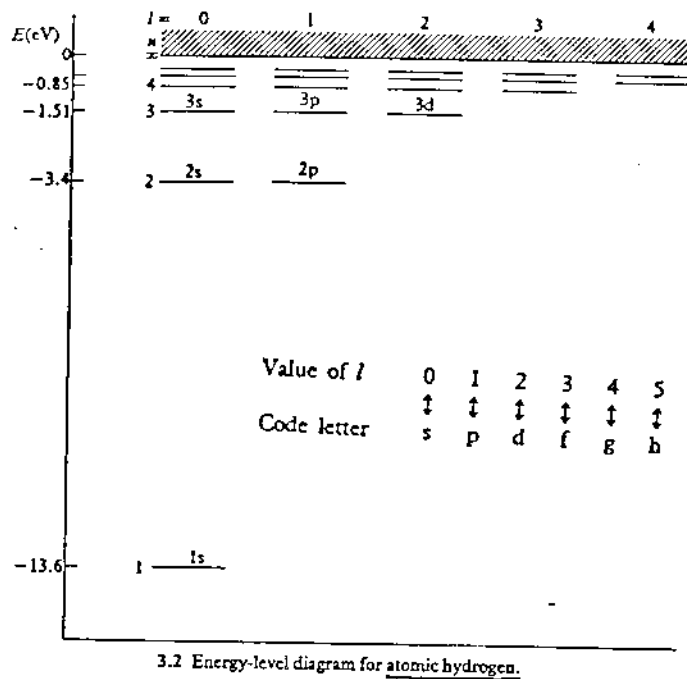
La degenerazione rispetto ad  $m$  è presente per ogni potenziale centrale  $V(r)$  mentre quella rispetto ad  $l$  è caratteristica di potenziali Coulombiani (cfr. relazioni di commutazione)

Per l'idrogeno  $Z=1$ , supponendo  $\mu \rightarrow m_e$  lo stato fondamentale  $n=1$

$$E_{n=1} = -\frac{e^4 m}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = -\tilde{R}_\infty c h$$

$$L^2 = 0 \quad L_z = 0 \quad \Rightarrow \text{stato } 1s$$

non degenere



La funzione d'onda si scrive

$$\Psi_{1s} = R_{10}(r) Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{a_0^{3/2} \sqrt{\pi}} e^{-r/a_0}$$

In generale la quantità

$$\begin{aligned} |\Psi_{nlm}|^2 dz &= |R_{nl}|^2 |Y_{lm}|^2 r^2 dz \sin \theta d\theta d\phi \\ &= |R_{nl}|^2 |Y_{lm}|^2 r^2 dz \sin \theta d\theta d\phi \end{aligned}$$

rappresenta la probabilità che l'elettrone sia in  $dz$ , cioè con coordinate comprese tra

$$r, r+dr; \theta, \theta+d\theta; \phi, \phi+d\phi$$

ovvero

$$-e |\psi|^2 dz$$

è la funzione di carica in  $dz$ .

DENSITA' DI CARICA

→ distribuzione angolare  
della  $Y_{lm}$   
(simm. sferica)

↘ distribuzione radiale  
della  $R_{n,l}$

| Shell | Quantum numbers<br>n l m | Spectroscopic<br>notation | Wave function $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  |
|-------|--------------------------|---------------------------|--|
| K     | 1 0 0                    | 1s                        | $\frac{1}{\sqrt{\pi}} (Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$   |
| L     | 2 0 0                    | 2s                        | $\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (1 - Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0)$  |
|       | 2 1 0                    | 2p <sub>0</sub>           | $\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \cos \theta$                                       |
|       | 2 1 ±1                   | 2p <sub>±1</sub>          | $\mp \frac{1}{8\sqrt{\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \theta \exp(\pm i\phi)$                    |
| M     | 3 0 0                    | 3s                        | $\frac{1}{3\sqrt{3\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (1 - 2Zr/3a_0 + 2Z^2r^2/27a_0^2) \exp(-Zr/3a_0)$                           |
|       | 3 1 0                    | 3p <sub>0</sub>           | $\frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (1 - Zr/6a_0)(Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0) \cos \theta$                  |
|       | 3 1 ±1                   | 3p <sub>±1</sub>          | $\mp \frac{2}{27\sqrt{\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (1 - Zr/6a_0)(Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \exp(\pm i\phi)$      |
|       | 3 2 0                    | 3d <sub>0</sub>           | $\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (Z^2r^2/a_0^2) \exp(-Zr/3a_0) (3 \cos^2 \theta - 1)$                      |
|       | 3 2 ±1                   | 3d <sub>±1</sub>          | $\mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (Z^2r^2/a_0^2) \exp(-Zr/3a_0) \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\phi)$ |
|       | 3 2 ±2                   | 3d <sub>±2</sub>          | $\frac{1}{162\sqrt{\pi}} (Z/a_0)^{3/2} (Z^2r^2/a_0^2) \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\phi)$             |

Nucleo  
molto  
infinito  
Actinoid  
 $a_0 \rightarrow a_{\infty}$

Integrando le  $\psi_{nlm}$  sugli angoli

$$z^2 |R_{n,l}|^2 dz \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} |Y_{lm}|^2 d\phi$$

$$= z^2 |R_{n,l}|^2 dz = D_{n,l}(z) dz$$

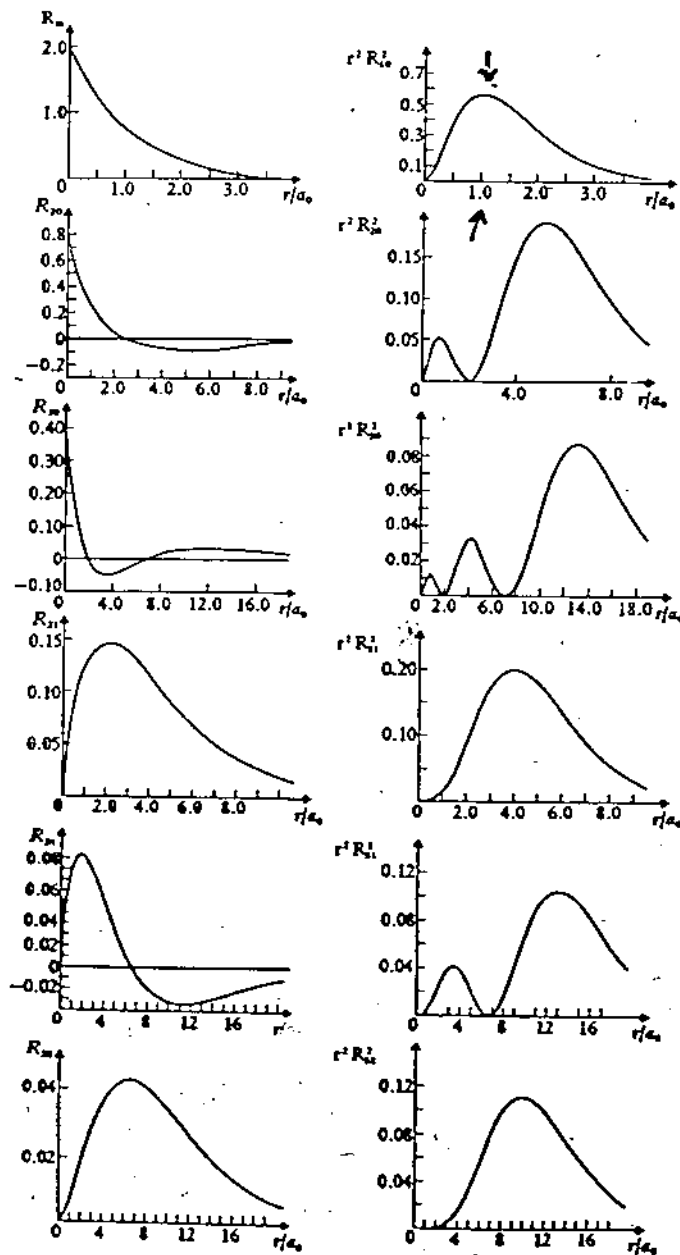
$D_{n,l}(z)$  rappresenta la distribuzione radiale della densità di carica lungo una orbita  $z$ .

$D_{n,l}(r)$  è la probabilità per unità di lunghezza di elettrone  $e$  ad  $r$  dal nucleo.

In condizione

$$\frac{d}{dr} (r^2 |R_{n,l}(r)|^2) = 0$$

da il massimo della probabilità.



3.3 Radial functions  $R_{n,l}(r)$  and radial distribution functions  $r^2 R_{n,l}^2(r)$  for atomic hydrogen.

$n \Rightarrow m$

## Esperimento di Stern e Gerlach

Franck - Hertz verificano il modello quantizzato dell'atomo

Stern e Gerlach (1922) propongono un esperimento (teorizzato da Stern) per la misura del momento angolare orbitale  $L$  dell'elettrone

Diversi problemi non erano risolti da S.

- ① Strutture di multipletto delle righe spettrali (doppietti, tripletti, etc)
- ② Multiplicità inaspettata dei livelli energetici in un campo magnetico (Zeeman anomalo)



I risultati ispirano la strada alla introduzione dello spin dell'elettrone.

STERN E GERLACH (1922) SI PROPPONGONO DI MISURARE IL MOMENTO ORBITALE  $\vec{L}$  DELL'ELETTRONE E DECIDERE SE SI HA QUANTIZZAZIONE SPAZIALE IN UN CAMPO MAGNETICO.

POICHE'  $\vec{L}$  HA ASSOCIATO UN MOMENTO MAGNETICO  $\vec{\mu}_e$ , L'INTERAZIONE DI  $\vec{\mu}_e$  CON UN CAMPO MAGNETICO PERMETTE L'OSSERVAZIONE DI  $\vec{L}$ .

INFATTI

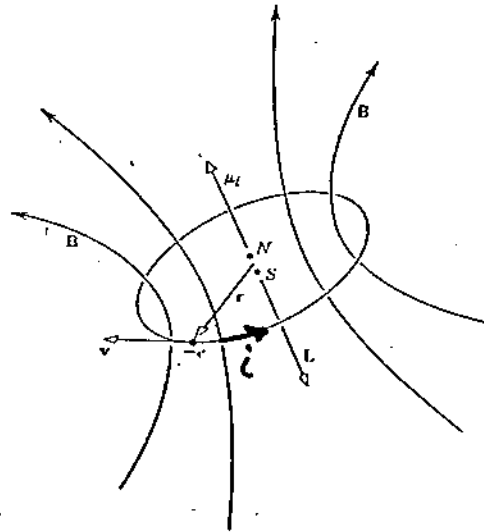
$$i = \frac{e}{T} = e \frac{v}{2\pi r}$$

$$\mu_e = iA = i\pi r^2 = \frac{evr^2}{2}$$

INTRODUCENDO

$$L = mvr$$

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



USANDO COSTANTI UNIVERSALI

$$\vec{\mu}_e = -g_e \frac{M_B}{\hbar} \vec{L}$$

$$M_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad g_e = 1$$

$M_B$  E' IL MAGNETONE DI BOHR

QUANDO E' SOTTOPOSTO ALL'AZIONE DI UN CAMPO MAGNETICO  $\vec{B}$ , IL MOMENTO MAGNETICO HA UNA ENERGIA POTENZIALE

$$\Delta W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B \quad \vec{B} = B \hat{z}$$

DA CUI UNA FORZA RISULTANTE

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} \Delta W = \vec{\nabla} (\mu_z B)$$

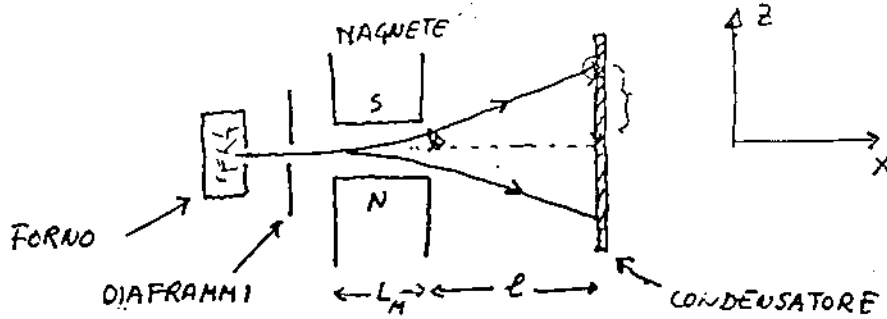
CON COMPONENTI

$$F_x = \mu_z \frac{\partial B}{\partial x} \quad F_y = \mu_z \frac{\partial B}{\partial y} \quad F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

L'IDEA CENTRALE DELL'ESPERIMENTO SI BASA SU QUESTA FORZA:

UN CAMPO MAGNETICO DISOMOGENEO DEFLETTE  $\mu_z$  (E QUINDI L'ATOMO) DI UNA QUANTITA' PROPORZIONALE A  $\mu_z$  E QUINDI AD  $L_z$  ( $\rightarrow L$ )

L'AMPIEZZA DELLA DEFLESSIONE PUO' ESSERE VALUTATA MOLTO SEMPLICEMENTE (IN PRIMA APPROSSIMAZIONE)



SE ATOMI DI MASSA  $M$  SONO ALLA TEMPERATURA  $T$  LA VELOCITA' DI USCITA E'

$$\frac{1}{2} M v_x^2 = \frac{3}{2} kT \quad v_x = \sqrt{\frac{3kT}{M}}$$

IL TEMPO  $t_M$  CHE L'ATOMO PASSA NEL MAGNETE VALE

$$t_M = \frac{L_M}{v_x} = L_M \sqrt{\frac{M}{3kT}}$$

SUPPONENDO SOLO  $g_z = \frac{\partial B_z}{\partial z}$ , L'ACCELERAZIONE LUNGO  $z$  E'

$$a_z = \frac{g_z M_z}{M} = \frac{F_z}{M}$$

QUINDI LA DEFLESSIONE DI USCITA DAL MAGNETE

$$z_M = \frac{1}{2} a_z t_M^2 = \pm \frac{g_z M_z L_M^2}{6kT} \propto L_z$$

SUL CONDENSATORE INVECE

$$z_c = \pm (z_M + A g_z M_z l) \quad A = \frac{L_M}{3kT}$$

LA DEFLESSIONE E' PROPORZIONALE A  $M_z$ !

53

AD ESEMPIO CON

$$L = 100 \text{ cm}$$

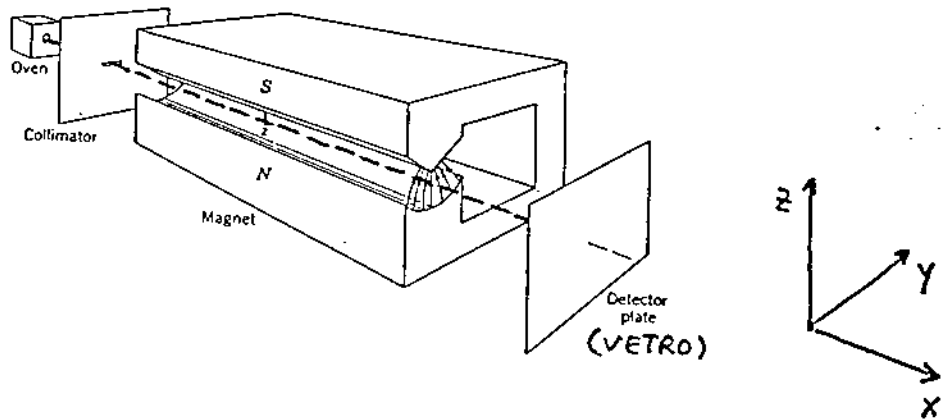
$$T = 2200 \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{EBOLLIZIONE ARGENTO})$$

$$\mu_2 = \mu_6$$

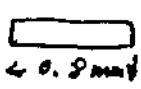
$$G_2 = 1 \text{ kg/cm}$$

SI TROVA  $z_M = \pm 0.05 \text{ cm}$

L'APPARATO SPERIMENTALE (PIU' REALISTICO)  
E' MOSTRATO IN FIGURA



→ IL FASCIO E' PRODOTTO SCALDANDO VAPORI DI ARGENTO ( $T > 2200 \text{ }^\circ\text{C}$ )

→ E' COLLIMATO DA DIAFRAMMI (   $\frac{1}{T} \begin{matrix} 0.8 \text{ mm} \\ 0.03 \text{ mm} \end{matrix}$  )

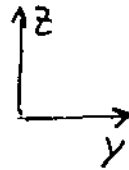
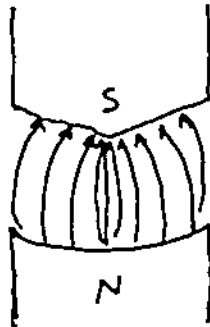
→ VIENE RIVELATO QUANDO CONDENSA SU DI UNA PIASTRA RAFFREDDATA

→ TUTTO L'APPARATO E' SOTTO VUOTO

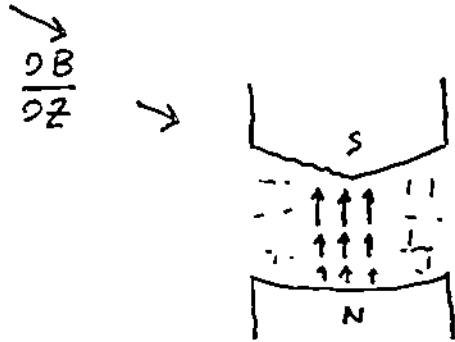
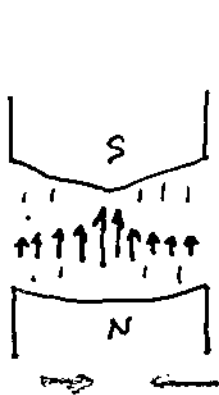
PER GEOMETRIA LUNGO L'ASSE DEL MAGNETE

$$\frac{\partial B}{\partial x} = 0$$

LA SEZIONE  $zy$  (TRASVERSALE) INVECE



SCOMPONIBILE



IL MAGNETE E' SIMMETRICO RISPETTO AD  $xz$ : L'EFFETTO COMPLESSIVO DI  $\frac{\partial B}{\partial y}$  E' DI MANTENERE IL FASCIO IN  $xz$

IL MAGNETE NON E' SIMMETRICO RISPETTO AD  $xy$ : L'EFFETTO DI  $\frac{\partial B}{\partial z}$  NON E' NULLO.

AGISCE SOLO

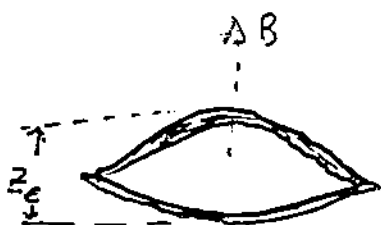
$$F_z = M_z \frac{\partial B}{\partial z}$$

POICHE' NEL FASCIO INCIDENTE  $\vec{\mu}$   
 E' ORIENTATO A CASO, CLASSICAMENTE  
 CI SI ASPETTA CHE  $M_z$  VARI TRA

$$-\mu \leq M_z \leq +\mu$$

CON DEPOSITO SULLA PLACCA  
 SIMMETRICO E CONTINUO INTORNO  
 A  $M_z = 0$ .

SI TROVA INVECE



RISULTATO  
 DELLA MISURA



PREDIZIONE  
 CLASSICA

RUOTANDO IL MAGNETE (CAMBIANDO  $z$ ) IL  
 RISULTATO E' IDENTICO: LA SEPARAZIONE  
 AVVIENE SEMPRE NELLA DIREZIONE IN  
 CUI IL CAMPO MAGNETICO CRESCE!

QUESTO RISULTATO PROVA QUALITATIVAMENTE  
 LA QUANTIZZAZIONE DI  $M_z$  E QUINDI  
 DI  $L_z$  E MOSTRA ANCHE CHE  
 L'ORIENTAZIONE DEGLI ATOMI E'  
 QUANTIZZATA.

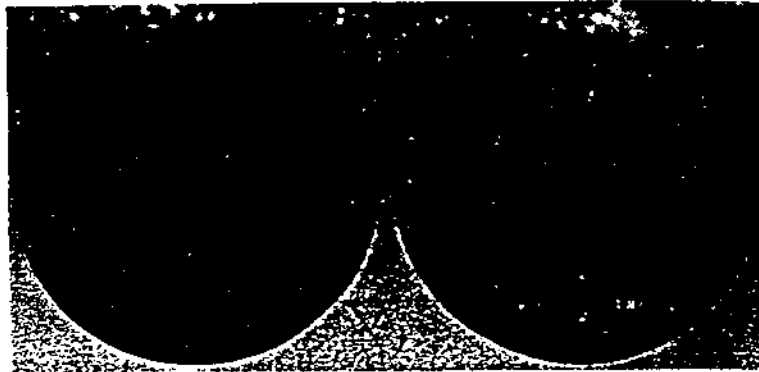


Fig. 57-2.

Fig. 57-3.

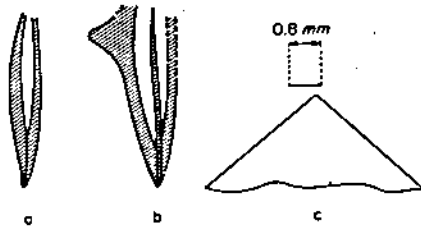


Fig. 57-4.

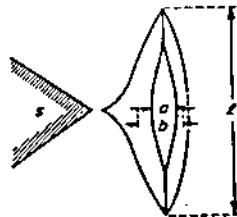


Fig. 57-5.

$l = 1.1 \text{ mm}$   
 $a = 0.11 \text{ mm}$   
 $b = 0.20 \text{ mm}$

plete symmetry. We must point out here that a precise adjustment of such small stops by optical methods is very difficult; that to obtain such a completely symmetrical photograph as in [Fig. 57-3] is in part due to luck; an error of only a few hundredths of a millimeter in the position of a stop is sufficient to ruin a photograph completely.

The results of [figs. 57-1a and 57-1b] are functionally to move the slit experiment of [Fig. 57-1] filled. In the case of the experiment with and without the slit displaced by  $ab$  [Fig. 57-4c]. As far as the details, these pictures show the magnetic field inhomogeneity, one of which is represented by the diagram (a) The diameter of the slit is 1.1 mm (b) The slit is displaced by  $ab$  (c) The attracted atoms are inhomogeneous in their flight. [Figs. 57-2 and 57-3] directly at the vicinity of the edge by the sharp point (d) The width of the slit image. The latter is distributed by the slit velocity distribution (e) This fact shows that atoms in any position based on undetermined more sensitive to falling on a wide slit. We view the quantization in a

57

L'ESPERIMENTO PERÒ NON È QUANTITATIVO.  
 IN ACCORDO CON IL FATTO CHE IL  
 NUMERO QUANTICO ORBITALE PUÒ AVERE  
 SOLO VALORI INTERI.

INFATTI

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad l = 0, 1, \dots, n-1$$

$$L_z = m \hbar$$

CON  $m$  IL NUMERO QUANTICO MAGNETICO  
 CHE VA DA

$$-l, -l+1, \dots, l-1, l$$

OVVERO

$$2l+1$$

VALORI. LA SEPARAZIONE NELL'ESPERIMENTO  
 HA MOLTEPLICITÀ 2 COSÌ

$$2l+1 = 2 \rightarrow l = \frac{1}{2}$$

IL METODO DI STERN E GERLACH  
 APPLICATO SULL'IDROGENO NEL SUO  
 STATO FONDAMENTALE ( $\underline{l=0}, \underline{m=0}$ )

MOSTRAVA LA STESSA MOLTEPLICITÀ 2.

SCARTATA L'IPOTESI DELLO SPIN NUCLEARE,  
 IL MOMENTO MAGNETICO "IN PIÙ" NON  
 POTEVA CHE ESSERE ASSOCIATO  
 ALL'ELETTRONE.

QUESTA TESI VENNE SOSTENUTA DA  
GUDSMIT ED UHLENBECK (1926) CHE  
POSTULARONO L'ESISTENZA DELLO SPIN  
INTRINSECO DELL'ELETTRONE, CON  
MOMENTO

$$\vec{M}_s = -g_s \frac{M_b}{\hbar} \vec{S}$$

CON

$$S = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$

$$S_z = m_s \hbar$$

ED ANALOGAMENTE AD  $L$ ,  $m_s$  VA DA

$$-S \quad \alpha \quad +S \quad \rightarrow \quad 2S+1$$

DAI RISULTATI DELL'IDROGENO

$$2S+1 = 2$$

$$S = \frac{1}{2}$$

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

IN ACCORDO A

$$M_z = -g_s \frac{M_b}{\hbar} m_s$$

DALL' AMPIEZZA DELLO SPLITTING SI TROVA

$$g_s = 2$$

IN GENERALE QUINDI  $\vec{M}_T = -\frac{M_b}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$

## SPIN ELETTRONICO

Il momento angolare intrinseco (spin) dell'elettrone è un grado di libertà interno dell'elettrone: è cioè indipendente dal suo "intorno".

L'elettrone quindi possiede un 4° grado di libertà (dopo  $n, l, m$ ) associato allo spin.

La teoria coincide con i dati sperimentali quando:

- ① si osservano allo spin due valori discreti  $\pm \frac{1}{2}$
- ② il comportamento dello spin è essenzialmente simile al momento angolare orbitale

Con Dirac (1928) l'esistenza ed il formalismo dello spin elettronico scaturisce direttamente dalla meccanica quantistica-relativistica.

La Teoria di Dirac è molto complicata: quindi postuliamo l'esistenza dello spin elettronico e le sue proprietà: nel cercare le relazioni d'onda di spin ci ricorderemo semplicemente che i suoi autostati sono indipendenti da quelli dell'atomo

01 Per lo spin si ha dunque (in ordine  
già al momento angolare orbitale)

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z \dots\dots\dots$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \dots\dots\dots$$

L'equazione agli autovalori per  $\hat{S}^2$  ed  $\hat{S}_z$

$$\hat{S}^2 \chi_{s, m_s} = s(s+1)\hbar^2 \chi_{s, m_s}$$

$$\hat{S}_z \chi_{s, m_s} = m_s \hbar \chi_{s, m_s}$$

con  $\chi_{s, m_s}$  autofunzioni simultanee  
di  $\hat{S}^2$  ed  $\hat{S}_z$ .

Perciò  $m_s = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow s = \frac{1}{2}$        $l \rightarrow m$   
 $s \rightarrow m_s$

Ci sono due sole autofunzioni normalizzate  
che descrivono lo "stato di spin" dell'elettrone

spin up  $\uparrow$        $\alpha \equiv \chi_{\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}}$        $\beta \equiv \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}$       spin down  $\downarrow$

$$\hat{S}^2 \alpha = \frac{3}{4} \hbar^2 \alpha$$

$$\hat{S}^2 \beta = \frac{3}{4} \hbar^2 \beta$$

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{\hbar}{2} \alpha$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta$$

Le matrici che rappresentano  $\hat{S}^2$  e  $\hat{S}_z$   
possono essere quelle di Pauli

$$S^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

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

6!

con gli spinori  $\alpha$  e  $\beta$  date da

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

In generale dunque

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

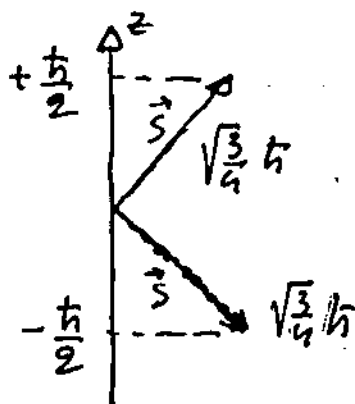
le matrici di Pauli.

Una funzione orbitaria per lo spin si potrà in generale scrivere

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_+ \\ \chi_- \end{pmatrix} \rightarrow \chi_+ \alpha + \chi_- \beta$$

con  $|\chi_+|^2$  la probabilità di trovare lo spin up e  $|\chi_-|^2$  down.

In generale  $m_s$  prende ~~gli~~ i  $2S+1$  valori  $-S, -S+1, \dots, +S$



spiniani  
vettoriali

## Nuova autofunzione idrogenoide

Poiché l'elettrone ha una sua struttura interna (lo spin) non è più sufficiente specificare la sua distribuzione spaziale ma bisogna specificare anche il suo stato di spin.

Poiché gli operatori e le autofunzioni di spin non dipendono dalle coordinate spaziali si potrebbe scrivere

$$\Psi_{nlm, m_s}^{(0)}(\underline{q}) = \Psi_{nlm}^{(0)}(\underline{r}) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}$$

con  $q$  coordinate spaziali e di spin.

$\Psi_{nlm}^{(0)}$  corrisponde all'hamiltoniana senza spin:

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + V_{eff}$$

(ogni livello adesso ha degenerazione  $2n^2$ )

Poiché lo spin e gli "attributi" spaziali dell'elettrone interagiscono l'hamiltoniana vera non è più  $\hat{H}^{(0)}$ . Quindi anche  $\Psi_{nlm, m_s}^{(0)}(\underline{q})$  non è completamente corretta.

Si deve quindi riscrivere l'hamiltoniana includendoci a questo punto anche le correzioni relativistiche, e cercare gli autostati, o modificare le  $\Psi^{(0)}(\underline{q})$  per descrivere gli stati reali degli idrogeni.

L'hamiltoniana idrogenoide diventa (alogo Dirac) con correzioni relativistiche dell'ordine di  $(\frac{v}{c})^2$  e  $\mu = m$

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\pi \hbar^2}{2m^2c^2} \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(r)$$

solo per un elettrone ottico

(per un elettrone nella parte reale può essere risolta esattamente)

Per  $Z$  piccoli le correzioni relativistiche sono piccole, si può usare un approccio perturbativo. Riscriviamo

$$H = H^{(0)} + H'$$

$$H^{(0)} = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$H' = H'_1 + H'_2 + H'_3 = -\frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\pi \hbar^2}{2m^2c^2} \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(r)$$

Calcoliamo dunque lo shift di energia dei livelli "imperturbati" di  $H^{(0)}$  usando la Teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo al primo ordine, caso degenere, ovvero

$$E_{n,i} = E_n^{(0)} + \langle \Psi_{n,i}^{(0)} | H_{\text{pert.}} | \Psi_{n,i}^{(0)} \rangle$$

$\uparrow$   
 livello  
imperturbato

shift  
 dovuto alla  
 perturbazione  $H_{\text{pert}}$   
 ( $H'$ ) sul livello  $\Psi_n^{(0)}$

con

$$\Psi_{n,i} = \Psi_{n,i}^{(0)} + \sum_{k \neq i} \frac{\langle \Psi_{n,k}^{(0)} | H_{\text{pert.}} | \Psi_{n,i}^{(0)} \rangle}{E_{n,i}^{(0)} - E_{n,k}^{(0)}} \Psi_{n,k}^{(0)}$$

Le correzioni portano alla struttura fine dei livelli energetici

①  $H_1'$  (correzione relativistica alla energia cinetica)

$H_1'$  non agisce sulle variabili di spin e commuta con  $\hat{L}_z, \hat{L}_x$  (è diagonale quindi in  $l, m, m_s$ )

$$\Delta E_1 = \left\langle \Psi_{nlm m_s}^{(0)} \left| -\frac{p^4}{8m^2 c^2} \right| \Psi_{nlm m_s}^{(0)} \right\rangle$$

$$= E_n^{(0)} \left( \frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \left[ \frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right]$$

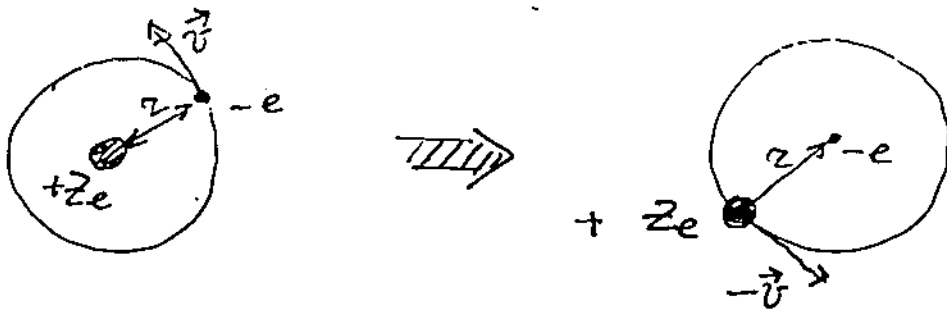
②  $H_2'$  (Spin-orbita)

Non deriva da correzioni relativistiche ma descrive l'interazione (classica) di  $\mu(\vec{L})$  con  $\mu(\vec{S})$

Deriviamola classicamente.

65

Mettiamoci su di un sistema di riferimento fissato sull'elettrone



la densità di corrente sulla nuova orbita è

$$\vec{J} = -Ze \vec{v}$$

che produce un campo magnetico  $\vec{B}$  sull'elettrone (Ampere, I Laplace)

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{J} \times \vec{r}}{r^3} = -\frac{Ze \mu_0}{4\pi} \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r^3}$$

Essendo il campo elettrico sull'elettrone

$$\vec{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3}$$

$$\Rightarrow \vec{B} = -\epsilon_0 \mu_0 \vec{v} \times \vec{E} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} \quad (c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2})$$

Poiché

$$-e\vec{E} = \vec{F} \quad \text{ed} \quad \vec{F} = -\frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r}$$

$$\Rightarrow \vec{E} = \frac{1}{e} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r} \quad \text{quindi}$$

$$\vec{B} = -\frac{1}{ec^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{v} \times \vec{r}$$

63

Se  $\vec{\mu}_s$  è il momento magnetico associato allo spin, la sua energia potenziale è

$$\begin{aligned}\Delta E &= -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \\ &= \frac{g_s M_b}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}\end{aligned}$$

e quindi nel "normale" sistema di riferimento l'interazione spin-orbita

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{g_s M_b}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

(il 2 viene dalla trasformazione relativistica  
→ precessione di Thomas)

Esprimendo  $\Delta E$  attraverso  $\vec{L} = -m\vec{v} \times \vec{r}$

$$\vec{B} = \frac{1}{emc^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{L}$$

$$\Delta E = \frac{g_s M_b}{2emc^2 \hbar} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

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

$$= \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} \equiv \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L}$$

sostituendo  $\hat{S}$  ed  $\hat{L}$  od  $\vec{S}$  e  $\vec{L}$  si ottiene l'hamiltoniana  $H_2'$ .

Poiché  $V(r)$  è Coulombiano

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3}$$

collociamo dunque

$$\Delta E_2 = \langle \Psi_{nlmms}^{(0)} | H_2' | \Psi_{nlmms}^{(0)} \rangle$$

Però  $[\hat{L} \cdot \hat{S}, \hat{L}_z] \neq 0$

$$[\hat{L} \cdot \hat{S}, \hat{S}_z] \neq 0$$

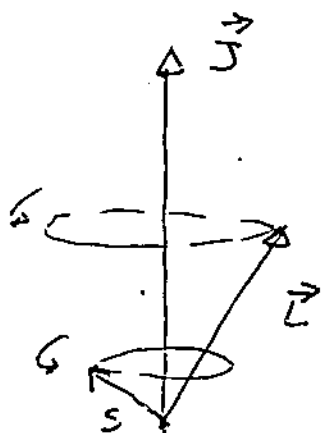
ovvero

$H_2'$  non è diagonale nello  
base  $\Psi_{nlmms}^{(0)}$ : non è quindi  
semplice collocare  $\Delta E_2$ .

In diagonalizzazione e quindi il  
calcolo di  $\Delta E_2$  è enormemente  
semplificato se scegliamo delle  $\Psi^{(0)}$   
in cui  $\hat{S} \cdot \hat{L}$  è diagonale!

Si introduce a questo scopo il  
momento angolare totale dell'elettrone

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



L'accoppiamento  
spin-orbita accoppia  
 $\vec{L}$  ed  $\vec{S}$  in modo tale  
che entrambi i vettori  
precessano intorno al  
loro vettore risultante  
 $\vec{J}$ .  $\vec{J}$  è un nuovo quantum

In presenza di campi esterni  $\vec{J}$   
 è una costante del moto

$$[J_x, H'_z] = 0 \dots\dots$$

$$[J_x, H'^z] = 0 \dots\dots$$

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \dots\dots$$

$$[J^2, J_z] = 0 \dots\dots$$

$$[J_x, L^2] = 0 \dots \quad [J_x, S^2] = 0 \dots\dots$$

$$[J^2, S^2] = 0$$

possiamo quindi trovare autofunzioni  
 simultanee di  $H'_z$  ( $H$ ),  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J^2$ ,  $J_z$

Queste autofunzioni  $\Psi_{nljm_j}$  sono  
 tali che

$$(H^{(0)} + H'_z) \Psi_{nljm_j} = E_{nljm_j} \Psi_{nljm_j}$$

$$L^2 \Psi = l(l+1) \hbar^2 \Psi$$

$$S^2 \Psi = \frac{3}{4} \hbar^2 \Psi$$

$$J^2 \Psi = j(j+1) \hbar^2 \Psi$$

$$J_z \Psi = m_j \hbar \Psi$$

con  $j$  ed  $m_j$  i numeri  
 quantici.

71 Per ogni  $l$

$$j = l + \frac{1}{2}, l - \frac{1}{2} \quad (l \neq 0)$$

$$j = \frac{1}{2} \quad (l = 0)$$

$$m_j = -j, -j+1, \dots, +j$$

$2j+1$  valori

Calcoliamo  $\Delta E_2$

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

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

$$\Delta E_2 = \langle \Psi_{nljm_j}^{(0)} | \frac{1}{2} \xi(r) [\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2] | \Psi_{nljm_j}^{(0)} \rangle$$

con  $\Psi_{nljm_j}^{(0)}$  tale che

$$H^{(0)} \Psi_{nljm_j}^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_{nljm_j}^{(0)}$$

$$\Delta E_2 = \frac{\hbar^2}{2} \langle \xi(r) \rangle [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]$$

$$\langle \xi(r) \rangle = \frac{1}{24\pi^2 \epsilon_0^2} \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

cioè

$$\Delta E_2 = \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{4n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]$$

$l \neq 0$

72 Per  $l=0$   $\Delta E_2 = 0$

le nuove funzioni d'ordine zero sono

$$\psi_{nljm_j}^{(0)}(q) = \sum_{m_l m_s} a_{m_l m_s} \psi_{nlm_l m_s}^{(0)}(q)$$

I coefficienti  $a_{m_l m_s}$  sono numeri reali detti coefficienti di Clebsch - Gordan

$$a_{m_l m_s} \equiv \langle l \frac{1}{2} m_l m_s | l \frac{1}{2} j m_j \rangle$$

e soddisfano la condizione

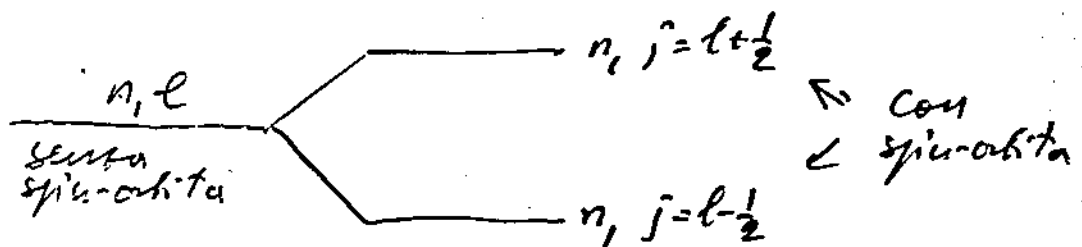
$$a_{m_l m_s} = 0 \quad \text{a meno che sia}$$

$$|l - s| \leq j \leq l + s \Rightarrow \begin{cases} j = l + \frac{1}{2} & l \neq 0 \\ j = l - \frac{1}{2} & l \neq 0 \\ j = \frac{1}{2} & l = 0 \end{cases}$$

$m_j = 2j + 1$  valori

le funzioni perturbate al primo ordine saranno

$$\psi_{nljm_j}^{(1)}(q) \approx \psi_{nljm_j}^{(0)} + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle \psi_{n'l'j'm_j}^{(0)} | H_2' | \psi_{nljm_j}^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{n'}^{(0)}} \psi_{n'l'j'm_j}^{(0)}$$



Rimuove la degenerazione!

(3)  $H_3^1$  (Termini di Darwin: con. rel. energia potenziale)

$$H_3^1 = \frac{\hbar^2}{8mc^2} \nabla^2 V(\underline{z}) = \frac{\pi \hbar^2}{2mc^2} \left( \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\underline{z})$$

Non agisce sulle variabili di spin:  
è diagonale in  $l, m, m_s$ .

Agisce solo per  $l=0$ !

$$\begin{aligned} \Delta E_3 &= \frac{\pi \hbar^2}{2mc^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_{n,0,0,m_s}^{(0)} | \delta(\underline{z}) | \psi_{n,0,0,m_s}^{(0)} \rangle \\ &= \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n} \end{aligned}$$

Struttura fine dei livelli energetici

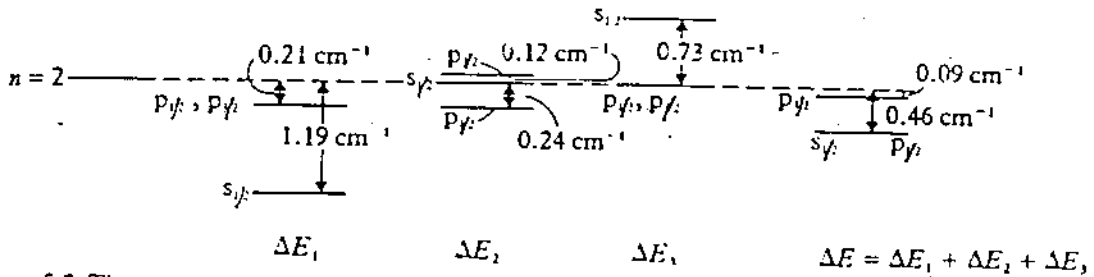
- $E_n$  alla Bohr  $2n^2$  volte degeneri
- con Dirac ( $H_1', H_2', H_3'$ ) la degenerazione è parzialmente rimossa

$$E_n \rightarrow j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}$$

$\downarrow$  livello degenero Bohr  
 $\uparrow$  si "divide" negli  $n$  differenti valori  
 $\left( \frac{n-1+\frac{1}{2}}{2} \right)$

Lo shift Totale è

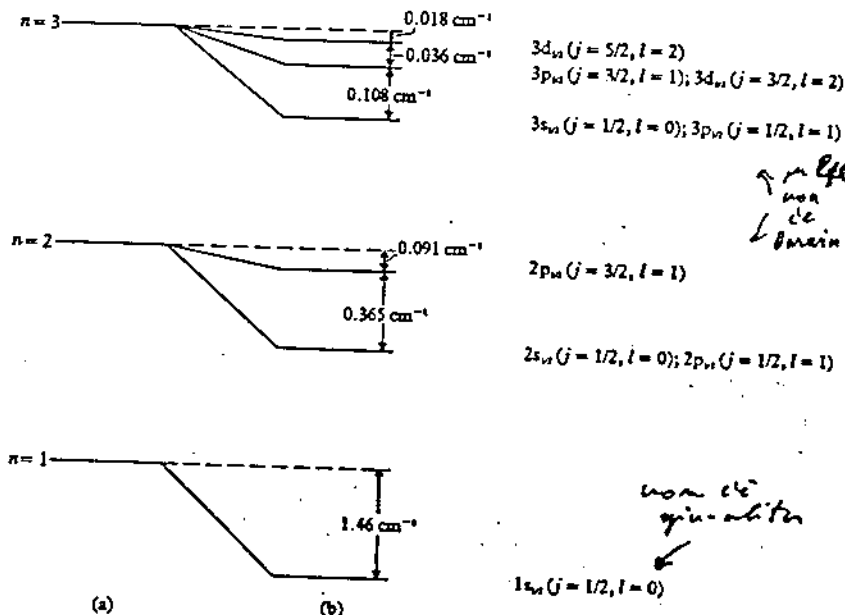
$$\Delta E_{nj} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 = E_n \left( \frac{Z\alpha}{n} \right)^2 \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right)$$



5.2 The contributions  $\Delta E_1, \Delta E_2, \Delta E_3$  to the splitting of the  $n = 2$  level of hydrogen.

Negli idrogeno ~~non~~  
 $\Delta E_1 \sim \Delta E_2 \sim \Delta E_3$ . Per atomi  
 con molti elettroni ( $Z$  grande)  
 $\Delta E_2$  quello importante.

↑  
 $s_{1/2}$  "ricombinazione"  
 degenerando  
 parzialmente in  
 J. Il Lowt shift  
 rimuove definitivamente  
 la  
 "ri-degenerazione"



5.1 Fine structure of the hydrogen atom. The non-relativistic levels are shown on the left in column (a) and the split levels on the right in column (b), for  $n = 1, 2$  and  $3$ . For clarity, the scale in each diagram is different.

↑  
 non è  
 la  
 main

non è  
 spin-orbita

75 Anche se otteniamo ripetuto tutti i termini per completo, in seguito terremo solo lo spin-orbita perché è qualitativamente importante per gli idrogeno ~~idrogeno~~ (rimuove la degenerazione in  $l$ ) e quantitativamente importante per gli atomi a più elettroni. (2 quante)

Spesso l'energia d'interazione spin-orbita è chiamato fattore  $\Gamma$

$$\Gamma = a \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2}$$

con  $a = \frac{R \alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$  in  $\text{cm}^{-1}$

però dunque solo il termine spin-orbita, il termine  $T$  di struttura fine è

$$T = T_0 - \Gamma$$

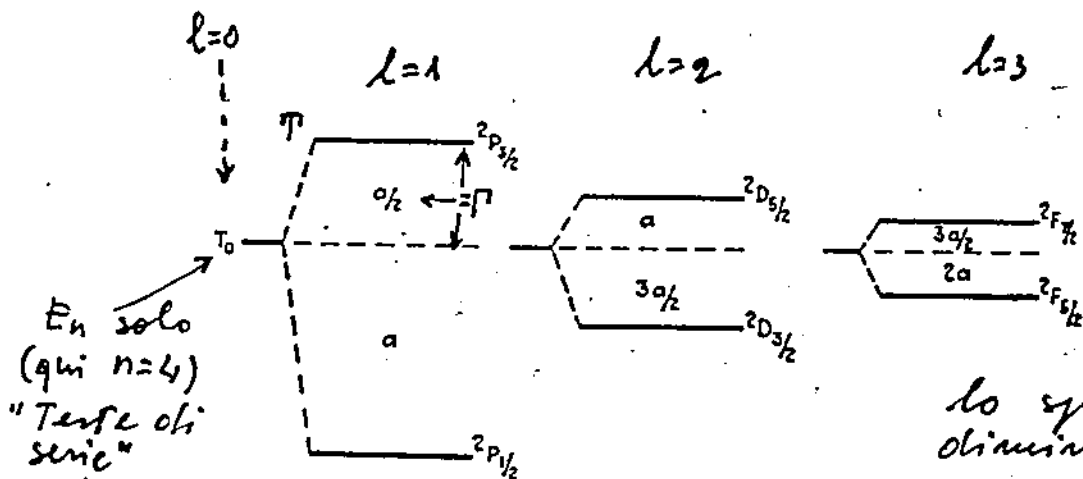


FIG. 8.9.—Illustrating fine-structure separations due to spin-orbit interaction.

En solo (qui  $n=4$ ) "Terze di serie"

è detto anche centro di gravità del doppietto

lo splitting S-O diminuisce al crescere di  $l$ ! only (stesso  $n$ )

## Il nucleo atomico

Gli attributi nucleari (oltre alla carica + che abbiamo già "utilizzato") quali momento angolare, momento magnetico, momento di quadrupolo elettrico interagendo con gli elettroni determinano una ulteriore struttura dei livelli energetici dell'atomo.

Riassumiamo le principali caratteristiche del nucleo atomico

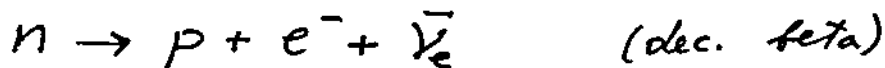
(1) Raggio caratteristico del nucleo

$$R_N \sim r_0 A^{1/3} \quad r_0 = 10^{-13} \text{ cm (1 Fermi)}$$

A = numero massa

Un nucleo di massa A ha  $Z$  protoni ed  $N = A - Z$  neutroni. Nuclei con stesso  $Z$  e diverso  $N$  sono isotopi

Un neutrone libero decade in 12 min



Un protono legato può decadere in



Se non si hanno certe relazioni tra  $p$  ed  $n$  si possono verificare decadimenti finché il nucleo diventa stabile.  $p$  ed  $n$  sono stati diversi di un nucleone.

77

(2) La massa del protone

$$M_p = 1.007276 \text{ amu (atomic mass unity)}$$

$$\frac{A}{1 \text{ amu}} = 12 \text{ e carbonio}$$

$$1 \text{ amu} = 1.66055 \cdot 10^{-24} \text{ grammi}$$

$$1 \text{ amu} = \frac{1}{N_A} = \frac{1}{6.00220943 \cdot 10^{23}} \text{ grammi (Avog.)}$$

La massa del neutrone è

$$M_N = 1.008665 \text{ amu}$$

Protoni e neutroni hanno spin  $\frac{1}{2}$  (fermioni)

(3) Interazioni tra nucleoni  $\rightarrow$  nuclei  
Agiscono su distanze  $\sim r_0$

Per distanze  $\sim 10^{-1} r_0$  le interazioni sono repulsive

(4) Dalle proprietà e disposizione dei nucleoni nel nucleo

$\rightarrow$  momenti angolari

$\rightarrow$  " magnetici

$\rightarrow$  " quadrupolo elettrico

Al momento angolare si fa corrispondere l'operatore  $I_{\hbar}$  formalmente analogo a quello elettronico.

Il numero quantico di spin nucleare  $I$  dà gli autovalori

modulo  $\sqrt{I(I+1)} \hbar$

componente  $M_I \hbar$

$M_I$  va da  $-I, -I+1, \dots, +I$

$I$  va da  $0$  a  $\frac{9}{2}$

In generale con  $A$  protoni e  $N$  neutroni spin intero, mentre con  $A$  protoni ed  $N$  neutroni spin semi-intero.

Associato al momento angolare si attribuisce al nucleo un momento magnetico  $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu}_I = g_I \mu_N \frac{\vec{I}}{\hbar} = \gamma \hbar \vec{I}$$

$g_I \rightarrow$  fattore di Landé nucleare

$$\mu_N = \frac{e \hbar}{2 M_p} = \frac{m}{M_p} \mu_B \quad \text{il momento magnetico nucleare}$$

$$\gamma = \frac{\mu_I}{I \hbar} \quad \text{il rapporto giromagnetico nucleare}$$

$$\mu_N = 5.065 \cdot 10^{-24} \text{ erg/gauss} = 5.05 \cdot 10^{-27} \text{ J/Tesla}$$

$$= \frac{\mu_B}{1836.1}$$

$g_I$  e  $\gamma$  hanno valori diversi da nucleo a nucleo

Il momento di quadrupolo elettrico dipende dalla distribuzione non sferica della carica nucleare.

Il momento di quadrupolo  $Q$  è

$$e Q = \int \rho_N(z) (3z^2 - r^2) dz$$

con  $\rho_N$  la densità di carica nucleare. Quadrupolo solo per  $I > \frac{1}{2}$

### Interazioni magnetiche iperfini

L'interazione tra  $\mu(L)$ ,  $\mu(S)$  con  $\mu(I)$  introduce una ulteriore correzione sui livelli energetici (interazioni magnetiche iperfini)

Se  $Z\alpha \ll 1$  l'hamiltoniana si può scrivere

$$H = H_0 + H_I$$

↓  
ordine zero  
(Dirac)

↘ perturbazioni  
iperfini  
 $\mu_e, \mu_s \leftrightarrow \mu_N$

le funzioni d'onda d'ordine zero per l'atomo raro del tipo

$$|n l j m_j; T M_I\rangle$$

$(2j+1)(2T+1)$  volte degeneri in  $m_j$  e  $M_I$

Scriviamo

$$H_I = H_1' + H_2'$$

① Interazione spin nucleone - orbita

$$H_1' = c \vec{L} \cdot \vec{I} \quad \text{per } l \neq 0$$

$$c = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2g_I \mu_0 \mu_N}{\hbar^2}$$

$$H_1' = 0 \quad \text{per } l = 0$$

② Interazione spin nucleone - spin elettronico (dipolare)

$$H_2' = -c \left[ \vec{S} \cdot \vec{I} - 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^3} \right] \quad l \neq 0$$

$$\rightarrow H_2' = c \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}) \vec{S} \cdot \vec{I} \quad l = 0$$

detta contatto di Fermi

81 Se scriviamo l'hamiltoniana totale per il caso più generale ( $l \neq 0$ ) in cui

$$H_I = c \left[ \vec{L} \cdot \vec{I} - S \cdot \vec{I} + 3 \frac{(\vec{S} \cdot \vec{z})(\vec{I} \cdot \vec{z})}{z^3} \right]$$

Anche qui i termini  $\vec{L} \cdot \vec{I}$  e  $S \cdot \vec{I}$  non permettono la diagonalizzazione

di  $H_I$  nella base  $j, m_j, J, M_J$ . Introducendo il momento angolare totale nucleoelettronico questo può essere fatto

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$$

$$\Rightarrow \Delta E = \langle nl, j, J, M_J, M_F | H_I | nl, j, J, M_J, M_F \rangle =$$

$$= \frac{\mu_0}{8\pi} 2g_I \mu_B \mu_N \frac{l(l+1)}{j(j+1)} \frac{z^3}{\alpha_\mu^3 n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

$$\cdot [F(F+1) - J(J+1) - j(j+1)] \quad l \neq 0$$

$$\Delta E = \frac{\mu_0}{8\pi} \frac{2}{3} g_I \mu_B \mu_N \frac{z^3}{\alpha_\mu^3 n^3} [F(F+1) - J(J+1) - S(S+1)]$$

$l=0$

In generale  $l=0, l \neq 0$

$$\Delta E = \frac{\mu_0}{8\pi} g_I \mu_B \mu_N \frac{1}{j(j+1)(2l+1)} \frac{z^3}{\alpha_\mu^3 n^3} [F(F+1) - J(J+1) - j(j+1)]$$

W1

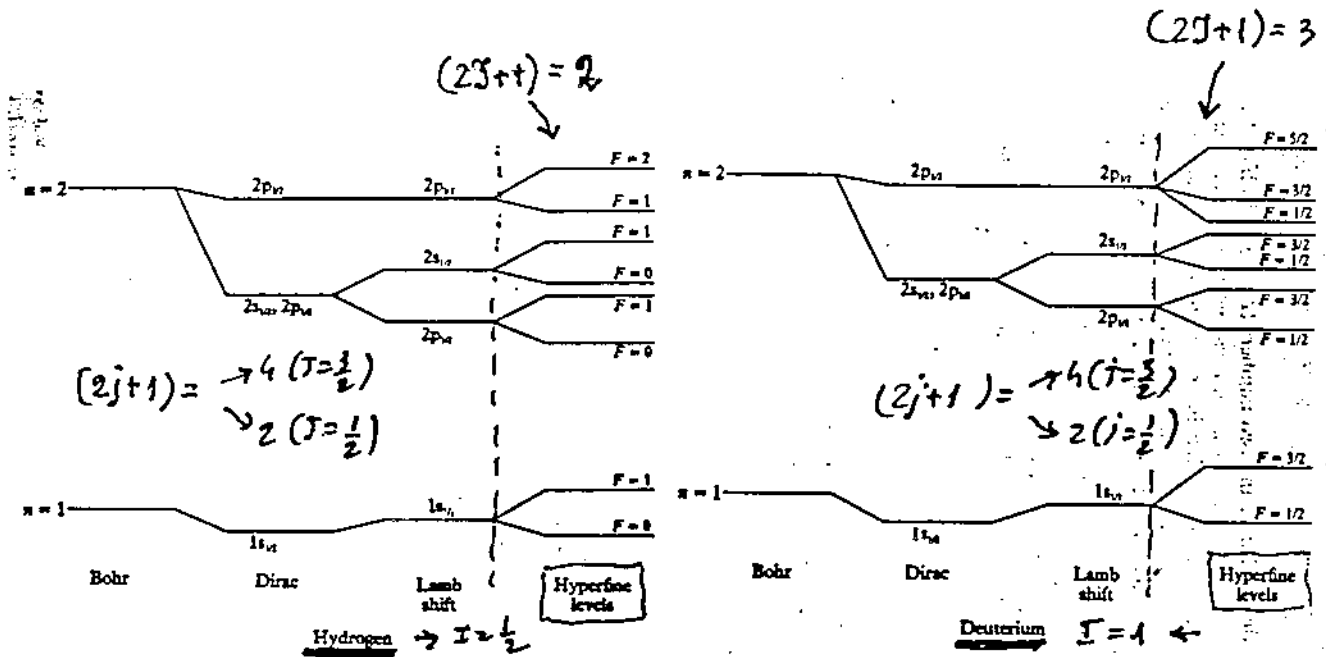
Le correzioni in energia non dipendono da  $M_F \Rightarrow$  ogni livello  $(2F+1)$  volte degenerato.

I possibili valori di  $F$  sono

$$|J-j|, |J-j|+1, \dots, J+j$$

$\Rightarrow$  il numero di componenti di struttura iperfine è il più piccolo dei due numeri  $(2j+1)$  e  $(2J+1)$  corrispondente ad un livello di struttura fine.

Le correzioni magnetiche iperfine sono dell'ordine di  $10^{-5}$  eV mentre le correzioni di struttura fine (S-O) dell'ordine di  $10^{-3}$  eV.



5.18 The splitting of the  $n = 1$  and  $n = 2$  levels of hydrogen and deuterium. The splittings are not to scale and are magnified from the left to the right of the diagram.

## COEFFICIENTI DI EINSTEIN

Stabilità con sufficiente dettaglio la struttura dei livelli energetici per gli idrogenoidi, analizziamo i meccanismi con cui può essere alterato lo stato energetico dell'atomo. (stati elettronici).

La radiazione e.m. esercita a livello microscopico azioni a carattere elettrico e magnetico.

CAMPO ELETTRICO

↑  
accoppiamento con  
momenti di dipolo  
elettrico  
(principale)

↓  
gradiente  
(sulle dimensioni  
atomiche)

→ accoppiamento  
con il momento  
di quadrupolo  
elettrico  
( $10^{-7}$  volte meno  
intense del dipolo)

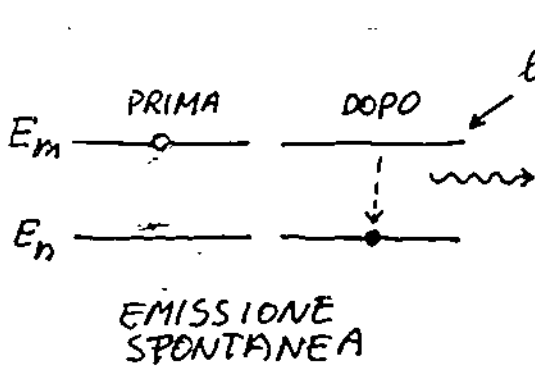
CAMPO MAGNETICO

→

accoppiamento con  
il momento di  
dipolo magnetico  
( $10^{-5}$  volte meno  
intense di quelle  
di dipolo elettrico)

L'azione della radiazione e.m. produce  
assorbimento, emissione stimolata,  
emissione spontanea (for. v. → 2<sup>a</sup> q.)

Con i coefficienti di Einstein viene introdotto fenomenologicamente (e storicamente) il concetto di probabilità di Transizione e vengono ottenute le relazioni tra i coefficienti di assorbimento ed emissione stimolata e la probabilità di emissione spontanea.



$A_{mn}$  la probabilità per unità di tempo della Transizione  $m \rightarrow n$  con emissione di radiazione

$$\gamma_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h\nu}$$

$\rightarrow A_{mn}$  non dipende dalla densità di energia de investe il sistema

Se  $N_m =$  numero atomi nello stato  $m$

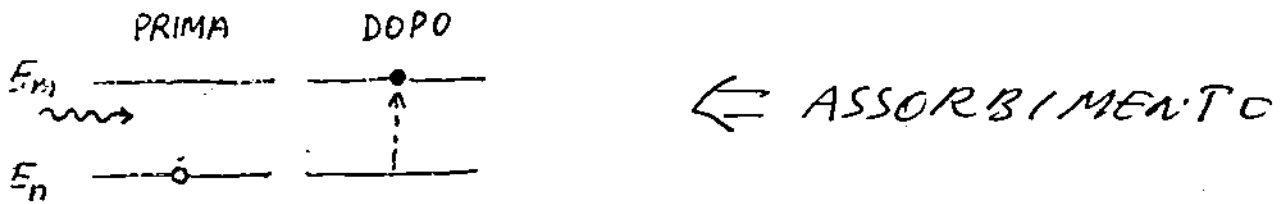
$$\Rightarrow \frac{d}{dt} N_m(t) = - \sum_n A_{mn} N_m - t/\tau_m$$

$$\Rightarrow N_m(t) = N_m(0) e^{-t/\tau_m}$$

con  $\frac{1}{\tau_m} = \sum_n A_{mn}$ , il Tempo di vita

media del livello  $E_m$ .  $A_{mn}$  è il coefficiente di Einstein per l'emissione spontanea.

85 Superiore edeno l'atomo immerso  
 nel campo di radiazione  $\rho(\nu)$ .

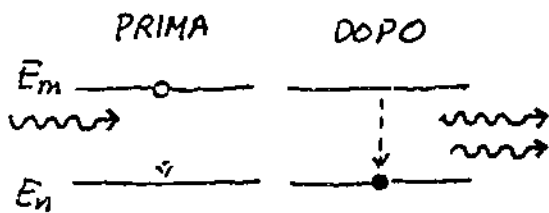


La probabilità per unità di Tempo  
 della Transizione  $n \rightarrow m$  può scriversi

$$(W_{nm})_{ASS} = B_{nm} \rho(\nu_{nm})$$

→  $B_{nm}$  il coefficiente di E. per l'atomb.

→  $\rho(\nu_{nm})$  la densità di energia alla  
 frequenza  $\nu_{nm} = (E_m - E_n)/h$



EMISSIONE  
 STIMOLATA  
 (in presenza cioè di  $\rho(\nu)$ )

La probabilità per unità di Tempo  
 della transizione  $m \rightarrow n$

$$(W_{mn})_{EMISS.} = B_{mn} \rho(\nu_{mn})$$

→  $B_{mn}$  il coeff. di E. per l'emissione stimolata

43



87 si ottiene

$$B_{21} = B_{12} \quad \text{filarecio delloglioto}$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu_{21}^3}{c^3} B_{21}$$

- se  $\rho(\nu)$  non è quella del corpo nero  $N_1/N_2$  all'equilibrio (con ~~la radiazione~~) non sono data da Boltzmann con la temperatura vera (risonanza → → inversione di popolazione → laser → laser etc)
- (B) non calcolato esplicitamente in modo semiclassico dall'interazione con il campo e.m. (perturbazioni dipendenti dal tempo)
- (A) necessita della quantizzazione del campo e.m. ~~per il calcolo del momento~~

## Perturbazioni dipendenti dal tempo

Il campo e.m. con cui si perturba un atomo è dipendente dal tempo

⇒ l'hamiltoniana atomo + campo e.m. è dipendente dal tempo: necessita una tecnica perturbativa diversa per  $H(t)$ .

Ricordiamo:

se  $H$  non dipende esplicitamente dal tempo (in genere attraverso  $V$ )

$$\Rightarrow \psi_{\underline{k}}(\underline{z}, t) = \psi_{\underline{k}}(\underline{z}) e^{-i E_{\underline{k}} t / \hbar}$$

$$H \psi_{\underline{k}}(\underline{z}) = E_{\underline{k}} \psi_{\underline{k}}(\underline{z})$$

$k = \text{set}$   
numeri  
quantici

con  $\psi_{\underline{k}}(\underline{z})$  gli stati stazionari del sistema.

Quando  $H$  è time-dependent non esistono stati stazionari e non può essere scritta l'equazione per  $\psi_{\underline{k}}(\underline{z})$  perché non esistono stati con energia definita (almeno finché  $H = H(t)$ ).

Si deve ritornare alla S. dipendente dal tempo

$$H(t) \psi(\underline{z}, t) = i \hbar \frac{\partial \psi(\underline{z}, t)}{\partial t}$$

de la soluzione piuttosto complicata!

39 Il metodo perturbativo time-dependent fornisce una soluzione approssimata della Schrödinger time-dependent

Riscriviamo

$$H = H^{(0)} + H'(t)$$

con  $H^{(0)} \gg H'(t)$

$H^{(0)}$  è il hamiltoniana unperturbata  
Tale che

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k^{(0)}(\underline{z}, t)}{\partial t} = H^{(0)} \psi_k^{(0)}(\underline{z}, t)$$

$$H^{(0)} \psi_k^{(0)}(\underline{z}) = E_k \psi_k^{(0)}(\underline{z}) - iE_k t / \hbar$$

$$\psi_k^{(0)}(\underline{z}, t) = \psi_k^{(0)}(\underline{z}) e^{-iE_k t / \hbar}$$

usando  $\{\psi_k^{(0)}(\underline{z})\}$  completo e ortogonale la soluzione più generale è

$$\Rightarrow \psi^{(0)}(\underline{z}, t) = \sum_k c_k^{(0)} \psi_k^{(0)}(\underline{z}) e^{-iE_k t / \hbar}$$

Ritorniamo all'hamiltoniana completa

10 De risolvere:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(z, t)}{\partial t} = [H^{(0)} + H'(t)] \Psi(z, t)$$

Si procede così:

① si espande lo  $\Psi(z, t)$  in un set completo e ortogonale di funzioni conosciute di  $z$  e  $t$



② si sostituisce l'espansione nell'eq. di S. time-dependent



③ si cercano espressioni per i coefficienti dell'espansione

④

Il set di funzioni più colto (e più ovvio) è il set di autofunzioni di  $H^{(0)}$

$$\Psi(z, t) = \sum_{\underline{k}} c_{\underline{k}}(t) \Psi_{\underline{k}}^{(0)}(z, t)$$

$\underline{k}$  = set numeri quantici che identificano univocamente lo stato imperturbato del sistema

$\Psi(z, t)$  è una miscela di stati stazionari con coefficienti di "mescolamento"  $C_k(t)$  dipendenti dal tempo.

se  $\Psi(z, t)$  normalizzata,

$\Rightarrow |C_k(t)|^2$  è la probabilità che il sistema sia nello stato  $k$  al tempo  $t$

$\Rightarrow C_k^{(0)} = C_k(t=0)$  ovvero per  $H'(t) = 0$

②

Sostituiamo l'espressione nella S.

$$\sum_k \left\{ \left[ i\hbar \frac{dC_k(t)}{dt} + E_k C_k(t) \right] \Psi_k^{(0)}(z, t) \right\} = H \Psi(z, t)$$

$$= \sum_k \left\{ [E_k + H'(t)] C_k(t) \Psi_k^{(0)}(z, t) \right\}$$

$\Downarrow$

$$i\hbar \sum_k \left[ \frac{dC_k(t)}{dt} \Psi_k^{(0)}(z, t) \right] = \sum_k C_k(t) H'(t) \Psi_k^{(0)}(z, t)$$

moltiplichiamo a destra e sinistra per la generica  $\Psi_b^{*(0)}(z, t)$  in cui il set di equazioni

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_b(t) = \sum_k \langle \Psi_b(z) | H'(t) | \Psi_k(z) \rangle C_k(t) e$$

con  $W_{bk} = \frac{E_b - E_k}{\hbar}$  e per  $\langle \Psi_b(z) | \Psi_k(z) \rangle = \delta_{bk}$

92

In questo set (diversi  $b$ ) le equazioni risultano accoppiate dagli elementi di matrice

$$M_{bk} = \langle \psi_b(\underline{z}) | H'(t) | \psi_k(\underline{z}) \rangle$$

tra gli stati  $b$  e  $k$ .  
Le eq. sono uguali a quella iniziale!

③

Se  $H'(t)$  piccola

il sistema si sposterà poco dallo stato  $\psi^{(0)}(\underline{z}, t)$  stazionario

$$\Rightarrow c_k(t) \simeq c_k(t=0) = c_k^{(0)}$$

$$\Rightarrow c_k(t) \simeq c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \dots$$

ordine  
potenza  
della  
perturb.

con questo sviluppo il sistema verrà descritto da

$$\psi(\underline{z}, t) \simeq \psi^{(0)}(\underline{z}, t) + \psi^{(1)}(\underline{z}, t) + \dots$$

$$\psi^{(1)}(\underline{z}, t) = \sum_k c_k^{(1)}(t) \psi_k^{(0)}(\underline{z}, t)$$

-----

-----

93 Se sostituisco lo sviluppo dei  $C_k(t)$  nella

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_b(t) = \sum_k \langle \psi_b^{(0)} | H'(t) | \psi_k^{(0)} \rangle C_k(t) e^{i\omega_k t}$$

uguagliando i termini con la stessa potenza in  $\hbar$

$$\frac{d}{dt} C_b^{(0)} = 0$$

$$\frac{d}{dt} C_b^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_k M_{bk} e^{i\omega_k t} C_k^{(0)}$$

-----  
-----

power may  
integrate!

Assumiamo

$$t \leq 0 \quad \xrightarrow[\text{ nello stato } ]{\text{ sistema }} \quad \psi_n^{(0)}(z, t)$$

ovvero  $C_k^{(0)} = \delta_{kn}$

14  
Quindi

$$\frac{d}{dt} C_b^{(1)}(t) = M_{bk} \delta_{kn} e^{i\omega_{bn} t} C_k^{(0)}$$

$$\Rightarrow C_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t M_{bn} e^{i\omega_{bn} t'} dt'$$

Tale da

$$C_b^{(1)}(t) \rightarrow 0 \text{ per } t \rightarrow 0$$

con la perturbazione "accesa" a  $t=0$ .

$t \leq 0$

solo  
 $C_n^{(0)} \neq 0$



$$\Psi \rightarrow \Psi_n^{(0)}(z, t)$$

$t > 0$

molti

$$C_b^{(1)}(t) \neq 0$$



$$\Psi \rightarrow \sum_b \Psi_b^{(0)} C_b^{(1)}(t)$$

complicata  
combinazione  
lineare di  
stati diversi!

95 La probabilità che il sistema sia nello stato stazionario  $b$  al tempo  $t$  in cui si "pegna"  $H'(t)$

$$P_b = \left| \int \Psi_b^{(0)}(z, t) \Psi(z, t) dz \right|^2$$

poiché  $C_b^{(0)} = \delta_{bn}$   
allora

sviluppo al  
1° ordine

$$\Psi_b^{(0)}(z, t) \left[ \Psi_n^{(0)}(z, t) + \sum_k C_k^{(1)}(t) \Psi_k^{(0)}(z, t) \right]$$

$$= 0 + \underbrace{\Psi_b^{(0)}(z, t)}_{\text{ortogonalità}} C_b^{(1)}(t) \underbrace{\Psi_b^{(0)}(z, t)}_{\text{idem}}$$

$$\Rightarrow P_b = \left| \int \Psi_b^{(0)}(z, t) C_b^{(1)}(t) \Psi_b^{(0)}(z, t) dz \right|^2$$

$$= |C_b^{(1)}(t)|^2 \quad \int \Psi_b \Psi_b dz = 1$$

POICHÉ IL SISTEMA ERA INIZIALMENTE NELLO STATO  $n$

$$\Rightarrow P_b = P_{n \rightarrow b}$$

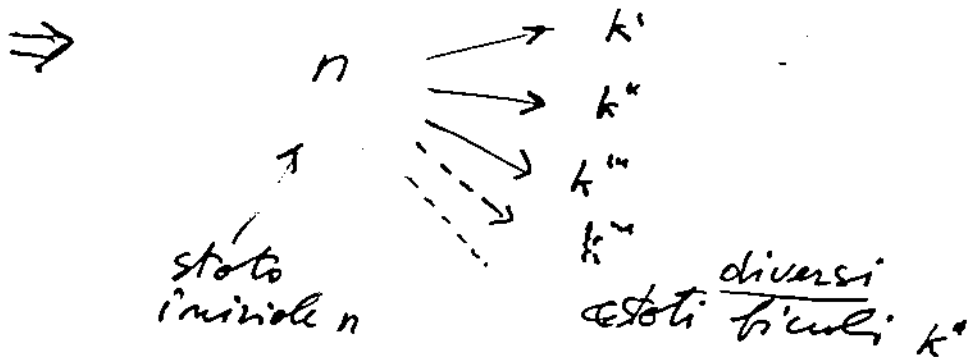
OVVERO LA PROBABILITÀ (1° ORDINE) CHE AVVENGA UNA TRANSIZIONE DALLO STATO INIZIALE  $n$  A QUELLO FINALE  $b$ .

Si può ridire

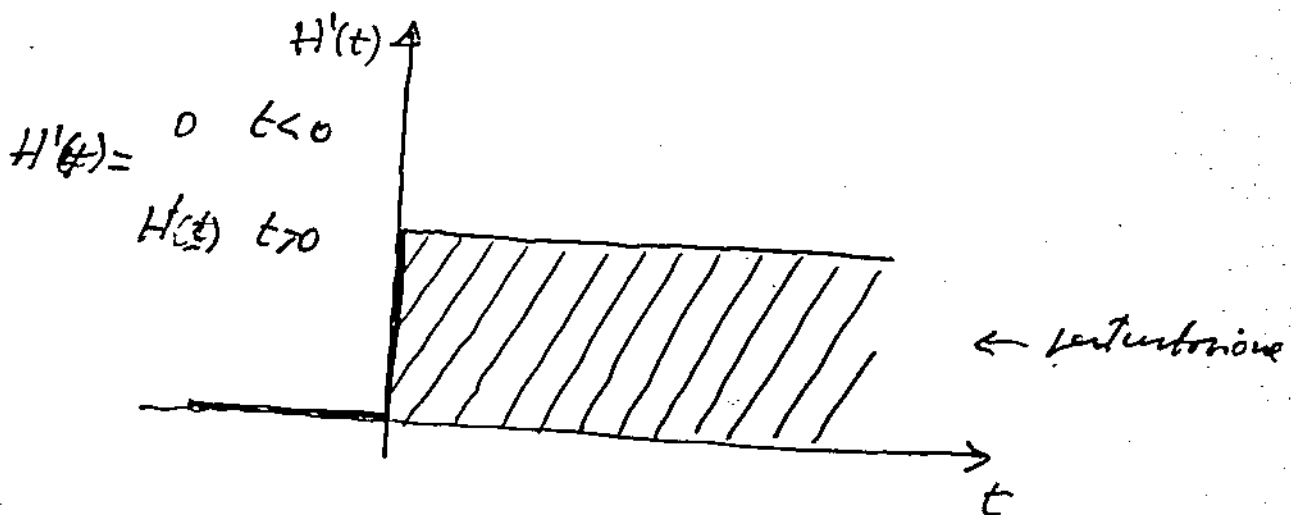
$$P_{nb}(t) = |\langle \psi_b^{(0)}(z,t) | \psi(z,t) \rangle|^2 = |c_b^{(1)}(t)|^2$$

è la probabilità che al tempo  $t$   
 $\psi(z,t)$  coincida con l'autostato  $\psi_b^{(0)}(z,t)$   
di  $H^{(0)}$  con energia  $E_b$

In generale molti  $c_k^{(1)}(t) \neq 0$



Scrivere il dettaglio di  $P_{nb}$  necessita  
 del dettaglio di  $H'(t)$   
 Assumiamo



97 Si ottiene

$$C_b^{(1)}(t) = \frac{M_{bn}}{E_n - E_b} \left[ e^{-i\omega_{bn}t} - 1 \right]$$

e (1° ordine)  $-i(E_n + V_{nn})t/\hbar$

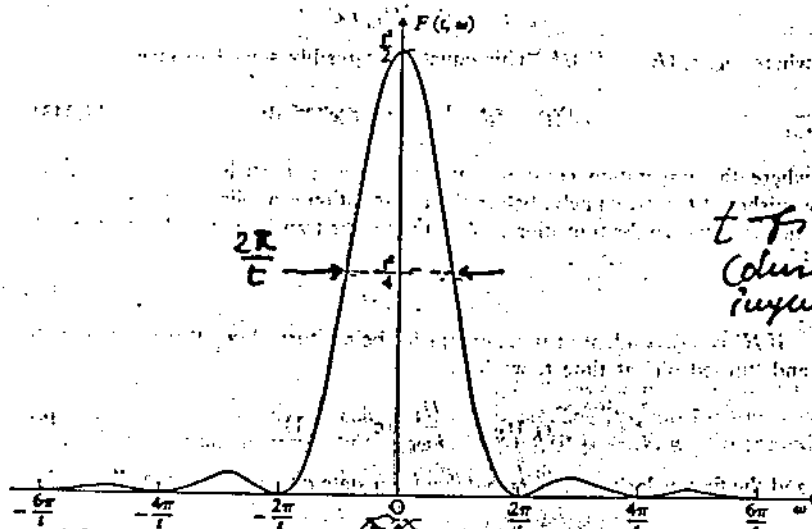
$$\psi(z, t) = \psi_n(z) e^{-i(E_n + V_{nn})t/\hbar} + \sum_{b \neq n} C_b^{(1)}(t) \psi_b^{(0)}(z, t)$$

$E_n + V_{nn}$  si ottiene per  $H\psi = \text{cost.}$

Si ottiene

$$P_{nb}(t) = |C_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{|M_{bn}|^2}{\hbar^2} F(t, \omega_{bn})$$

$$F(t, \omega_{bn}) = \frac{\sin^2 \frac{\omega_{bn} t}{2\hbar}}{\left(\frac{\omega_{bn}}{2\hbar}\right)^2}$$



2.9 The function  $F(t, \omega)$  for fixed  $t$ .

Il picco ha larghezza  $2\pi/t$  intorno a  $\omega_{bn} = 0$

$\Rightarrow$  le transizioni agli stati finali  $b$  saranno fortemente favorite se

$$W_{bn} \lesssim \frac{2\pi}{t}$$

ovvero se  $E_b - E_n \lesssim \frac{2\pi\hbar}{t}$

cioè l'energia degli stati finali  $E_b$  è vicina entro  $2\pi\hbar/t$  a quella dello stato di partenza  $n$ : L'ENERGIA IMPERTURBATA  $E_n$  È CONSERVATA ENTRO  $2\pi\hbar/t$ !

la probabilità  $n \rightarrow b$  in funzione di  $t$  dà

① Energia strettamente conservata

$$W_{bn} = 0 \quad E_b = E_n$$

$$\downarrow$$

$$\text{fit. } \frac{t^2}{2} \Rightarrow P_{nb}(t) = \frac{|M_{bn}|^2}{\hbar} t^2$$

(la  $F$  è sempre più una  $\delta(W_{bn})$  al crescere di  $t$ )

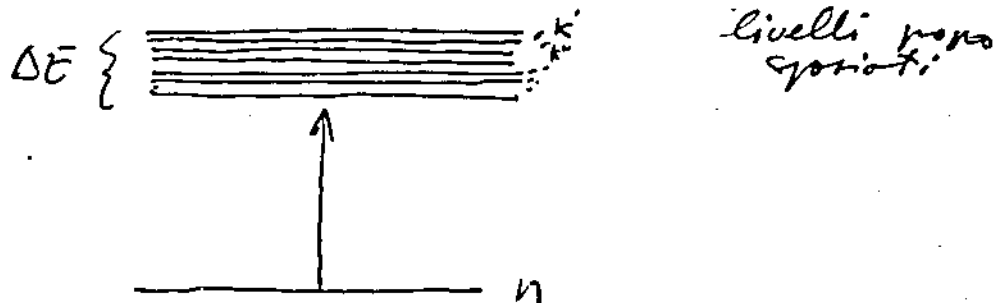
② Se  $W_{bn} \neq 0$   $F$  oscilla tra 0 e  $2/W_{bn}^2$  con frequenza  $W_{bn}/2\pi$  e così forma  $P_{nb}(t)$  intorno al valore  $\langle P \rangle = 2|M_{bn}|^2/\hbar^2 W_{bn}^2$

99 In generale non è misurabile  $P_{nb}$   
 al ricordo stato finale  $b$ .

Si può avere la probabilità totale

$n \xrightarrow{P_n}$  stati finali  $k$

$$P_n \equiv \sum_{n \neq k} |C_k^{(1)}(t)|^2$$



$\rho_k = \frac{dN_k}{dE_k} \rightarrow$  densità stati finali  
 $N_k$  numero stati finali

Valutiamo  $P_n$ , Poiché  $\rho_k$

$$\sum_k \rightarrow \int$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow P_n &\approx \int_{-\infty}^{+\infty} |C_k^{(1)}(t)|^2 dN_k = \int_{-\infty}^{+\infty} |C_k^{(1)}(t)|^2 \frac{dN_k}{dE_k} dE_k \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} |M_{kn}|^2 \rho_k F(t, \omega_{kn}) dE_k \end{aligned}$$

in presenza di  $F(t, \omega_{kn})$  "filtro"  
 gli stati accessibili sono raggiungibili  
 solo quelli compresi in  $\Delta E = \frac{2\pi}{T}$ .

Assumendo  $\Delta E$  sufficientemente piccolo  
 Tale da

$M_{kn} \approx$  costante  
 $S_k \approx$  costante } o lentamente  
 variabili  
 in  $\Delta E$

$$P_n \approx \frac{|M_{kn}|^2}{\hbar^2} S_k \int_{-\frac{\Delta E}{2}}^{+\frac{\Delta E}{2}} F(t, \omega_{kn}) dE_k$$

$$= 2\pi \frac{|M_{kn}|^2}{\hbar} S_k t$$

$2\pi?$

$P_n$  per unità di tempo  $\bar{P}$ .

$$R_n \equiv \frac{dP_n}{dt} \approx \frac{2\pi}{\hbar} |M_{kn}|^2 S_k$$

da  $\bar{P}$  la regola d'oro di Fermi.

## Interazione con il campo e.m.

Specializziamo la perturbazione time-dependent.

Treatmento rigoroso  $\rightarrow$  elettrodinamica  
quantistica  $\rightarrow$  campo e.m. in fotoni ( $h\nu$ )

Perché anche per perturbazioni molto  
deboli la densità di fotoni è molto  
alta (continuo)  $\Rightarrow$  campo descritto  
classicamente con Maxwell!  
(approccio semi-classico)

Cerchiamo di scrivere l'Hamiltoniana  
in presenza del campo e.m.

Ricordiamo le eq. di Maxwell  
nel vuoto

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}_0 = 0$$

$\vec{B}_0$  è solenoidale

$$\vec{B} = B_0(\vec{r}, t)$$

$$E = E(\vec{r}, t)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}_0}{\partial t}$$

Induzione

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

Gauss

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}$$

Circuitazione  
e corrente  
di spostamento

Poiché  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B}_0 = 0$  ed essendo sempre

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = 0 \quad \text{per qualsiasi}$$

$$A = A(\vec{r}, t)$$

si può introdurre il potenziale vettore  
A tale che

$$\vec{B}_0 = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

Poiché inoltre è sempre

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \phi) = 0$$

con  $\phi$  un campo scalare, il vettore

$$\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \phi \quad \phi = \phi(\vec{r}, t)$$

fornisce lo stesso  $\vec{B}_0$ . Ovvero  $\vec{A}'$  è  
definito a meno di un termine  
additivo (potenziale scalare).

Le eq. di Maxwell sono soddisfatte  
anche da

$$\vec{B}_0 = \vec{\nabla} \times \vec{A}'$$

$$\vec{E} = -\frac{\partial A'}{\partial t} - \vec{\nabla} \phi$$

ed anche da

$$(A, \phi) \rightarrow (A', \phi') \rightarrow (A'', \phi'') \rightarrow \dots$$

Queste trasformazioni sono dette  
trasformazioni di gauge.

103

Usiamo la gauge di Coulomb:  $\vec{A}$  tale

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$$

$\vec{A}$ , così come  $\phi$ ,  $E$ ,  $B_0$ , soddisfa l'equazione delle onde

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0$$

Scegliamo  $\phi = 0$ . La soluzione è

$$\vec{A}(\omega, z, t) = \vec{A}_0(\omega) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t)}$$

ovvero un'onda piana periodica e monocromatica di vettore d'onda

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ con}$$

$$\vec{k} \cdot \vec{A}_0 = 0$$

onda  
trasversale.

$\vec{A}_0(\omega) = A_0(\omega) \hat{\epsilon}$  con  $\hat{\epsilon}$  il vettore di polarizzazione del campo e.m.

Un impulso di radiazione e.m. è descritto dalla somma

$$\vec{A}(z, t) = \int_{\Delta\omega} \vec{A}(\omega, z, t) d\omega$$

(sovrapposizione di onde a differenti  $k$ )

Calcoliamo l'hamiltoniano.  
 Per una carica  $q$ , massa  $m$ , immersa  
 in un campo e.m. in forma  $\vec{E}$

$$\begin{aligned}\vec{F} &= q (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}_0) \\ &= q \left[ -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{v} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \right]\end{aligned}$$

$\vec{F}$  può essere ottenuta da una  
 lagrangiana

$$L = \frac{1}{2} m v^2 + q \vec{v} \cdot \vec{A}$$

ovvero da una hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q \vec{A})^2$$

Le "corde" nel caso dell'atomo  
 sono due. Trascuriamo il nucleo  
 perché ha massa  $\gg$  elettrone.

L'equazione di S. time-dependent  
 è ( $M = \infty$ , no termini fini e infiniti)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[ \frac{1}{2m} (-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A})^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\vec{r}, t)$$

Poiché

$$(-i\hbar \vec{\nabla} + e\vec{A})^2 \psi(\vec{r}, t) = [(-i\hbar \vec{\nabla})^2 + (e\vec{A})^2 - 2i\hbar e \vec{\nabla} \cdot \vec{A}] \psi(\vec{r}, t)$$

ovvero

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{A} \psi(\vec{r}, t) &= \vec{A} \cdot (\vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t)) + (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) \psi(\vec{r}, t) = (\vec{A} \cdot \vec{\nabla}) \psi(\vec{r}, t) \\ &= 0 \downarrow \text{ per gauge Coulomb}\end{aligned}$$

105 L'equazione di S. diventa

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - i\frac{\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 \right] \Psi(\vec{r}, t)$$

Supponiamo il campo debole, così che

$$\vec{A}^2 \ll \vec{A}$$

Trascuriamo  $A^2$ , allora l'equazione S. diventa

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = [H^{(0)} + H'(t)] \Psi(\vec{r}, t)$$

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$H'(t) = -\frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \quad \vec{A} = \vec{A}(\vec{r}, t)$$

E espandiamo  $\Psi(\vec{r}, t)$  sulle  $\Psi^{(0)}(\vec{r}, t)$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}}(t) \Psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) e^{-iE_{\mathbf{k}}t/\hbar}$$

i coefficienti soddisfanno le equazioni

$$i\hbar \frac{d C_{\mathbf{b}}^{(1)}(t)}{dt} = \sum_{\mathbf{k}} \underbrace{\langle \Psi_{\mathbf{b}}(\vec{r}) | H'(t) | \Psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \rangle}_{M_{\mathbf{b}\mathbf{k}}} e^{-i\omega_{\mathbf{b}\mathbf{k}}t} C_{\mathbf{k}}(t)$$

Se inizialmente il sistema è in  $\Psi_a(\vec{r})$   
 $\Rightarrow C_{\mathbf{k}a}(0) = \delta_{\mathbf{k}a}$  ed al primo ordine avremo

$$C_{\mathbf{b}}^{(1)}(t) = -\frac{e}{m} \int_0^t \langle \Psi_{\mathbf{b}}(\vec{r}) | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} | \Psi_a(\vec{r}) \rangle e^{i\omega_{\mathbf{b}a}t'} dt'$$

06

Explicitando  $\vec{A}(z, t)$  per un pacchetto di radiazione  $\Delta\omega$

$$C_b^{(1)}(t) = -\frac{e}{m} \int_{\Delta\omega} d\omega A_0(\omega) \left[ \langle \psi_b^{(2)} | e^{i\vec{k}\cdot\vec{z}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{ba} - \omega)t'} + \langle \psi_b^{(2)} | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{z}} \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \psi_a^{(2)} \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{ba} + \omega)t'} \right]$$

$\vec{A}_0(\omega) = A_0(\omega) \hat{\epsilon}$

Gli integrali (1) e (2) sono trascurabili a meno che non sia

(1)  $\rightarrow \omega_{ba} \approx \omega$

(2)  $\rightarrow \omega_{ba} \approx -\omega$

questo significa

(1)  $\rightarrow E_b \approx E_a + \hbar\omega$

(2)  $\rightarrow E_b \approx E_a - \hbar\omega$

Essendo  $a$  lo stato iniziale e  $b$  quello finale

①  $\rightarrow$  lo stato finale ha energia maggiore di quello iniziale  
 $\Rightarrow$  ASSORBIMENTO

②  $\rightarrow$  lo stato finale ha energia minore  
 $\Rightarrow$  EMISSIONE STIMOLATA

Si verifica solo ① o ② per  $a$  e  $b$   
 $\Rightarrow$  si possono trattare separatamente.

①  $\rightarrow$  ASSORBIMENTO

La probabilità di via in  $b$  al tempo  $t$

$$|C_b^{(1)}(t)|^2 = 2 \left[ \frac{e A_0(\omega_{ba})}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} F(t, \omega - \omega_{ba}) d\omega$$

contribuiscono solo per  $\omega \approx \omega_{ba}$  (o costanti)

$2\pi t$   
(cf. regole d'oro)

$$\Rightarrow |C_b^{(1)}(t)|^2 = 2\pi \left| \frac{e A_0(\omega_{ba})}{m} \right|^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 t$$

$$M_{ba} = \langle \Psi_b(\mathbf{r}) | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\epsilon} \cdot \nabla | \Psi_a(\mathbf{r}) \rangle$$

probabilità per unità di tempo

$$W_{ba} = \frac{d}{dt} |C_b^{(1)}(t)|^2$$

Si trova (Einstein)

$$W_{ab} = W_{ba}$$

considerando il 2° integrale.

### Approssimazione di dipolo elettrico

Si può semplificare  $M_{ba}$  con lo sviluppo

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{z}} = 1 + (i\vec{k}\cdot\vec{z}) + \frac{1}{2!} (i\vec{k}\cdot\vec{z})^2 + \dots$$

perché

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \gg \langle z \rangle \sim 10 a_0 = 5.3 \text{ \AA}$$

↑  
dimensioni medie atomo

nell'UV  $\lambda \sim 1000 \text{ \AA} \gg 5.3 \text{ \AA}$

L' approssimazione di dipolo elettrico equivale ad assumere

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{z}} \approx 1$$

Si può anche dire che viene trascurata la variazione di fase e di curvatura dell'onda e.m. sulle dimensioni atomiche!

L'elemento di matrice diventa

$$M_{ba} \approx \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_b(z) | \vec{\nabla} | \psi_a(z) \rangle$$

$$= \hat{\epsilon} \cdot \frac{i}{\hbar} \langle \psi_b(z) | \vec{p} | \psi_a(z) \rangle = \hat{\epsilon} \cdot \frac{i m}{\hbar} \langle \psi_b | \frac{d\vec{z}}{dt} | \psi_a \rangle$$

Per Heisenberg

$$\frac{d\vec{z}}{dt} \approx \frac{i}{\hbar} [\vec{z}, H^{(0)}]$$

$$\Rightarrow \langle \psi_b | \frac{d\vec{z}}{dt} | \psi_a \rangle = \frac{i}{\hbar} (E_a - E_b) \langle \psi_b | \vec{z} | \psi_a \rangle$$

$$\Rightarrow M_{ba} = -\frac{m \omega_{ba}}{\hbar} \hat{\epsilon} \cdot \langle \psi_b | \vec{z} | \psi_a \rangle$$

$$= \frac{m \omega_{ba}}{\hbar} \hat{\epsilon} \cdot \vec{z}_{ba} = \frac{m \omega_{ba}}{e \hbar} \hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ba}$$

con  $\vec{D}_{ba} = \langle \psi_b | e \vec{z} | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | \vec{D} | \psi_a \rangle$

$D$  è il momento di dipolo elettrico!

$\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ba}$  è la componente del valore di aspettazione del dipolo elettrico nella direzione di polarizzazione del campo.

SE  $\vec{D}_{ba} \cdot \hat{\epsilon} \neq 0$  LA TRANSIZIONE È PERMESSA ALTRIMENTI È PROIBITA!

Per una transizione proibita possono essere  $\neq 0$  i termini di ordine più alto nello sviluppo ( $\Rightarrow$  dipolo magnetico, quadrupolo elettrico, etc.)

In questa approssimazione si ottiene per i coefficienti di Einstein

$$B_{ba} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \left( \frac{e\hbar}{4\pi\epsilon_0} \right) |z_{ab}|^2$$

$$B_{ba} = B_{ab}$$

$$A_{ab} = \frac{\hbar \omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} B_{ab}$$

Dunque per la probabilità di una transizione si deve valutare l'elemento di matrice

$$P_{n'l'm' \rightarrow n'l'm'} = |c_{n'l'm'}^{(1)}(t)|^2 \propto |\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{n'l'm', n'l'm'}|^2$$

$$= e |\hat{\epsilon} \cdot \vec{z}_{n'l'm', n'l'm'}|^2$$

che esplicitamente è dato da integrali del tipo (per onde non polarizzate)

$$\vec{D}_{n'l'm', n'l'm'} = -e \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \psi_{n'l'm'}^* \vec{z} \psi_{n'l'm'} \sin\theta d\theta dz d\phi$$

$$\psi_{n'l'm} = R_{n'l}(z) Y_{l,m}(\theta, \phi) = R_{n'l}(z) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

Essendo l'integrazione su  $\theta$  sempre  $\neq 0$   
 la Transizione è regolata da integrali  
 Tipo

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'} \begin{cases} \sin\theta \cos\phi \\ \sin\theta \sin\phi \\ \cos\theta \end{cases} Y_{lm} \sin\theta d\theta d\phi$$

non ho selezione

$x, y, z$  scritte in coordinate polari

Gli integrali diventano del tipo

$$x \rightarrow \int_0^\pi \Phi_m^*(\phi) \cos\phi \int_{l'm'} \Phi_{l'm'}(\phi) d\phi \int_0^{2\pi} \Theta_{lm}^*(\theta) \sin\theta \Theta_{lm}(\theta) \sin\theta d\theta$$

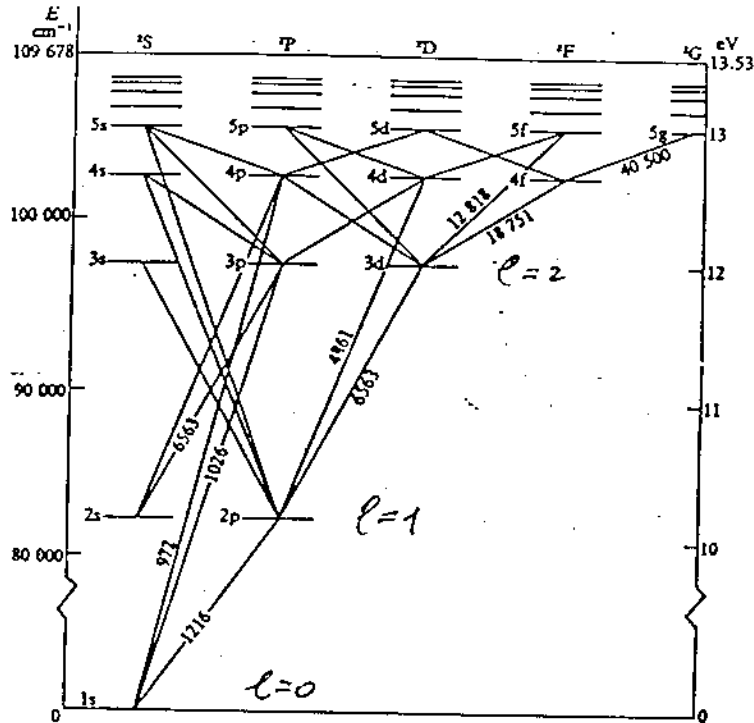
$$= \delta_{l', l \pm 1} \delta_{m', m \pm 1}$$

$$y \rightarrow = \delta_{l', l \pm 1} \delta_{m', m \pm 1}$$

$$z \rightarrow = \delta_{l', l \pm 1} \delta_{m', m}$$

ovvero possono avvenire Transizioni di dipolo elettrico Tra stati che cambiano i numeri quantici di (REGOLE DI SELEZIONE)

$$\begin{array}{ccc} \Delta l = \pm 1 & & \\ \text{polarizzazione } \Delta m = 0 \pm 1 & & \text{circular } x, y \\ \uparrow & & \uparrow \end{array}$$



4.4 Term, or Grotrian diagram for atomic hydrogen. The ordinate shows the energy above the ground state in  $\text{cm}^{-1}$  ( $8065 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ eV}$ ) on the left and in eV on the right and the energy levels shown plotted against the orbital angular momentum. Transitions obeying the  $\Delta l = \pm 1$  selection rule are indicated by solid lines. The numbers against the lines indicate the wavelength in angstrom units ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ). For clarity, only transitions between the lower-lying levels are shown, the wavelengths are shown only for a selection of lines. The splitting due to fine structure is too small to be shown on a diagram of this scale.

• Poiché  $\vec{D} = -e\vec{z}$  non dipende dalle coordinate di spin

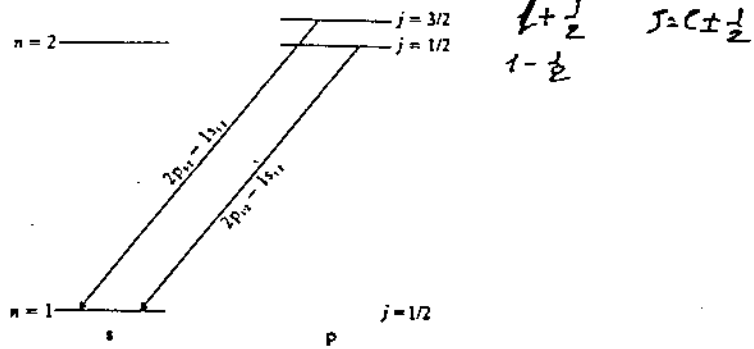
$$\Rightarrow \text{si ha ancora } \Delta l = \pm 1$$

da cui segue

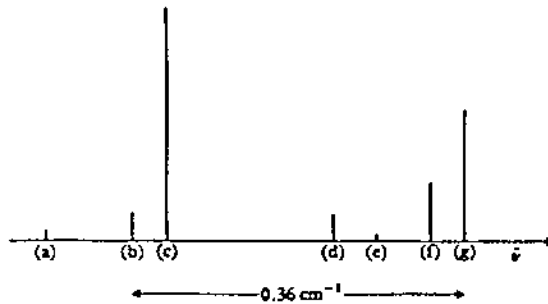
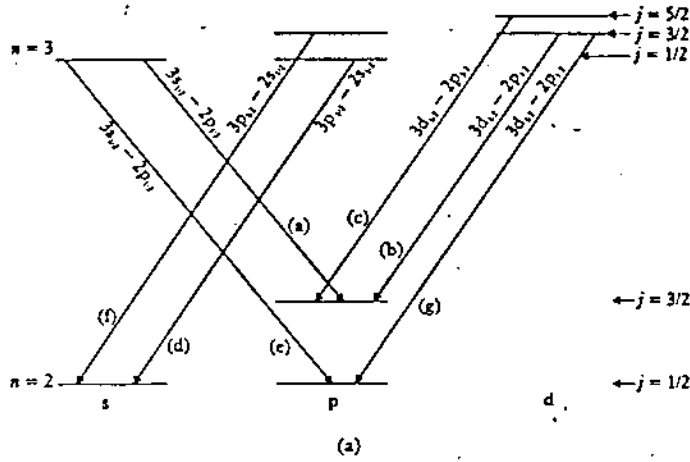
$$\Delta j = 0, \pm 1$$

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

Le transizioni  $n'l_j \rightarrow n'l'_j$  tra la struttura fine dei livelli sono detti multipletti.



5.4 Allowed transitions between the  $n = 2$  and  $n = 1$  levels of atomic hydrogen giving rise to the Lyman alpha doublet ( $L_{\alpha}$ ).

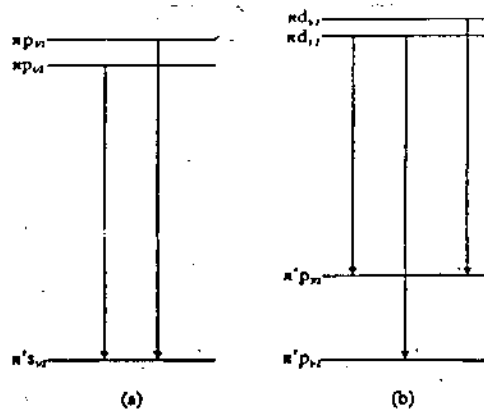


$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{10^{-6}}{10^5} = 10^{-11}$$

5.5 (a) Transitions contributing to the Balmer alpha ( $H_{\alpha}$ ) line between the  $n = 3$  and  $n = 2$  levels of atomic hydrogen.

(b) The relative intensities of the lines (a), (b)–(g). Note that (b) and (g) have the same upper level, so that the wave number difference between the lines is determined by the  $2p_{1/2}, 2p_{3/2}$  energy difference and is  $0.36 \text{ cm}^{-1}$ . In the same way, the wave number difference between lines (a) and (c) is also  $0.36 \text{ cm}^{-1}$ . We note that the lines (d) and (e) should coincide according to Dirac theory, as well as the lines (f) and (g).

57

5.3 Allowed transitions in (a) the multiplet  $n's$  and (b)  $n'd$ - $n'p$ .

## Transizioni di dipolo magnetico e quadrupolo elettrico

È nello sviluppo di  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{z}}$  viene ritenuto il secondo termine

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{z}} \approx 1 + i(\vec{k}\cdot\vec{z}) + \dots$$

supposto nullo il termine di dipolo elettrico. l'elemento di matrice sarà

$$M_{ab} \sim \langle \psi_a | i(\vec{k}\cdot\vec{z}) \hat{\epsilon} \cdot \vec{\nabla} | \psi_b \rangle$$

da cui componenti tensoriali tipo

$$\begin{array}{ccc} \psi \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} & , & -exx \\ \dots & , & -eyy \\ \dots & , & \dots \end{array}$$

Le componenti tipo

$$\left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \Rightarrow \vec{L} = -i\hbar (\vec{r} \times \vec{\nabla})$$

producono termini descrittibili con

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{B}(t)$$

però  $\vec{\mu} = -\frac{e}{2mc} \vec{L}$

Transizioni prodotte da questo termine sono di **DIPLO MAGNETICO**.

In questo caso le regole di selezione sono

$$\Delta l = 0$$

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

Il rapporto con quello di dipolo elettrico

$$\begin{aligned} \text{probabilità dipolo elettrico} &\rightarrow \frac{eE \langle a | z | b \rangle}{\hbar} \approx \frac{E_0}{\hbar/mc} \approx 1.5 \cdot 10^2 \quad (2 \cdot 10^4) \\ \text{dipolo magnetico} &\rightarrow \frac{eB}{2mc} \langle a | L | b \rangle \approx \frac{E_0}{\hbar/mc} \end{aligned}$$

$B = E$   
sistema Gauss

I termini

$$A_0 k^2 \langle a | -exx | b \rangle = \frac{\partial E}{\partial x} \langle a | exx | b \rangle$$

sono relativi all'hamiltoniana

$$\vec{\nabla} E = e \vec{E}$$

ovvero l'interazione del gradiente di campo elettrico con il tensore di quadrupolo elettronico.

Poiché  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B}_0 = 0$  ed essendo sempre

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = 0 \quad \text{per qualsiasi}$$

$$A = A(\vec{r}, t)$$

si può introdurre il potenziale vettore  
A tale che

$$\vec{B}_0 = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

Poiché inoltre è sempre

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \phi) = 0$$

con  $\phi$  un campo scalare, il vettore

$$\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \phi \quad \phi = \phi(\vec{r}, t)$$

fornisce lo stesso  $\vec{B}_0$ . Ovvero  $\vec{A}'$  è  
definito a meno di un termine  
additivo (potenziale scalare).

Le eq. di Maxwell sono soddisfatte  
anche da

$$\vec{B}_0 = \vec{\nabla} \times \vec{A}'$$

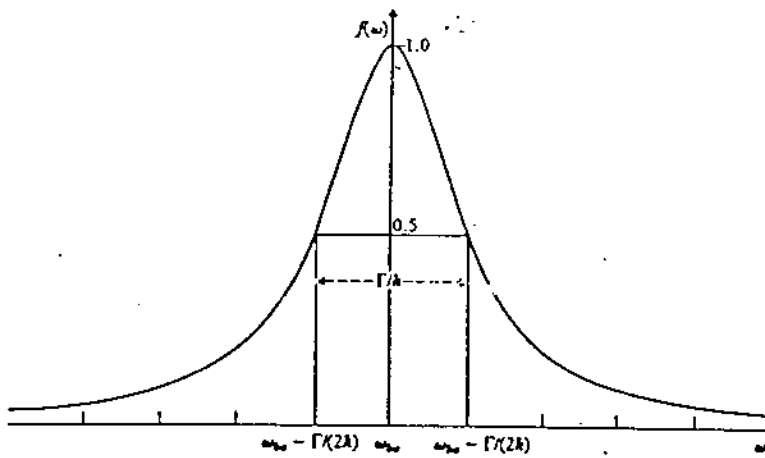
$$\vec{E} = -\frac{\partial A'}{\partial t} - \vec{\nabla} \phi$$

ed anche da

$$(A, \phi) \rightarrow (A', \phi') \rightarrow (A'', \phi'') \rightarrow \text{etc.}$$

Queste trasformazioni sono dette  
trasformazioni di gauge.





4.5 A plot of the Lorentzian intensity distribution

$$f(\omega) = \frac{\Gamma^2/4A^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4A^2}$$

Note that  $f(\omega_0) = 1$  and  $f(\omega) = 1/2$  when  $\omega = \omega_0 \pm 1/(2\tau) = \omega_0 \pm \Gamma/(2A)$ .

$$z_p \rightarrow 0.16 \cdot 10^{10} \text{ sec}$$

$$3s \rightarrow 16 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

$$3p \rightarrow 0.54 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

$$3d \rightarrow 1.56 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

etc.

$$2s \rightarrow 15$$

$$z(2s) = 0.14 \text{ sec}$$

2s livello metastabile

In generale la larghezza naturale delle righe è moderata da altri effetti di allargamento, i due più importanti sono:

① Allargamento per collisioni (pressure broadening)

Una atoma eccitato b "vive" meno di  $\tau$  a causa delle collisioni.

$$\Rightarrow \Gamma = h \left[ W_c + \frac{1}{\tau_0} \right]$$

$W_c$  = numero collisioni al secondo  
(riga ancora Lorentziana)

② Allargamento Doppler

L'atomo in movimento cambia la frequenza d'emissione per effetto Doppler

$$\lambda = \lambda_0 \left( 1 \pm \frac{v}{c} \right)$$

$$v = v_0 \left( 1 \pm \frac{v}{c} \right)^{-1} \approx v_0 \left( 1 \mp \frac{v}{c} \right)$$

$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}$  e'  
la lunghezza  
impulsato

Perché la distribuzione delle velocità è Maxwelliana

$$dN(\vec{v}) = N_0 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2kT}\right) d\vec{v}$$

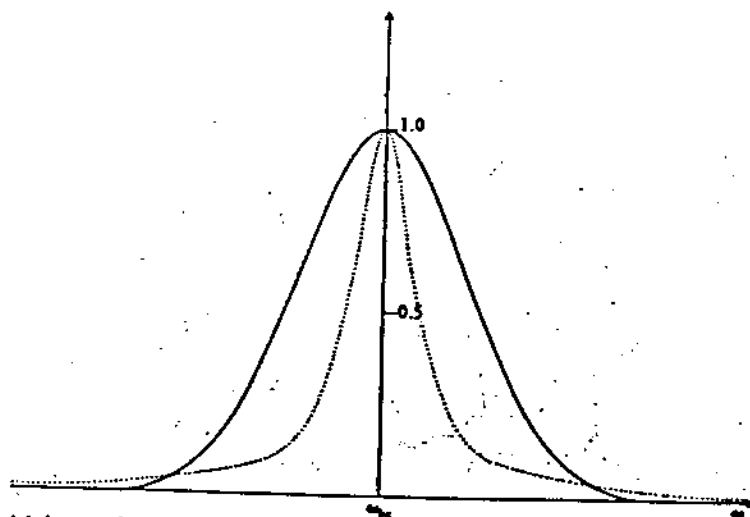
d'intensità  $I(v)$  della radiazione sarà

$$dI(v) \propto v dN$$

$$I(v) = I(v_0) \exp\left[-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{v-v_0}{v_0}\right)^2\right]$$

La riga è modificata e tende ad una gaussiana di larghezza

$$\Delta v = \frac{2v_0}{c} \left[ \frac{2kT \log 2}{M} \right]^{1/2}$$



4.6 A comparison of a Gaussian distribution (solid line) of form  $f(\omega) = \exp[-\alpha(\omega - \omega_0)^2]$ , with a Lorentzian distribution (dotted line)

$$f(\omega) = \frac{\Gamma^2/4\hbar^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4\hbar^2}$$

## Interazione con campi statici

Abbiamo visto che il momento magnetico totale dell'atomo

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar} [\vec{L} + 2\vec{S}]$$

in presenza di  $\vec{B}$  statico la energia di interazione

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad \vec{B} = B\hat{z}$$

$\Rightarrow$  ogni livello energetico si divide in  $2l+1$  diversi valori di energia  $\vec{\mu}$  (orientazioni di  $\mu$  quantizzate rispetto a  $\vec{B}$ )

In presenza di  $\vec{B}$ , l'equazione di S. per un idrogenoide diventa

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{\mu_B}{\hbar} [\vec{L} + 2\vec{S}] \cdot \vec{B} \right] \psi(r) = E \psi(r)$$

solo s-o

$M=0$

$\psi(r)$   
spiro-orbitale

L'equazione può essere risolta in varie approssimazioni.

⊙ Campi  $\vec{B}$  ultra forti ( $B > Z^4$  Tesla)

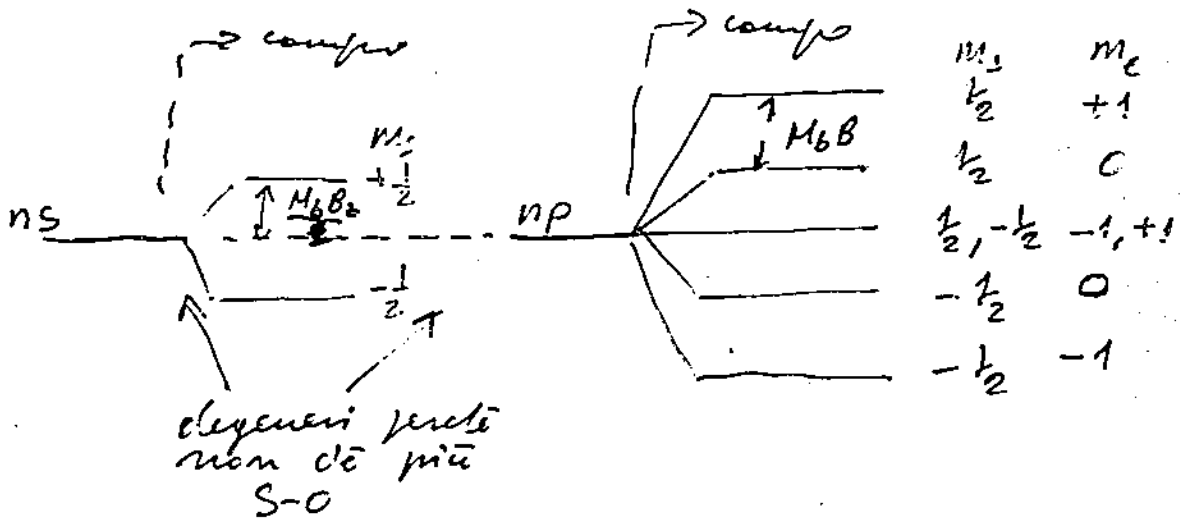
In questo caso viene completamente trascurato s-o

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\mu_B B_z}{\hbar} (L_z + 2S_z) \right\} \psi(r) \approx E \psi(r)$$

Gli  $nlm$ -orbitali  $\Psi_{nlm m_s}$  sono autofunzioni  
di  $L_z$  e  $S_z$  (non c'è S-O)

$$\Rightarrow E_{nlm m_s} \approx E_n + \mu_B B_z (m + 2m_s)$$

$\Rightarrow$  Il campo B non rimuove la degenerazione in  $l$  (dovuta da S-O) ma solo quella in  $m$  ed  $m_s$ : il potenziale non è più a simmetria sferica!



Le regole di selezione (dipolo elettrico)

$$\Delta m_s = 0$$

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

$\perp$  a B  
lineamente polarizzate

$\parallel$  B  
lineamente polarizzate  
 $\parallel$  B circolarmente

Polarizzazione per la  $\sigma$  e  $\pi$  è quantizzata.

122 la transizione

$$n \rightarrow n'$$

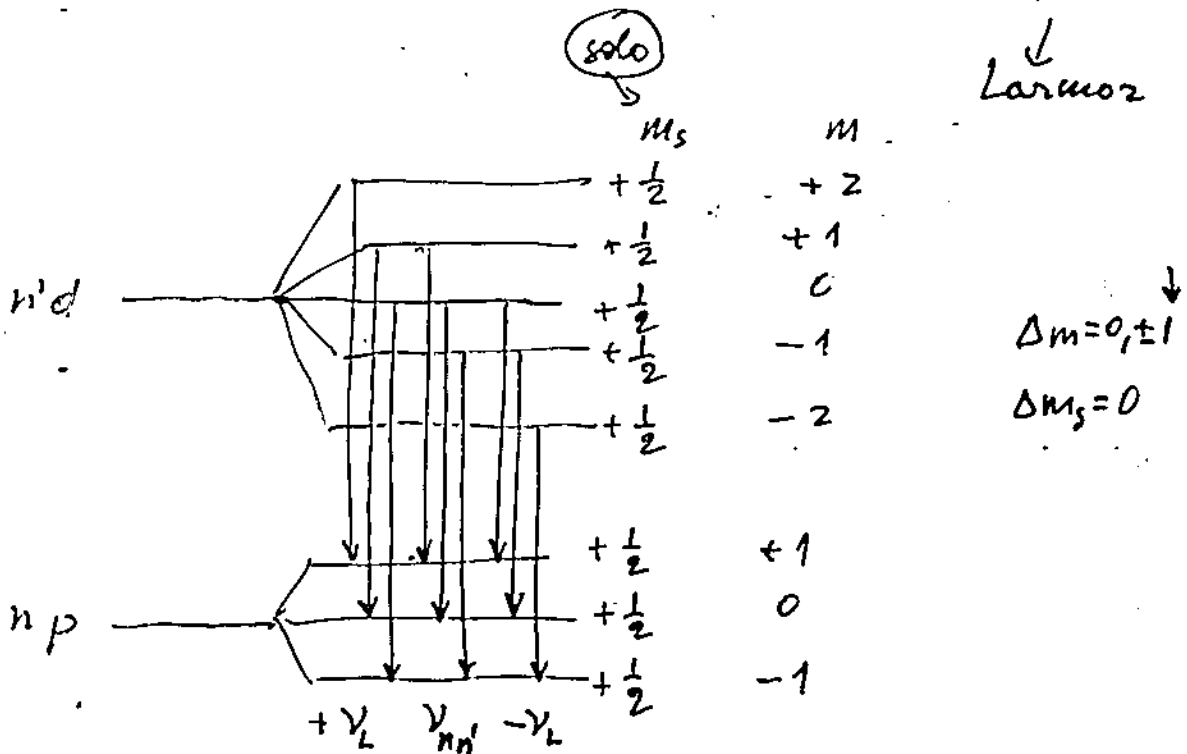
$n$  divide in

una riga  $\Delta m = 0$  è quella  $n \rightarrow n'$

2 righe  $\Delta m = \pm 1 \Rightarrow \nu^{\pm} = \nu_{nn'} \pm \nu_L$

$$= \nu_{nn'} \pm \frac{\mu_B B}{h}$$

↓  
Larmor



Si hanno tre sole frequenze pure includendo  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Viene chiamato tripletto di Lorentz: questo splitting è quello dell'effetto Zeeman normale.

(vale in sistemi in cui  $S=0$  e zero): alcuni multi-elettroni)

123 (2) Campi forti (Paschen-Back)

In questo caso lo S-O è ritenuto una perturbazione.

L'hamiltoniana imperturbata è quella per il campo ultra-forte. Il Termino

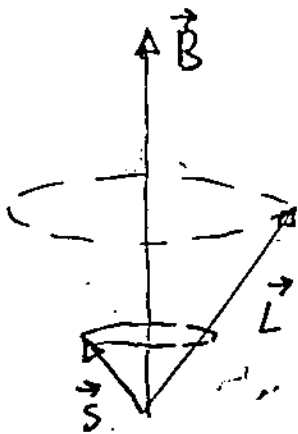
$$\xi(z) \vec{L} \cdot \vec{S}$$

è la perturbazione

$$\Delta E_{SO} = \langle n, l, m, m_s | \vec{\xi} \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} | n, l, m, m_s \rangle$$

$$\vec{\xi} = \frac{\hbar^2}{2m\hbar^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right\rangle = \hbar^2 \langle \xi(r) \rangle$$

$$\vec{\xi} = \int_0^\infty dr r^2 [R_{nl}(r)]^2 \xi(r) \quad \leftarrow \text{solo radiale}$$



$\vec{L}$  ed  $\vec{S}$  precessano indipendentemente intorno a  $\vec{B}$ : il valore medio  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  sarà il prodotto delle singole precessioni lungo  $\vec{B}$ , ovvero

$$\Delta E_{SO} = \langle \xi(r) \rangle M_L M_S$$

da cui l'energia totale

$$E = E_{nl} + M_L B (m + 2m_s) + \langle \xi(r) \rangle M_L M_S$$

↑  
nlm



### ③ Campi deboli (Zeeman anomalo)

Qui il termine di interazione con  $B$  è piccolo rispetto a quello  $S-O$ .

$$\Rightarrow H_0 = H^{(0)} + \xi(z) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \text{imperturbata}$$

$$H' = - \frac{\mu_B}{\hbar} [\vec{L} + 2\vec{S}] \cdot \vec{B} \quad \text{perturb.}$$

$\Rightarrow$  Le funzioni d'onda imperturbate sono quelle di  $L^2, S^2, J^2, J_z$  ma non di  $L_z$  ed  $S_z$ .

Bisogna calcolare la perturbazione Zeeman

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle n l j m_j | L_z + 2S_z | n l j m_j \rangle \\ &= \frac{\mu_B}{\hbar} B \langle n l j m_j | J_z + S_z | n l j m_j \rangle \end{aligned}$$

Perché  $L_z$  ed  $S_z$  non sono diagonali in  $\langle n l j m_j |$ , calcolare  $\Delta E$  è complicato. (calcolare l'integrale o Wigner-Eckart è complicato)

In modo meno rigoroso con il modello vettoriale.

Assunzioni del modello vettoriale  
(modello di Landé):

- ① operatori momento  $\Leftrightarrow$  vettori classici il cui comportamento è descritto da equazioni classiche
- ② le interazioni descritte da hamiltoniane sono rappresentate da
 
$$g_{lk} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_k$$
 attraverso la legge del coreo.
- ③ i livelli energetici dell'accoppiato tra i momenti angolari

Calcolo di  $\langle M_z \rangle$  ( $\Delta E \approx \langle M_z \rangle B$ )

Perdi  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  uno sullo stesso piano

$\Rightarrow$  il piano precessa intorno a B con

$$\vec{W}_s = g_s \frac{M_s}{h} \vec{B}_i$$

$B_i =$  campo magnetico interno; consta dello S-O

Allora anche

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = \vec{\mu}_L + 2\vec{\mu}_L$$

giace nel piano e precessa intorno a J:  $\vec{\mu}$  non ha la direzione di  $\vec{J}$  a causa del  $g_s = 2$  dello spin.



Poiché

$$3(\vec{S} \cdot \vec{L}) = 3 \frac{J^2 - L^2 - S^2}{2}$$

$$\langle \mu_z \rangle = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{3J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} J_z$$

dove compaiono solo operatori diagonali in  $\langle n, l, m_l \rangle$ !



$$\langle \mu_z \rangle = -\frac{e\hbar}{2mc} g m_j = -\mu_B g m_j$$

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad \text{FATTORE DI LANDÉ}$$

per  $s=0$   $g = g_L = 1$ ,  $L=0$   $g = g_S = 2$

Quindi

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\langle \mu_z \rangle B_0 = \frac{e\hbar}{2mc} g m_j B_0 \\ &= \mu_B B_0 g m_j \end{aligned}$$

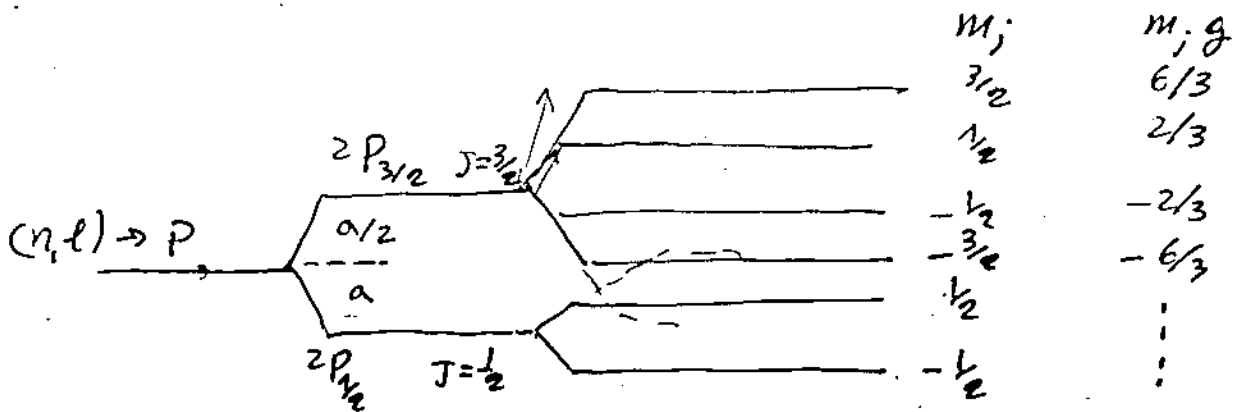
$$\mu_B = 0.917 \cdot 10^{-20} \text{ erg/gauss}$$

oppure in  $\text{cm}^{-1}$

$$\Delta E \Rightarrow \Delta T = m_j g L_L$$

$$L_L = \frac{\mu_B}{hc} B_0 = 4.67 \cdot 10^{-5} B_0 \text{ cm}^{-1}$$

se  $B_0$  in gauss



|       |     |           |
|-------|-----|-----------|
| Senza | con | con campo |
| S-0   | S-0 | debole    |
|       |     | (Zeeman)  |
|       |     | an.       |

In generale

$$E_{n, m_j} = E_n + \Delta E_{n, j} + \Delta E_{z, m_j}$$

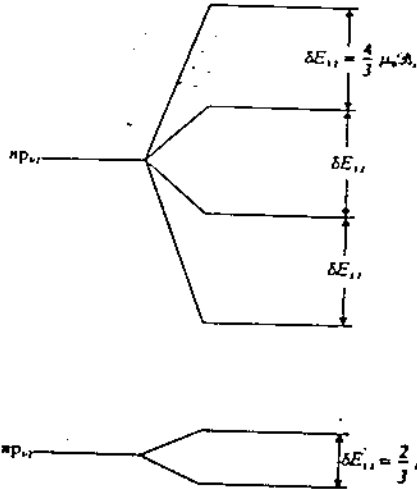
$\downarrow$                        $\downarrow$                        $\downarrow$   
 senza                      con                      Zeeman  
 S-0                      S-0                      an.

$\triangleright \Delta l = \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta m_j = 0, \pm 1$

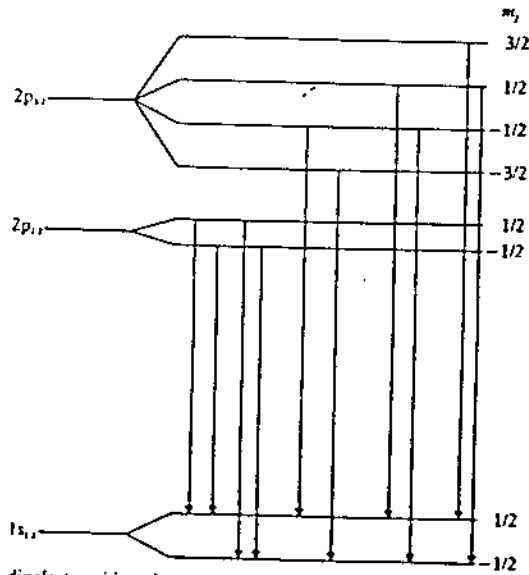
Con luce polarizzata:

osservazione  $\perp B$   $\left\{ \begin{array}{l} \Delta m_j = \pm 1 \text{ pol. piana } \perp B \\ \Delta m_j = 0 \quad \quad \quad \text{ " " } \parallel B \end{array} \right.$

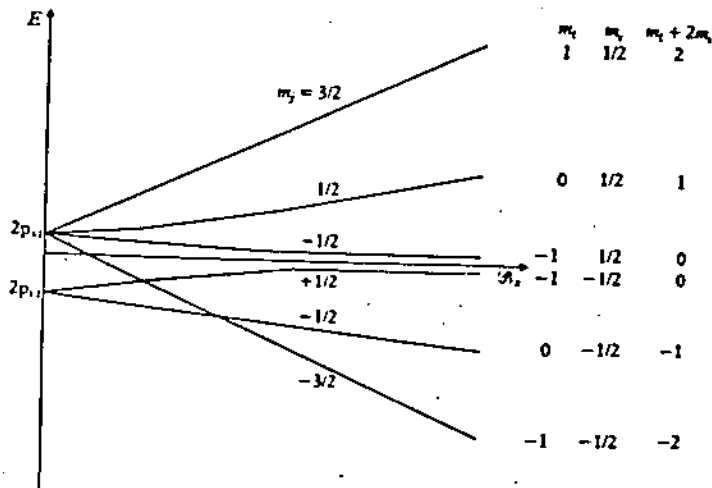
osservazione  $\parallel B$   $\left\{ \begin{array}{l} \Delta m_j = \pm 1 \text{ pol. circolare} \\ \Delta m_j = 0 \text{ proibita} \end{array} \right.$



5.10 Splitting of  $np_{3/2}$  and  $np_{1/2}$  levels of atomic hydrogen in a weak magnetic field.



5.11 In electric dipole transitions between the  $n = 2$  and  $n = 1$  levels of hydrogen, in a weak magnetic field, four lines result from the  $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$  transitions and six lines from the  $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$  transitions.



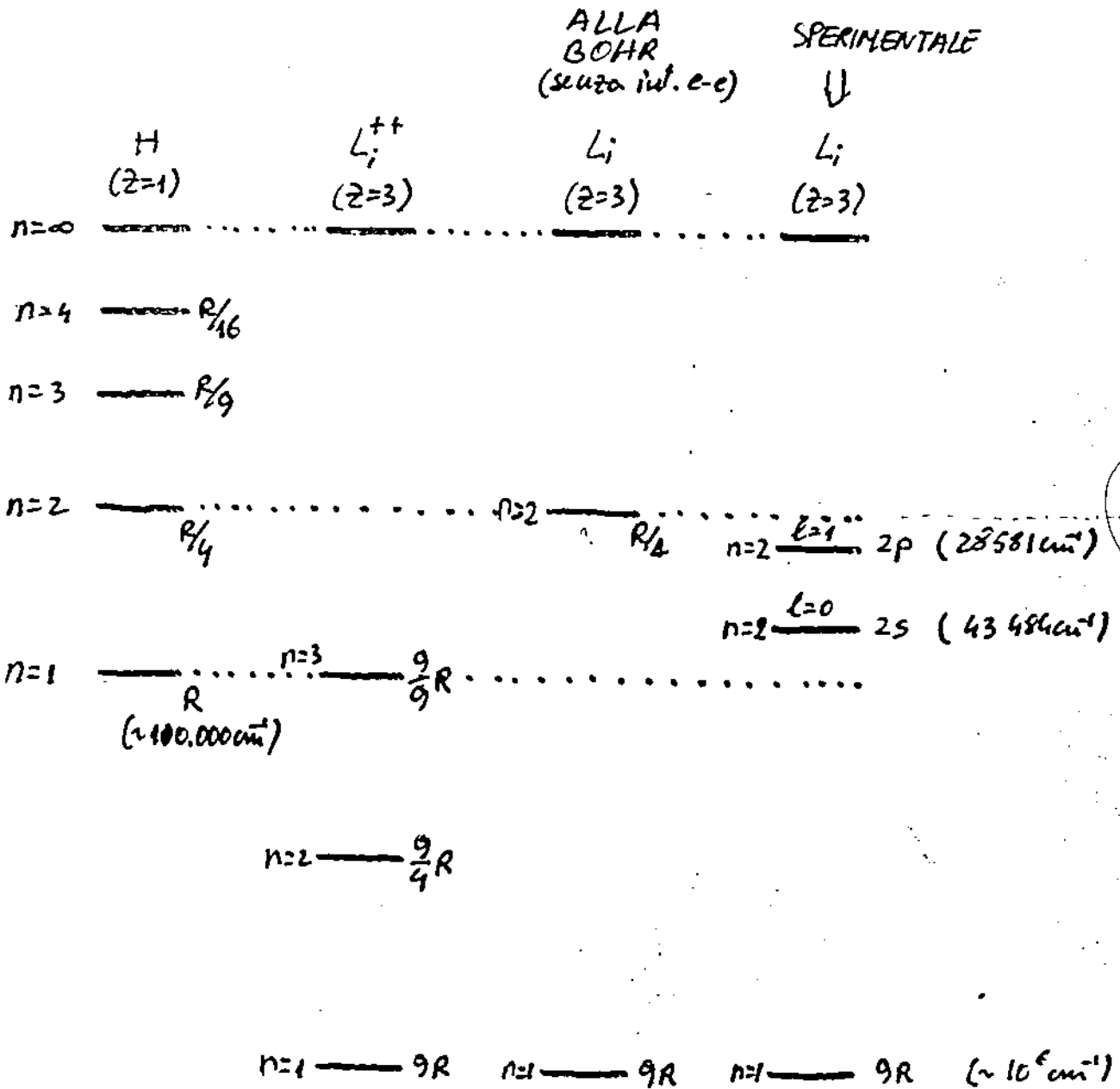
5.12 The energy of the levels of a hydrogen atom in a magnetic field are a smooth function of  $\mathcal{H}$ . For small  $\mathcal{H}$ , the splitting is uneven (the anomalous Zeeman effect); but for large  $\mathcal{H}$ , the splitting is even and only three lines are seen (Paschen-Back effect). A schematic diagram is shown for the 2p levels.

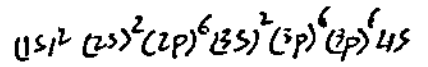
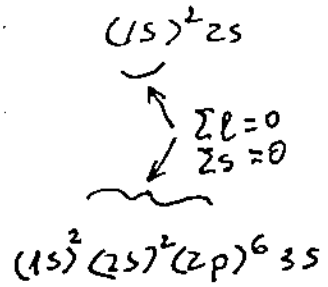
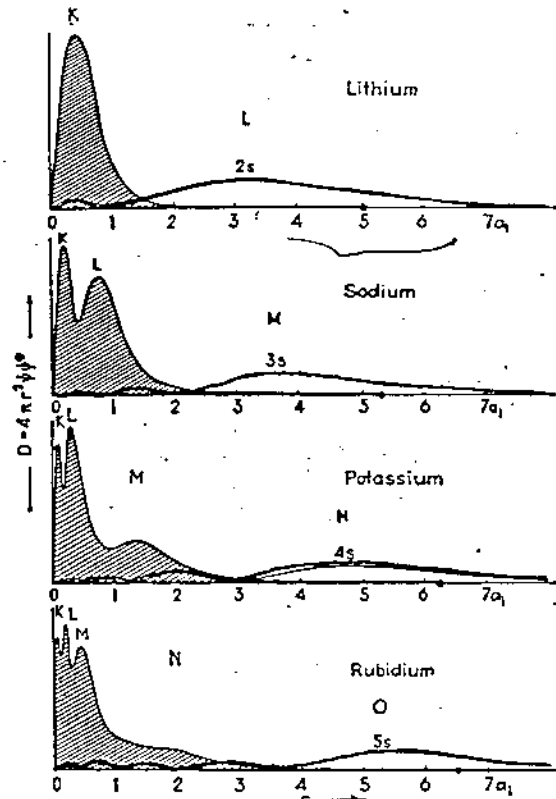
## Orbite penetranti

Litio normale  $(1s)^2 2s$  ( $^2S_{1/2}$ )

Transcende le correzioni fini e iperfini all'energia, i termini spettroscopici sono dati da

$$T_n = \frac{RZ^2}{n^2}$$





----- 5s

FIG. 7.2.—Probability-density distribution curves for the neutral alkali atoms, lithium, sodium, potassium, and rubidium. In each case the core is shown by one curve and the valence electron by another.

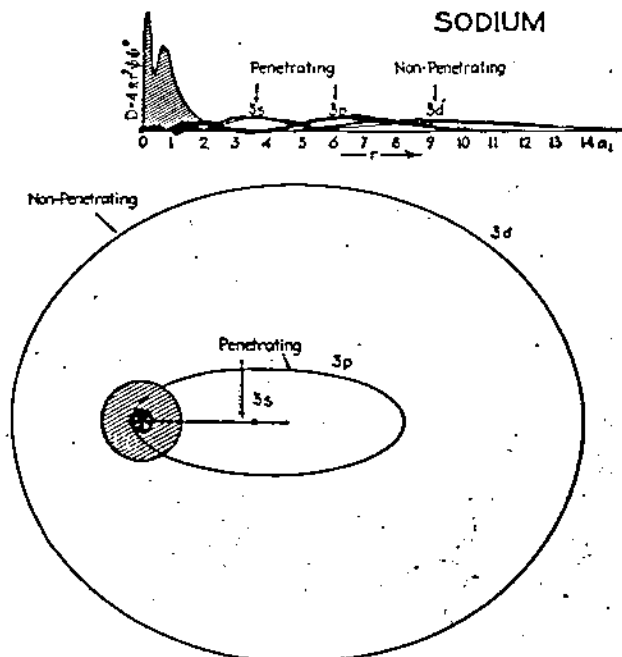
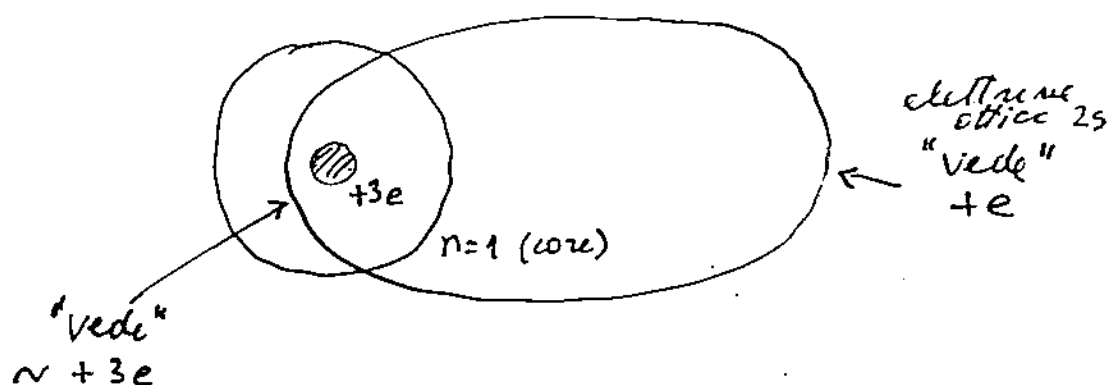


FIG. 7.3.—Comparison of the quantum-mechanical with the classical model of the neutral sodium atom. Three of the lowest possible states for the single valence electron are also shown.



Quantitativamente la penetrazione viene espressa tramite un

$Z_{\text{eff}}$

con cui si tiene conto che l'elettrone ottico non "vede" sempre una carica nucleare  $+e$  ma in media una più alta

$$T_n = \frac{R Z^2}{n^2} \Rightarrow \frac{R Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \quad \text{oppure}$$

$$T_n = \frac{R Z_{\text{eff}}^2}{n^2} = \frac{R Z^2}{(n - M_{n,e})^2} = \frac{R Z^2}{n_{\text{eff}}^2}$$

↳ idropend.  
\* parte  
↓

con  $M_{n,e}$  il difetto quantico oppure  $n_{\text{eff}}$  il numero quantico efficace.

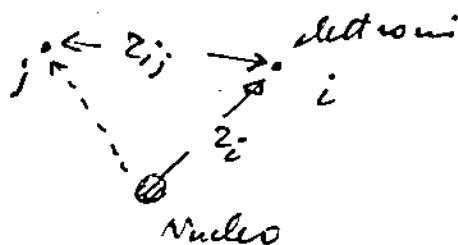
$M_{n,e}$  è circa costante al variare di  $n$  e decrea al crescere di  $l$ .  $M_{n,e}$  rimuove la dipendenza in  $l$ !

## ATOMI A PIÙ ELETTRONI (generalità)

Per un atomo di numero atomico  $Z$   
ed  $N$  elettroni (trascurando spin-orbita)

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \Psi(r_1 \dots r_N) =$$

$$= E \Psi(r_1 \dots r_N)$$



la presenza del termine repulsivo  $\frac{e^2}{r_{ij}}$   
elettrone-elettrone accoppia il moto  
degli elettroni

$$\Rightarrow \Psi(r_1 \dots r_N) \neq \Psi(r_1) \Psi(r_2) \dots \Psi(r_N)$$

$$E \neq E_1 + E_2 + \dots + E_N$$

con

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] \Psi(r_1) = E_1 \Psi(r_1)$$

Si cercano soluzioni approssimate: in quella  
a campo centrale ogni elettrone si  
muove nel campo del nucleo e in  
un campo medio degli altri elettroni

$$V(r) = V_{N-e} + V_{ee} \approx - \frac{e^2 Z_{eff}(r)}{r}$$

(dipende da una singola coordinata!)

con valori limiti

$$z_i \gg z_j \quad V(z) \approx - \frac{[z - (N-1)] e^2}{4\pi\epsilon_0 z}$$

$$z_i \ll z_j \quad V(z) \approx - \frac{z e^2}{4\pi\epsilon_0 z} + \frac{(N-1) e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$$

$z \gg N$

↓  
orbita media  
altri elettroni

Ciò permetterebbe di scrivere

$$\sum_i^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(z_i) \right\} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi = \prod_i \psi(z_i) \quad E = \sum_i E_i$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(z_i) \right] \psi(z_i) = E_i \psi(z_i)$$

In generale: si cerca di risolvere  $S$ .  
Trovando il migliore  $V(z_i)$  e le  $\psi(z_i)$   
che rendono l'energia minima e  
confrontabile con i dati sperimentali.

Altre complicazioni:

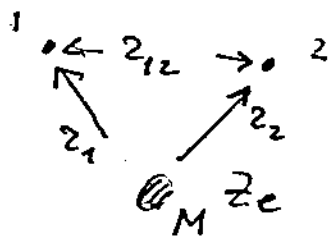
il principio di Pauli, l'equivalenza  
dinamica degli elettroni, i termini  
di correzione all'hamiltoniana di  
campo centrale.

Incominciamo dall'atomo a molti  
elettroni più semplice: l'elio.

## ELIO

Procurare la struttura fine ed iperfine, il termine di "mass polarization" ( $M=0$ ) l'eq. di S. è

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \psi(r_1, r_2) = E \psi(r_1, r_2)$$



L'equazione non cambia se scambio  $r_1$  e  $r_2$ !

Può essere  $\psi(r_2, r_1) = \pm \psi(r_1, r_2)$   
(l'interessa il quodoto)

Ovvero c'è degenerazione dovuta alla equivolenza dinamica degli elettroni; non posso distinguere gli elettroni quindi non posso attribuire univocamente  $n, l$  etc.

degenerazione di scambio

$$\psi_+(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1)$$

simmetrica:  
stati para

$$\psi_-(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$$

antisimmetrica:  
stati orto

Introduciamo lo spin elettronico: in questo caso influenza anche lo spettro a causa del Principio di Pauli. Avendo scritto l'hamiltoniana spin indipendente, si può scrivere

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(r_1, r_2) \chi(1, 2)$$

↳ spin due elettroni

Non essendo i interiori spin-dipendenti,  
possiamo avere 4 stati di spin indipendenti

simmetrica  $\chi_1(1,2) = \underset{\uparrow}{\alpha(1)} \underset{\uparrow}{\alpha(2)}$

?  $\chi_2(1,2) = \underset{\uparrow}{\alpha(1)} \underset{\downarrow}{\beta(2)}$

?  $\chi_3(1,2) = \underset{\downarrow}{\beta(1)} \underset{\uparrow}{\alpha(2)}$

simmetrica  $\chi_4(1,2) = \underset{\downarrow}{\beta(1)} \underset{\downarrow}{\beta(2)}$

$\chi_2$  e  $\chi_3$  non sono autostati di  $S^2$

$$\left[ \vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \Rightarrow S^2 \chi = S(S+1) \hbar^2 \chi \rightarrow \text{zero} \right]$$

né a simmetria definita.

Simmetrie triple e quadruple autostati  
di  $S^2$  e  $S_z$  si ottiene ..

simmetrica  $\chi_+ (1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_2(1,2) + \chi_3(1,2)]$

antisim.  $\chi_- (1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_2(1,2) - \chi_3(1,2)]$

$\chi_-$  corrisponde a  $S=0, M_s=0$  e  
chiamata singoleto ( $2S+1=1$ )

$\chi_+, \chi_1, \chi_4$  corrispondono a  $S=1,$   
 $M_s = 1, 0, -1$  : sono stati di tripletto  
( $2S+1=3$ )

Principio Pauli richiede che  $\Psi(q_1, \dots, q_N)$  deve essere antisimmetrica nelle scambie di tutte le coordinate (spaziali e di spin) dell'elettrone, deve essere

PARA  
x  
SINGOLETTO

$$\Psi(q_1, q_2) = \Psi_+(z_1, z_2) \chi_-(1, 2)$$

ORTO  
x  
TRIPLETTO

$$\Psi(q_1, q_2) = \Psi_-(z_1, z_2) \begin{cases} \chi_1(1, 2) \\ \chi_2(1, 2) \\ \chi_3(1, 2) \\ \chi_4(1, 2) \end{cases}$$

IL PRINCIPIO DI PAULI INTRODUCE L'ACCOPPIAMENTO TRA LE COORDINATE SPAZIALI E DI SPIN DELL'ELETTRONE!

Schema dei livelli (sperimentale)

Lo spettro sperimentale dell'elio consiste di due gruppi di righe quasi indipendenti (si parla di ortelio e parahelio).

Le linee di intercambiabilità tra questi due gruppi sono proibite nella approssimazione di dipolo elettrico.

$$\begin{matrix} \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow \\ L & = & L_1 + L_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} n & 2S+1 & L & \leftarrow & \text{notazione} \\ \downarrow & & & & \text{spettroscopica} \\ \text{min} & & & & \\ \text{orb} & & & & \end{matrix}$$

Il diagramma dei livelli sperimentale è →

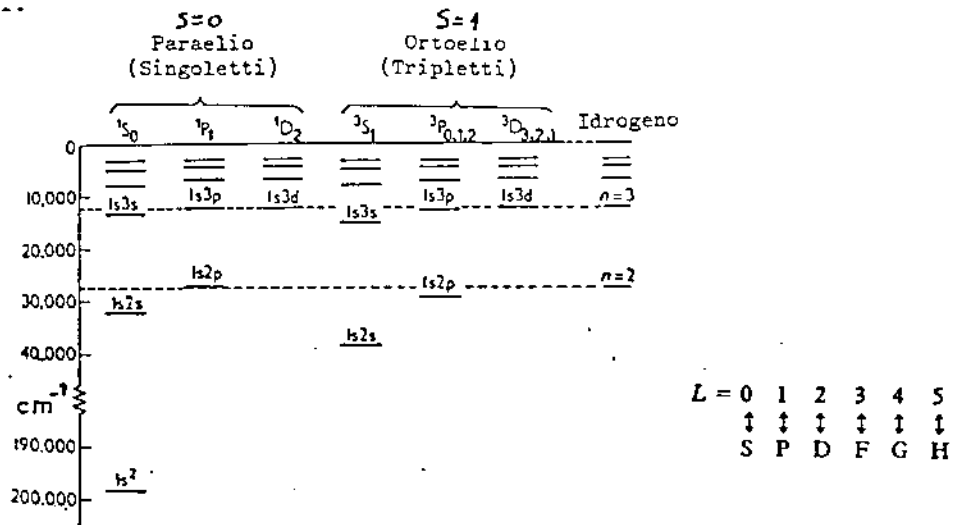


Fig. 7.4 - Diagramma dei livelli di energia per l'atomo di elio.

Il gruppo PARA comprende lo stato fondamentale (-24.6 eV). Lo stato più legato ORTO è circa 19.72 eV sopra lo stato fondamentale.

In entrambi i gruppi  $\Delta L = \pm 1$  ed  $S=0 \rightarrow S \neq 1$  proibita (Transizioni vietate)

Modello a particelle indipendenti

Un primo grossolano approccio Trosciani semplicemente il termine  $\propto \frac{e^2}{r_{12}}$  che conduce a due soluzioni idrogenoidi

p. spaziale  $\Psi^{(0)}(r_1, r_2) \approx \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2)$  
 $1 \rightarrow n_1, l_1, m_1$   
 $2 \rightarrow n_2, l_2, m_2$

con energia degenera in cui

$$E_{n_1, n_2}^{(0)} \approx E_{n_1}^{(0)} + E_{n_2}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ in u.a.}$$

$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 1$

Perché  $\psi^{(0)}(z_2, z_1)$  ha la stessa energia di  $\psi^{(0)}(z_1, z_2)$  (degenerazione di scambio) le funzioni simmetrizzate appropriate saranno

$$\psi_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_1(z_1) \psi_2(z_2) \pm \underset{\substack{\leftarrow \text{para} \\ \rightarrow \text{ortho}}}{\psi_2(z_1) \psi_1(z_2)} \right]$$

Per il momento angolare

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

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

$$M_L = -L, -L+1, \dots, +L$$

Nello stato fondamentale ( $n_1 = n_2 = 1, l_1 = l_2 = 0, m_1 = m_2 = 0$ ) la  $\psi_{-}^{(0)}$  svanisce: per Pauli non può essere che  $S=0$ !

In questa approssimazione l'energia dello stato fondamentale è

$$E_0^{(0)} = E_{n_1=1, n_2=1}^{(0)} = -Z^2 \quad \text{u.a.}$$

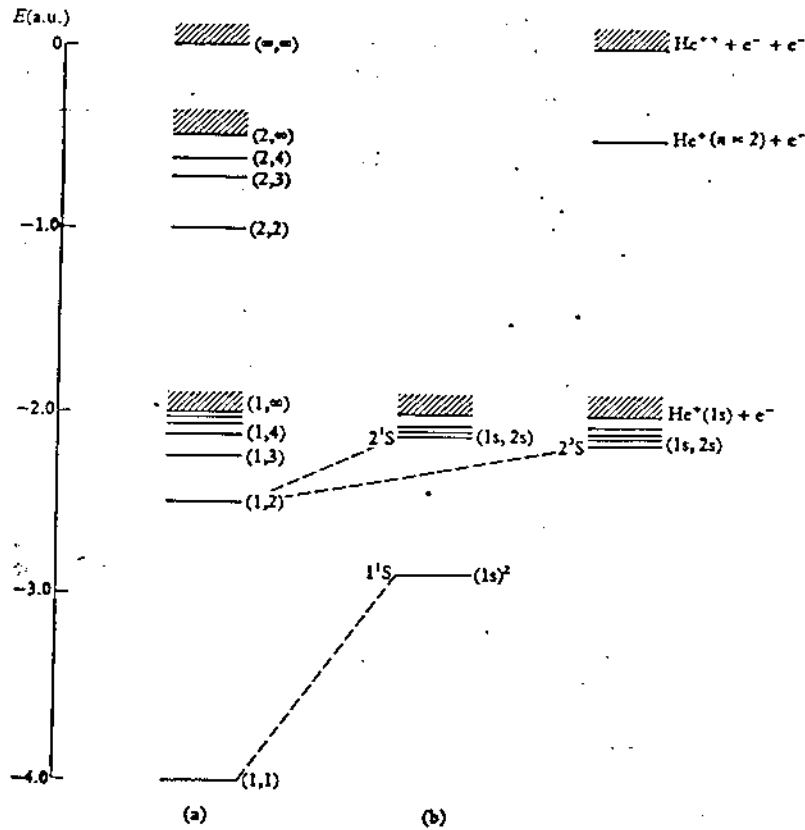
$$= -108.8 \text{ eV} \quad (E_0^{\text{sperimentale}} = -79.0 \text{ eV})$$

con un potenziale di prima ionizzazione ( $\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + e^-$ )

$$I_p^{(0)} = \frac{E_0^{(0)}}{2} = -54.4 \text{ eV}$$

$$(I_p^{\text{sper.}} = -24.6 \text{ eV})$$

Gli elettroni risultano troppo legati perché otteniamo trascorso il termine repulsivo elettrone-elettrone (per  $Z$  più grandi, perché funziona meglio perché  $\frac{1}{Z_{ij}}$  diventa piccolo)



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

Lo stato in cui un elettrone è in uno stato eccitato (sempre p. indipendenti)

$$\Psi_{\pm}^{(0)}(2_1, 2_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{matrix} \Psi_{100}(2_1) \Psi_{nlm}(2_2) \pm \Psi_{nlm}(2_1) \Psi_{100}(2_2) \end{matrix} \right\} \quad n \geq 2$$

↓  
Stati fondamentali

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

ma questi stati risultano più legati di quelli sperimentali.

Il modello è troppo generoso!

Inoltre: Transcurando  $\frac{1}{r_{12}}$  si mantiene la degenerazione di scambio

$$\Psi_-(z_1, z_2) \rightarrow 0$$

quando  $z_1 \rightarrow z_2$

Nello stato orto-Tripetto gli elettroni mantengono  $z_1 \neq z_2$ , sono in generale "più lontani"

$\Rightarrow$  bassa interazione Coulombiana e-e

$\downarrow$   
più legati

$$\Psi_+(z_1, z_2) \neq 0$$

anche per  $z_1 = z_2$

Nello stato para-singlette possono essere "più vicini"

$\Rightarrow$  alta interazione Coulombiana e-e

$\downarrow$   
meno legati

È generale: Pauli influenza lo stato elettronico come un "ferma" che dipende dall'orientamento degli spin (forza di scambio)

143

## Porticelle indipendenti perturbate

Una migliore soluzione si ottiene includendo il termine  $\frac{1}{z_{12}}$  come perturbazione,

$$H = H^{(0)} + H'$$

$$H^{(0)} = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{z}{z_1} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{z}{z_2} \quad \text{u.a.}$$

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

Per lo stato fondamentale la funzione di ordine zero è

$$\Psi_0^{(0)}(z_1, z_2) = \Psi_{1s}(z_1) \Psi_{1s}(z_2) = \frac{z^3}{\pi} e^{-z(z_1+z_2)}$$

$$E_0^{(0)} = -z^2 \quad \text{u.a.}$$

La correzione al primo ordine

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

$$= \int |\Psi_{1s}(z_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 z_{12}} |\Psi_{1s}(z_2)|^2 dz_1 dz_2$$

(integrale Coulombiano)  $e |\Psi_{1s}(z_1)|^2 \leftrightarrow e |\Psi_{1s}(z_2)|^2$

Si ottiene

$$E_0^{(1)} = +\frac{5}{8} z \quad \text{u.a.}$$

che diminuisce l'energia di legame (+).

L'energia totale per lo stato fondamentale

$$E_0 \approx E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = -z^2 + \frac{5}{8} z = -2.75 \text{ u.a.} \\ (-74.8 \text{ eV})$$

chiaramente in migliore accordo col valore sperimentale  $-79 \text{ eV}$

per la prima ionizzazione

$$I_p \approx -\frac{z^2}{2} + \frac{5}{4} z = \frac{1}{2} \text{ u.a.}$$

$$E(\text{ionizzato 1 volta}) - E_0 = -54.4 + 74.8 = (+20.4 \text{ eV})$$

rispetto ai  $24.6 \text{ eV}$  sperimentali.

Un migliore approccio per calcolare l'energia è quello variazionale.

Se  $\psi_n$  ed  $E_n$  sono tali che

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

e  $\phi$  arbitraria tale che

$$\phi = \psi_n + \delta\phi$$

$\Rightarrow$  la variazione al primo ordine del funzionale

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

svanisce, cioè  $\delta E = 0$

Cioè:

$E[\phi]$  è stazionario se  $\phi$  è una autofunzione di  $H$ , ovvero se differisce di un infinitesimo dalla funzione esatta

$E[\phi]$  fornisce un limite superiore all'energia dello stato

$$E_0 \leq E[\phi]$$

Si valuta  $E[\phi]$  usando  $\phi$  plausibili dipendenti da certi parametri variabili poi si minimizza  $E[\phi]$  variando questi parametri fino ad ottenere la migliore  $E_0$  per una data  $\phi$

Nel caso dell'elio

$$\begin{aligned} \phi(z_1, z_2) &= \frac{z e^3}{\pi} e^{-z_{\text{eff}}(z_1+z_2)} \quad \text{ua} \\ &= \psi_{1s}^{z_1}(z_1) \psi_{1s}^{z_2}(z_2) \quad \psi_{1s}^{z_1}(z) = \left(\frac{z e^3}{\pi}\right) e^{-z} \end{aligned}$$

Ciò idrogenoidi con parametro variabile la  $z_{\text{eff}}$  che tiene conto dello schermaggio

Il funzionale sarà

$$E_V[\phi] = \langle \phi | -\frac{\nabla_1^2}{2z_1} - \frac{\nabla_2^2}{2z_2} - \frac{z}{z_1} - \frac{z}{z_2} + \frac{1}{z_{12}} | \phi \rangle$$

La migliore energia si ha per

$$z_{\text{eff}} = z - \frac{5}{16}$$

$$E_V = -z^2 + \frac{5}{8}z - \frac{25}{256} = -\left(z - \frac{5}{16}\right)^2 = -284 \text{ ua} \quad (-77.5 \text{ eV})$$

ancora in migliore accordo con

$$E^{\text{es}} = -79 \text{ eV}$$

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<br>$P. indep.$<br>$E_0^{(0)}$<br>(equation [6.37]) | First order<br>perturb.<br>$E_0^{(0)} + E_0^{(1)}$<br>(equation [6.66]) | Simple variational<br>$(Z_s = Z - \frac{5}{16})$<br>(equation [6.79]) |         |
| H <sup>-</sup>   | -1   | -0.375  | -0.473  | -0.528  |
| He               | -4   | -2.750  | -2.848  | -2.904  |
| Li <sup>+</sup>  | -9   | -7.125  | -7.222  | -7.280  |
| Be <sup>2+</sup> | -16  | -13.50  | -13.60  | -13.66  |
| B <sup>3+</sup>  | -25  | -21.88  | -21.97  | -22.03  |
| C <sup>4+</sup>  | -36  | -32.25  | -32.35  | -32.41  |

- [2] The fact that  $E_0^{(1)}$  is linear in  $Z$  may readily be understood by noting that each charge distribution in [6.56] contains a total charge  $-s$  and extends over a region of space of linear dimension given approximately by  $a = a_0/Z$ . Their mutual interaction energy is therefore roughly given by  $e^2/(4\pi\epsilon_0)a = Z^2/(4\pi\epsilon_0)a_0$ , which is indeed proportional to  $Z$ .
- [3] The 'exact' results quoted in Table 6.3 are accurate values of the ground state energy  $E_0$  of the Hamiltonian [6.2], obtained by using the Rayleigh-Ritz variational method with elaborate trial functions. Only a few of the presently available significant figures are given. Since these 'exact' values of  $E_0$  must still be corrected for the motion of the nucleus, as well as relativistic and radiative corrections, they should not be confused with the experimental ground state energies  $E_0^{exp}$ .

Utilizzando migliori funzioni di prova ed introducendo le varie correzioni (massa nucleare finita, polarizzazione massa, correzioni relativistiche, correzioni radiative)

$$I_p = 148310.699 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$$

$$I_p^{exp} = 148310.82 \pm 0.15 \text{ cm}^{-1}$$

STATI ECCITATI (1s, nl)

L'energia d'ordine zero idrogenoide (obogene)

$$E_1^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \text{ u.a.}$$

Voliamo la correzione  $H^1 = \frac{1}{2r_{12}} \text{ u.a.}$

$$E_{\pm}^{(1)} = \langle \Psi_{\pm}^{(0)}(z_1, z_2) | H^1 | \Psi_{\pm}^{(0)}(z_1, z_2) \rangle$$

$$\Psi_{\pm}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \psi_{100}(z_1) \psi_{nlm}(z_2) \pm \psi_{nlm}(z_1) \psi_{100}(z_2) \right]$$

Si ottiene

$$E_{+}^{(1)} = I + K \quad \text{para-singoleto}$$

$$E_{-}^{(1)} = I - K \quad \text{orto-Tripletto}$$

positivo 
$$I = \int |\Psi_{100}(z_1)|^2 \frac{1}{z_{12}} |\Psi_{nlm}(z_2)|^2 dz_1 dz_2 \quad n \geq 2$$

l'integrale Coulombiano diretto

positivo 
$$K = \int \Psi_{100}^*(z_1) \Psi_{nlm}^*(z_2) \frac{1}{z_{12}} \Psi_{100}(z_2) \Psi_{nlm}(z_1) dz_1 dz_2$$

l'integrale di scambio

$n \geq 2$

Usando le funzioni idrogenoidi esplicite

$$E_{n\ell, \pm}^{(1)} = I_{n\ell} \pm K_{n\ell}$$

si rimuove la degenerazione in  $\ell$  ma non in  $m$ ! (dipende da  $\ell$  la connessione)

Sommando le energie

$$E_{n\ell, \pm} \approx E_{1,n}^{(0)} + E_{n\ell, \pm}^{(1)}$$

$$= -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + I_{n\ell} \pm K_{n\ell}$$

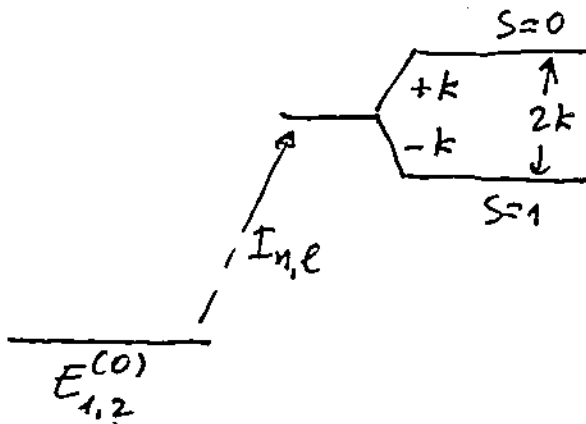
è rimasta solo la degenerazione di scambio!

Perché  $I_{ne}$  e  $k_{ne}$  sono sempre positivi

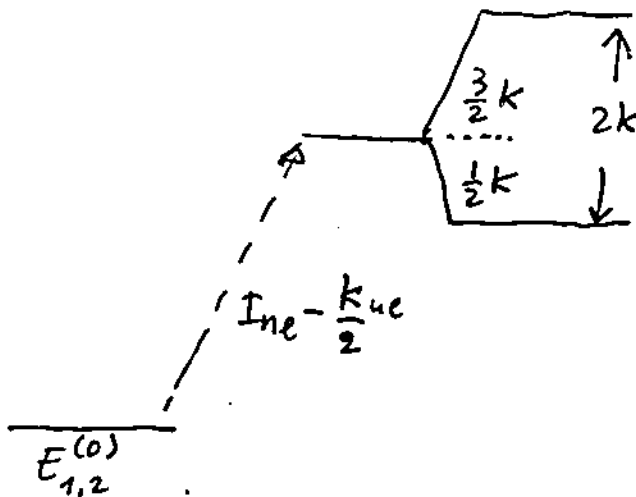
$$|E_{ne,-}| > |E_{ne,+}|$$

orto
para  
tripletto
singoletto

lo stato orto è più legato di non il para con stesso  $n$  e  $l$ !



(Brauola)



(Rigamonti)  
White

$$I_{ne} \pm k_{ne} = I_{ne} + [1 - S(S+1)] k_{ne}$$

energia

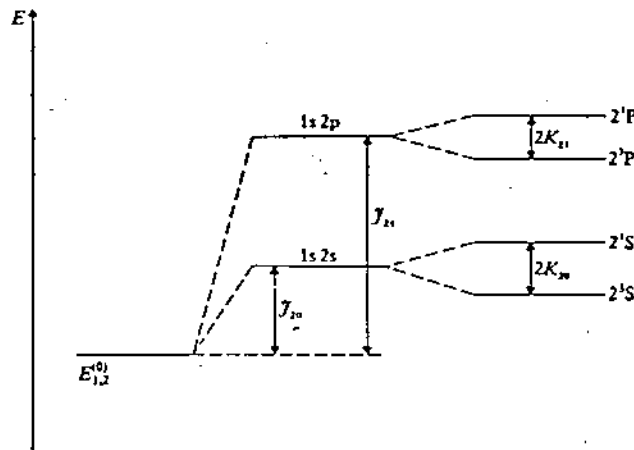
$$I_{ne} + (1 - \frac{\hat{S}^2}{\hbar^2}) k_{ne}$$

$$S = S_1 + S_2$$

hamiltoniana

Se si definisce l'integrale Coulombiano come  $I_{ne} = \frac{k_{ne}l}{2}$  si può scrivere l'hamiltoniana di scambio come interazione di Heisenberg

$$H_K = -2k_{ne} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (\text{ferromagnetismo})$$



6.8 The splitting of the unperturbed helium level for  $n = 2$  by the Coulomb integrals  $J_{11}$  and the exchange integrals  $K_{11}$ .

L'applicazione del metodo variazionale di Rayleigh-Ritz allo stato eccitato è in generale più complicato dello stato fondamentale.



Multi elettroni

L'hamiltoniana in a.o.  $\bar{c}$

$$H = \sum_i^N \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}$$

e l'eq. di S.

$$H\Psi(q_1, \dots, q_N) = E\Psi(q_1, \dots, q_N)$$

$q_i \equiv$   
spazi  
e di  $q_i$

$H$  deve essere invariante nello scambio delle  $q_i$  (p. indistinguibili)

$H$  non dipende dallo spin  $\Rightarrow$

$$\Psi(q_1, \dots, q_N) = \Psi(r_1, \dots, r_N) \chi(1, \dots, N)$$

con

$$H\Psi(r_1, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, \dots, r_N)$$

Metodo perturbativo  $\Rightarrow$  nuova hamiltoniana (campo centrale)

Si introduce il potenziale efficace (sferico)

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + S(r)$$

$\downarrow$   
nucleo

$\downarrow$   
screening a  
simmetria sferica

tole de:

$$\textcircled{1} \quad z_i \gg z_j \Rightarrow z_{ij} \sim z_i, \quad \frac{1}{z_{ij}} \sim \frac{1}{z_i}$$

 $z \rightarrow \infty$ 

$$V(z) \rightarrow -\frac{z}{z_i} + \sum_1^{N-1} \frac{1}{z_{ij}} = -\frac{z - (N-1)}{z_i}$$

$$\textcircled{2} \quad z_i \ll z_j \Rightarrow z_{ij} \sim z_j, \quad \frac{1}{z_{ij}} \sim \frac{1}{z_j}$$

 $z \rightarrow 0$ 

$$V(z) \rightarrow -\frac{z}{z_i} + \left\langle \sum_1^{N-1} \frac{1}{z_j} \right\rangle = -\frac{z}{z_i} + C$$

↑  
costante

$V(z)$  intermedio con Hartree-Fock (min)

L'hamiltoniana diventa

$$\sum_1^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{z}{z_i} \right) + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{z_{ij}} + \sum_1^N V(z_i) - \sum_1^N V(z_i)$$

$$= \sum_1^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(z_i) \right] - \sum_1^N \frac{z}{z_i} + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{z_{ij}} - \sum_1^N V(z_i)$$

$$= \sum_1^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(z_i) \right] + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{z_{ij}} - \sum_i S(z_i)$$

$$\Rightarrow H = H_c + H_1$$

comp. centrale:  
interf. int.

parte non  
sferica:  
ker. + for.

$$H_c = \sum_1^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(z_i) \right] = \sum_1^N h_i$$

$$H_1 = \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{z_{ij}} - \sum_i S(z_i)$$

$H_1$  è piccola!

153 Troviamo  $H_c$ . L'eq. di S. separabile è

$$H_c \Psi_c(z_1, \dots, z_N) = E_c \Psi_c(z_1, \dots, z_N)$$

separabile in  $N$  equazioni!

Una soluzione è

$$\Psi_c = u_{a_1}(z_1) u_{a_2}(z_2) \dots u_{a_N}(z_N)$$

con

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_z^2 + V(z) \right] u_{n,l,m_e}(z) = E_{n,l,m_e} u_{n,l,m_e}(z)$$

ancora degen.  
in  $m$   
(pot. sferico)

$V(z)$  centrale  $\Rightarrow$  a tipo idrogenoide:

$$u_{n,l,m_e}(z) = R_{n,l}(z) Y_{l,m_e}(\theta, \varphi)$$

qui sono calcolate con  
 $V(z) = -\frac{Z}{z} + S(z)$  e non con  $-\frac{Z}{2z}$ !

L'energia totale

$$E_c = \sum_i^N E_{n_i, l_i} \leftarrow \text{c'è la deg. di scambio}$$

Introduciamo le coordinate di spin (spin-orbitali)

$$u_{nlm_l m_s}(q) = u_{nlm_l}(z) \chi_{\frac{1}{2}, m_s} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

la funzione d'onda totale deve essere antisimmetrica nello scambio delle  $q$

$\Rightarrow$  componiamo antisimmetricamente le  $u_{nlm_l m_s} \equiv u_\alpha$

$\Rightarrow$  determinante di Slater

$$\Psi_c(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \dots & u_\gamma(q_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \dots & u_\gamma(q_N) \end{vmatrix}$$

(scambiando  $q_1 \leftrightarrow q_2$   $\Psi_c = -\Psi_c$ ; se due colonne o due righe uguali  $\Psi_c = 0$  PAULI!)

Nell'elio

$$\Psi_c(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{100}(z_1) \alpha(1) & u_{100}(z_1) \beta(1) \\ u_{100}(z_2) \alpha(2) & u_{100}(z_2) \beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\Rightarrow u_{100}(z_1) u_{100}(z_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)]$$

Si verifica anche

$$[H_c, \vec{L}] = 0 \quad [H_c, \vec{S}] = 0 \quad \vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

Il problema è trovare  $E_{nl}$  e  $u_{nlm_l}$ !

## Tabella periodica

L'ordine dei livelli non dipende fortemente da  $V(r)$ : fisso  $n$  cresce come  $l$  e viceversa.

La successione degli  $E_{n,l}$  è circa uguale per tutti gli atomi (cresce  $\sim$  come  $n+l$ )

Table 7.1 The ordering of the individual energy levels  $E_{n,l}$ . The energy increases from bottom to top, the brackets enclosing levels which have so nearly the same energy that their order can vary from one atom to another. Also given is the spectroscopic notation for the subshell ( $nl$ ) and the maximum number  $2(2l+1)$  of the electrons allowed in a subshell

| Quantum numbers<br>$n, l$ | Spectroscopic<br>notation for<br>subshell ( $nl$ ) | Maximum number<br>of electrons allowed<br>in the subshell<br>$= 2(2l+1)$ |
|---------------------------|--|--|
| [6,2                      | [6d  | 10   |
| 5,3                       | 5f   | 14   |
| 7,0                       | 7s   | 2  |
| 6,1                       | 6p   | 6  |
| [5,2                      | [5d  | 10   |
| 4,3                       | 4f   | 14   |
| 6,0                       | 6s   | 2  |
| 5,1                       | 5p   | 6  |
| [4,2                      | [4d  | 10   |
| 5,0                       | 5s   | 2  |
| 4,1                       | 4p   | 6  |
| [3,2                      | [3d  | 10   |
| 4,0                       | 4s   | 2  |
| 3,1                       | 3p   | 6  |
| 3,0                       | 3s   | 2  |
| 2,1                       | 2p   | 6  |
| 2,0                       | 2s   | 2  |
| 1,0                       | 1s   | 2  |

Elettroni con stesso  $n$  e  $l$  stessa subshell (elettroni equivalenti); solo stesso  $n$  stessa shell (max  $2n^2$  elettroni).

Una configurazione  $nl$  e  $l$  non dipende in  $m, m_s$

se  $N_i$  numero elettroni  $E_{n,l}$  e  
 $\sigma_i = 2(2l_i+1)$  la degenerazione del  
 livello

$$\Rightarrow D_i = \frac{\sigma_i!}{N_i! (\sigma_i - N_i)!}$$

$\bar{e}$  il numero di modi di distribuire  
 $N_i$  elettroni tra i  $\sigma_i$  stati  $E_{n,l}$

la degenerazione o peso statistico di una configurazione è

$$g = \prod_i D_i$$

Tabella periodica come costruzione (aufbau) degli atomi:

Si determinano gli orbitali permessi in ordine crescente d'energia e riempendoli di elettroni secondo Pauli (se più orbitali equivalenti).

Hand: il più alto  $S$  ha energia più bassa; dato  $S$ ,  $L$  più alto ha energia più bassa)

Nella tavola sono riportati i termini spettroscopici dello stato fondamentale nella notazione Russell-Saunders

$$2S+1 L_J$$

- ① Stessa colonna stesso  $L, S, J$
- ②  $L$  di una sub-shell diversa è zero
- ③ La configurazione elettronica det. le proprietà chimiche.  
Un atomo tende ad essere chimicamente inerte se la sub-shell è completamente occupata.



Table 7.2 Electronic configuration, term value and ionisation potential of the atoms in their ground state

| Z  | Element       | Electronic configuration <sup>1</sup>                | Term <sup>1</sup>             | Ionisation potential (eV) |
|----|---------------|--|-------------------------------|---------------------------|
| 1  | H hydrogen    | 1s   | <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> | 13.60                     |
| 2  | He helium     | 1s <sup>2</sup>                                      | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 24.59                     |
| 3  | Li lithium    | [He]2s   | <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> | 5.39                      |
| 4  | Be beryllium  | [He]2s <sup>2</sup>                                  | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 9.32                      |
| 5  | B boron       | [He]2s <sup>2</sup> 2p                               | <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> | 8.30                      |
| 6  | C carbon      | [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>                  | <sup>3</sup> P <sub>0</sub>   | 11.26                     |
| 7  | N nitrogen    | [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>                  | <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> | 14.53                     |
| 8  | O oxygen      | [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>                  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub>   | 13.62                     |
| 9  | F fluorine    | [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>                  | <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> | 17.42                     |
| 10 | Ne neon       | [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>                  | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 21.56                     |
| 11 | Na sodium     | [Ne]3s   | <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> | 5.14                      |
| 12 | Mg magnesium  | [Ne]3s <sup>2</sup>                                  | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 7.65                      |
| 13 | Al aluminium  | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p                               | <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> | 5.99                      |
| 14 | Si silicon    | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>                  | <sup>3</sup> P <sub>0</sub>   | 8.15                      |
| 15 | P phosphorus  | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>                  | <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> | 10.49                     |
| 16 | S sulphur     | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>                  | <sup>3</sup> P <sub>2</sub>   | 10.36                     |
| 17 | Cl chlorine   | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>                  | <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> | 12.97                     |
| 18 | Ar argon      | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>                  | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 15.76                     |
| 19 | K potassium   | [Ar]4s   | <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> | 4.34                      |
| 20 | Ca calcium    | [Ar]4s <sup>2</sup>                                  | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 6.11                      |
| 21 | Sc scandium   | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d                               | <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> | 6.54                      |
| 22 | Ti titanium   | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>                  | <sup>3</sup> F <sub>2</sub>   | 6.82                      |
| 23 | V vanadium    | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>                  | <sup>4</sup> F <sub>3/2</sub> | 6.74                      |
| 24 | Cr chromium   | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>                  | <sup>7</sup> S <sub>3</sub>   | 6.77                      |
| 25 | Mn manganese  | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>                  | <sup>6</sup> S <sub>5/2</sub> | 7.44                      |
| 26 | Fe iron       | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>                  | <sup>5</sup> D <sub>4</sub>   | 7.87                      |
| 27 | Co cobalt     | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>                  | <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> | 7.86                      |
| 28 | Ni nickel     | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>                  | <sup>3</sup> F <sub>4</sub>   | 7.64                      |
| 29 | Cu copper     | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>                 | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 7.73                      |
| 30 | Zn zinc       | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>                 | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 9.39                      |
| 31 | Ga gallium    | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p              | <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> | 6.00                      |
| 32 | Ge germanium  | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup> | <sup>3</sup> P <sub>0</sub>   | 7.90                      |
| 33 | As arsenic    | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup> | <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> | 9.81                      |
| 34 | Se selenium   | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup> | <sup>3</sup> P <sub>2</sub>   | 9.75                      |
| 35 | Br bromine    | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup> | <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> | 11.81                     |
| 36 | Kr krypton    | [Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 14.00                     |
| 37 | Rb rubidium   | [Kr]5s   | <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> | 4.18                      |
| 38 | Sr strontium  | [Kr]5s <sup>2</sup>                                  | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 5.70                      |
| 39 | Y yttrium     | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d                               | <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> | 6.38                      |
| 40 | Zr zirconium  | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>                  | <sup>3</sup> F <sub>2</sub>   | 6.84                      |
| 41 | Nb niobium    | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>4</sup>                  | <sup>4</sup> D <sub>1/2</sub> | 6.88                      |
| 42 | Mo molybdenum | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>                  | <sup>7</sup> S <sub>3</sub>   | 7.10                      |
| 43 | Tc technetium | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>                  | <sup>6</sup> S <sub>5/2</sub> | 7.28                      |
| 44 | Ru ruthenium  | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>7</sup>                  | <sup>3</sup> F <sub>3</sub>   | 7.37                      |
| 45 | Rh rhodium    | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>8</sup>                  | <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub> | 7.46                      |
| 46 | Pd palladium  | [Kr]4d <sup>10</sup>                                 | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 8.34                      |
| 47 | Ag silver     | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>                 | <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> | 7.58                      |
| 48 | Cd cadmium    | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>                 | <sup>1</sup> S <sub>0</sub>   | 8.99                      |
| 49 | In indium     | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p              | <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> | 5.79                      |
| 50 | Sn tin        | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup> | <sup>3</sup> P <sub>0</sub>   | 7.34                      |
| 51 | Sb antimony   | [Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>3</sup> | <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub> | 8.64                      |

Periodic table showing elements 1 through 103, including Lanthanides and Actinides.

|             |    |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    |     |     |     |     |     |     |     |    |    |
|-------------|----|----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| 1           | 2  |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    | 18  | 19  |     |     |     |     |     |    |    |
| 3           | 4  |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17 | 18 |
| 11          | 12 |    |     |     |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  |     |    |    |
| 19          | 20 | 21 | 22  | 23  | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31  | 32  | 33  | 34  | 35 | 36 |     |     |     |     |     |     |     |    |    |
| 37          | 38 | 39 | 40  | 41  | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49  | 50  | 51  | 52  | 53 | 54 |     |     |     |     |     |     |     |    |    |
| 55          | 56 | 57 | 72  | 73  | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81  | 82  | 83  | 84  | 85 | 86 |     |     |     |     |     |     |     |    |    |
| 87          | 88 | 89 | 104 | 105 |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |    |    | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 |    |    |
| Lanthanides |    | 58 | 59  | 60  | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68  | 69  | 70  | 71  |    |    |     |     |     |     |     |     |     |    |    |
| Actinides   |    | 90 | 91  | 92  | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 |    |    |     |     |     |     |     |     |     |    |    |

## Metodo di Hartree

Ignora lo spin elettronico: mancherà il termine di scambio

Per una certa configurazione

$$\phi = u_{\alpha_1}(z_1) \dots u_{\alpha_N}(z_N)$$

con  $u_{\alpha_i}$  soluzione dell'hamiltoniana di particella singola

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 z_i} + S(z_i)$$

manca il  
termine  
non  
sferico!

e  $\phi$  autostato di  $H = \sum_i H_i$ .

$S(z_i)$  simmetria sferica  $\Rightarrow$   
media su  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 z_{ij}}$

$$S(z_i) = \int \frac{e^2}{z_{ij}} \rho_j(z_j) dz_j = \sum_{j \neq i}^{N-1} \int u_{\alpha_j}(z_j) \frac{e^2}{z_{ij}} u_{\alpha_j}(z_j) dz_j$$

ovvero  $-e$  in  $z_j$  con gli altri  $-e \rho_j(z_j)$

$\uparrow$   
densità  
(matrice)

Da dunque risulta l'equazione di Hartree

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{z_i} + \sum_{j \neq i} \langle u_{\alpha_j}(z_j) | \frac{e^2}{z_{ij}} | u_{\alpha_j}(z_j) \rangle \right] u_{\alpha_i}(z_i) = E_{\alpha_i} u_{\alpha_i}(z_i) \quad i=1, 2, \dots, N$$

19) Attenzione  $\langle \phi | \sum_i H_i | \phi \rangle \neq \sum_i \epsilon_i$  perché E  
 elettrone-elettrone 2 volte!

Poiché le  $u$  compaiono anche nel  
 potenziale non si possono usare i  
 metodi tradizionali.

⇒ metodo autocostante: si  
 suppone di conoscere gli  $S(r_i)$ ; da  
 questi si ricavano le  $u_x(r)$   
 con le  $u_x(r)$  così calcolate si  
 trova un nuovo set di  $S(r_i)$  e  
 così iterativamente; l'iterazione  
 si ferma quando gli  $S(r_i)$  ottenuti  
 alla  $M$ -esima iterazione non  
 differisce (o differisce entro la  
 precisione voluta) da quella della  
 $M+1$

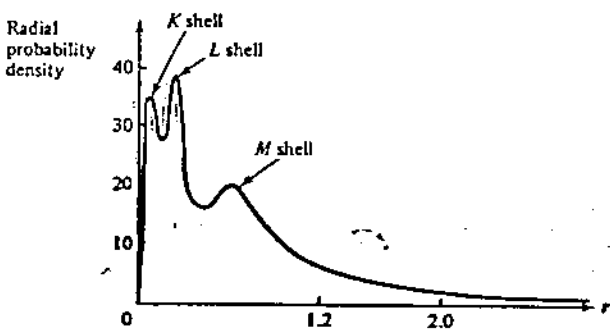


Figure 10.3 Plot of the radial distribution  $4\pi r^2 \rho(r)$  for  $\text{Cu}^+$  showing the shell structure of this atomic species.

Table 10.3  
 Energies  $E_{(nl)}^H$ , obtained from Hartree calculations compared with experimental energies for  $\text{Cu}^+$  (all energies in Rydbergs).

| Orbital | $E_{(nl)}^H$ | $E_{(nl)}(\text{exp})$ |
|---------|--------------|------------------------|
| 1s      | -658.0       | -661.6                 |
| 2s      | -78.45       | -81.0                  |
| 2p      | -69.86       | -68.9                  |
| 3s      | -8.968       | -8.9                   |
| 3p      | -6.078       | -5.7                   |
| 3d      | -1.195       | -0.4                   |

## Hartree-Fock

Essenzialmente introduce lo spin.

$$\phi = |u_{\alpha_1}(q_1) \dots u_{\alpha_N}(q_N)|$$

ovvero  $\phi$  è un determinante di Slater.  
C'è il termine di scambio!  $S(2) \neq 1$ ;  
però lo scambio lo modifica.

Il metodo HF è un metodo variazionale in cui la funzione di prova è un determinante di Slater.

$$H = H_1 + H_2$$

$$H_1 = \sum_i^N h_i = \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right)$$

$$H_2 = \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Se  $E_0$  stato fondamentale

$$\Rightarrow E_0 \leq E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

Se  $\langle u_\mu | u_\lambda \rangle = \delta_{\lambda\mu}$  normalizzati

$$E[\phi] = \langle \phi | H_1 | \phi \rangle + \langle \phi | H_2 | \phi \rangle$$

si ha

$$\langle \phi | H_1 | \phi \rangle = \sum_\lambda \langle u_\lambda(q_i) | h_i | u_\lambda(q_i) \rangle \equiv \sum_\lambda \epsilon_\lambda$$

$$\langle \phi | H_2 | \phi \rangle = \sum_{\lambda \mu} [\langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{1}{z_{ij}} | u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) \rangle - \langle u_\lambda(q_i) u_\mu(q_j) | \frac{1}{z_{ij}} | u_\mu(q_i) u_\lambda(q_j) \rangle]$$

somma sulle coppie  $\lambda \mu$

$$\equiv \sum_{\lambda \mu} (J_{\lambda \mu} - K_{\lambda \mu}) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda \mu} - K_{\lambda \mu}]$$

Termine diretto  
i in  $\lambda$  e j in  $\mu$

scambio

$$\Rightarrow E[\phi] = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} [J_{\lambda \mu} - K_{\lambda \mu}]$$

Il metodo variazionale chiede

- ① se  $\phi$  autofunzione di  $H$   
 $\Rightarrow E[\phi]$  corrisponde ad  $E_n$
- ② se  $\phi$  tale che  $E[\phi]$  stazionario  
 $\Rightarrow \phi$  è autofunzione di  $H$
- ③ se  $\phi = \psi + \delta\phi$   
 $\Rightarrow \delta E[\phi] = 0$

Le autofunzioni di  $H$  sono  
soluzioni dell'equazione variazionale

$$\delta E = 0$$

Nel nostro caso l'equazione variazionale

$$\delta E - \sum_{\lambda} E_{\lambda} \delta \langle u_{\lambda} | u_{\lambda} \rangle = 0$$

ovvero, nel sistema di equazioni integro-differenziali per gli  $N$  spin-orbitali

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{1}{2} \nabla_{z_i}^2 - \frac{z_i}{z_i} \right] u_{\lambda}(q_i) + \left[ \sum_{\mu} \int u_{\mu}^*(q_j) \frac{1}{z_{ij}} u_{\mu}(q_j) dq_j \right] \cdot \\ & \cdot u_{\lambda}(q_i) - \sum_{\mu} \left[ \int u_{\mu}^*(q_j) \frac{1}{z_{ij}} u_{\lambda}(q_j) dq_j \right] u_{\mu}(q_i) = \\ & = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i) \end{aligned}$$

che è l'equazione di Hartree-Fock!

Definendo gli operatori

diretto 
$$V_{\mu}^d(q_i) = \int u_{\mu}^*(q_j) \frac{1}{z_{ij}} u_{\mu}(q_j) dq_j$$

di scambio 
$$V_{\mu}^{ex}(q_i) u_{\lambda}(q_i) = \left[ \int u_{\mu}^*(q_j) \frac{1}{z_{ij}} u_{\lambda}(q_j) dq_j \right] \cdot u_{\mu}(q_i)$$

← scambio →

quindi

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{z_i}^2 - \frac{z_i}{z_i} + V^d(q_i) - V^{ex}(q_i) \right] u_{\lambda}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i)$$

$$V^d(q_i) = \sum_{\mu} V_{\mu}^d(q_i)$$

$$V^{ex}(q_i) = \sum_{\mu} V_{\mu}^{ex}(q_i)$$

Definendo il potenziale di Hartree-Fock come

$$V^{HF}(q_i) = -\frac{Z}{r_i} + V^d(q_i) + V^{ex}(q_i)$$

si ha la semplice forma

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V^{HF}(q_i) \right] u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i)$$

funzionalmente simile alla 5. per  $u_\lambda$ .  
In realtà non è una eq. agli autovalori  
perché

$$V(q_i) \approx f(u_\lambda)$$

Anche questo sistema di equazioni  
viene risolto iterativamente.

Si parte da  $u_\lambda^{(1)}$  (quelli di  
campo centrale)

si calcola

$$\downarrow$$

$$V^{(1)}(q)$$

$$\downarrow$$

$$u_\lambda^{(2)}$$

$$\downarrow$$

$$V^{(2)}(q)$$

$$\downarrow$$

$$V^{(n)}(q) \approx V^{(n-1)}(q)$$

questo potenziale è quello autocoisistente

164 L'hamiltoniana HF

$$h_{HF} = -\frac{1}{2} \nabla_{z_i}^2 + V^{HF}(q_i)$$

può essere interpretata come

$$h_{HF} u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i)$$

ed  $E_\lambda$  come autovalore per l'elettrone

$$E_\lambda = I_\lambda + \sum_\mu [F_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]$$

$I_\lambda = \langle u_\lambda | h | u_\lambda \rangle$   
 $F_{\lambda\mu} = \langle \dots \rangle$   
 $K_{\lambda\mu} = \langle \dots \rangle$

$$\begin{aligned} \sum_\lambda E_\lambda &= \sum_\lambda I_\lambda + \sum_\lambda \sum_\mu [F_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}] \\ &= \langle \phi | H_1 | \phi \rangle + 2 \langle \phi | H_2 | \phi \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow E[\phi] = \sum_\lambda E_\lambda - \langle \phi | H_2 | \phi \rangle$$

↓  
energia  
totale

↓  
somma  
energie individuali

da (E. 670e)  
 $E[\phi] = \langle \phi | H_1 | \phi \rangle + \langle \phi | H_2 | \phi \rangle$

quindi l'energia totale non è la somma delle energie individuali (el.-el. è contata 2 volte!)

$E_\lambda$  è circa l'energia di ionizzazione dell'elettrone in  $u_\lambda$ .

In generale un buon set di spin-orbitali (o) HF sono quelli di Slater

$$u(z) = \sum_1^N c_i \chi_i(z)$$

$$\chi_{nlm}(z) = N z^{n-1} e^{-\alpha z} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$N = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}}$$

Ad esempio per il Neon

$$\begin{aligned} u_{1s} &= z^{-1} P_{1s}(z) Y_{00}(\theta, \varphi) = \\ &= 0.937 \chi_1 + 0.048 \chi_2 + 0.00058 \chi_3 + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{2s} &= z^{-1} P_{2s}(z) Y_{00}(\theta, \varphi) = -0.2309 \chi_1 - 0.0063 \chi_2 + \\ &+ 0.186 \chi_3 + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_{2p} &= z^{-1} P_{2p}(z) Y_{10}(\theta, \varphi) = 0.218 \chi_7 + 0.533 \chi_8 + \\ &+ 0.329 \chi_9 + \dots \end{aligned}$$

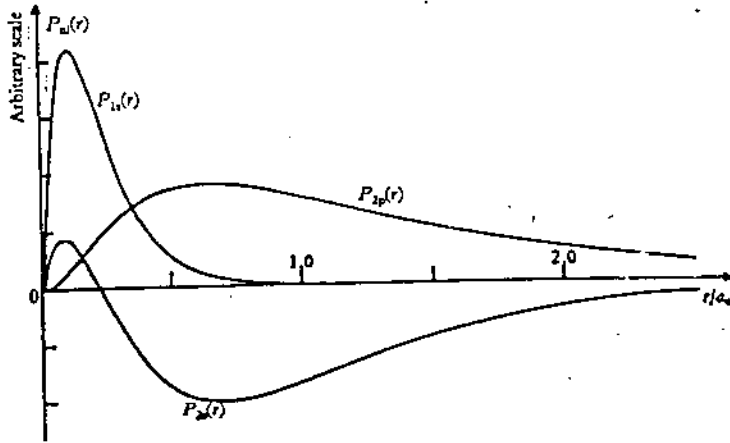
con  $-9.48 z$

$$\chi_1 = N_1 e^{-9.48 z} Y_{00}(\theta, \varphi)$$

$$\chi_2 = N_2 e^{-15.65 z} Y_{00}(\theta, \varphi)$$

$$\chi_3 = N_3 e^{-19.61 z} Y_{00}(\theta, \varphi)$$

-----

7.5 The radial functions  $P_{1s}(r)$ ,  $P_{2s}(r)$  and  $P_{2p}(r)$  for neon.

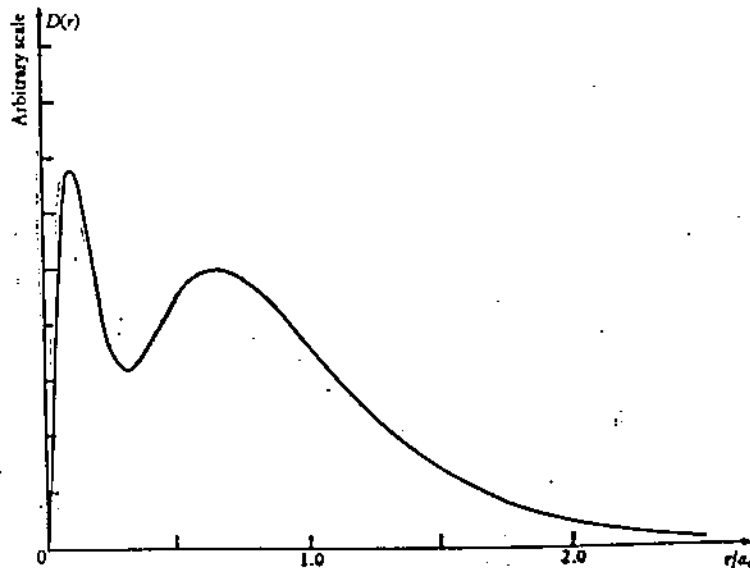
la densità radiale

$$D(r) = r^2 \int \rho(r) d\Omega$$

$$= \sum_{n\ell} g_{n\ell} |P_{n\ell}(r)|^2$$

$$= 2|P_{1s}|^2 + 2|P_{2s}|^2 + 6|P_{2p}|^2$$

$g_{n\ell}$  elettroni equivalenti nella sottoshell  $n, \ell$

7.6 The radial density function  $D(r)$  for neon.

non ha  
← nodi



## CORREZIONI AL CAMPO CENTRALE

Nell'approssimazione a campo centrale l'hamiltoniana (non relativistica) era

$$H_c = \sum_i^N h_i$$

con 
$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(z_i)$$

e 
$$V(z_i) = -\frac{Z}{z_i} + S(z_i)$$

oppure 
$$V(z) = \bar{V}^{HF}$$

ovvero il potenziale Hartree-Fock mediato (nel caso di atomi con sub-shell incomplete).

La correzione principale è data da

$$H_1 = \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{z_{ij}} - \sum_i S(z_i)$$

Se  $V(z) = \bar{V}^{HF} \Rightarrow H_1$  porta a correzioni chiamate energia di correlazione

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{otta}} - E_{\text{HF}}$$

↓  
non relativistica

Consideriamo anche la correzione spin-orbita

$$H_2 = \sum_i \xi(z_i) L_i \cdot S_i$$

↓  
solo subshell incomplete

$$\vec{L}_i = \vec{r}_i \times \vec{p}_i$$

$$\xi(z_i) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{z_i} \frac{dV(z_i)}{dz_i}$$

L'hamiltoniana totale è

$$H = H_0 + H_1 + H_2$$

In questo caso  $J$  buon numero quantico

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i^N \vec{J}_i$$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

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

Usiamo la Teoria perturbativa per calcolare gli effetti di  $H_1$  e  $H_2$  nelle due situazioni estreme

$$\textcircled{1} \quad |H_1| \gg |H_2|$$

frequente per piccoli e medi  $Z$ :  
è chiamato accoppiamento  $L-S$  o  
Russell-Saunders.

$$\textcircled{2} \quad |H_2| \gg |H_1|$$

solo grandi  $Z$ : è detto  
accoppiamento  $J-J$ .

I casi intermedi sono molto complicati.

## L-S coupling

Si trovano  $H_0$  e si cercano autovetori ed autofunzioni approssimate di

$$H = H_0 + H_1$$

$H_1$  rimuove in parte la degenerazione in  $m_L$  ed  $m_S$ .

Bisogna diagonalizzare  $H_1$  nella rappresentazione degli stati (degenerati) di  $H_0$

Perché  $H$  non contiene lo spin-orbita

$$\Rightarrow [H, L] = [H, J] = [H, S] = 0$$

$\Rightarrow$  gli autovetori di  $H$  possono essere caratterizzati da  $\vec{L}$  ed  $\vec{S}$  (da qui L-S coupling)

$\Rightarrow$  saranno  $(2L+1)(2S+1)$  volte degeneri in  $M_L$  ed  $M_S$

La funzione d'onda corrispondente ad un termine (definito da LS) non

$$|\gamma L S M_L M_S\rangle$$

↓  
configurazione  
di  $H_0$  solo

471  
Determiniamo i possibili valori di  $L$  ed  $S$  (termini) corrispondenti ad una data configurazione elettronica.

Bisogna combinare i momenti angolari e di spin escludendo i risultati vietati da Pauli!

① Sub-shell piena

Contiene  $2(2l+1)$  elettroni equivalenti (stesso  $n$  ed  $l$ ).

C'è solo un termine possibile

1S

perciò

$$M_L = \sum_i m_{l_i} = 0$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i} = 0$$

$$\Rightarrow L = S = 0$$

② Differenti sub-shell incomplete (elettroni non equivalenti)

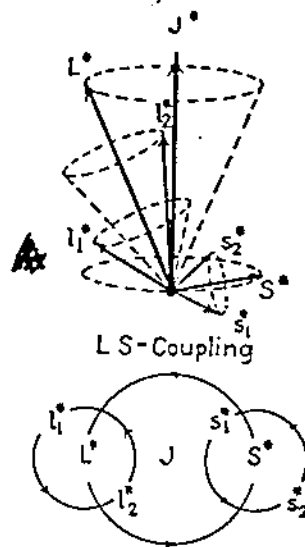
Perché  $L = S = 0$  per le sub-shell complete: si può tener conto solo degli elettroni (elettroni ottici) fuori le sub-shell piene per determinare i possibili valori di  $L$  ed  $S$ .

Le non equivalenti  $\Rightarrow$  Pauli sempre soddisfatto!

Nel caso di due elettroni ottici

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

$$S = |s_1 - s_2|, |s_1 - s_2| + 1, \dots, s_1 + s_2$$



esempio: configurazione  $np\ n'p$

$$l_1 = l_2 = 1, \quad s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$$

$$L = 0, 1, 2 \quad S = 0, 1$$

I termini possibili sono

$$^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$$

— configurazione  $np\ n'd$

$$l_1 = 1, \quad l_2 = 2 \quad s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$$

$$L = 1, 2, 3 \quad S = 0, 1 \Rightarrow ^1P, ^1D, ^1F, ^3P, ^3D, ^3F$$

③ stema sub-shell incompleta (elettroni equivalenti)

Qui Pauli non è automaticamente soddisfatto.

Vediamo la configurazione  $np^2$ . La degenerazione è  $g=15$  e gli stati possibili sono, in totale

Table 7.6 Possible quantum numbers for the configuration  $np^2$

| Number | $m_{l_1}$ | $m_{l_2}$ | $m_{l_1}$ | $m_{l_2}$ | $M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$ | $M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$ |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------------|---------------------------|
| 1      | 1         | 1         | 1         | 1         | 2                         | 0                         |
| 2      | 1         | 1         | 1         | 0         | 1                         | 0                         |
| 3      | 1         | 1         | 1         | 0         | 0                         | 0                         |
| 4      | 1         | 1         | 1         | -1        | -1                        | 0                         |
| 5      | 1         | 1         | 1         | -1        | -2                        | 0                         |
| 6      | 1         | 1         | 1         | 0         | 1                         | 1                         |
| 7      | 1         | 1         | 1         | 0         | 1                         | -1                        |
| 8      | 1         | 1         | 1         | -1        | -1                        | 1                         |
| 9      | 1         | 1         | 1         | -1        | -1                        | -1                        |
| 10     | 1         | 1         | 0         | 1         | 1                         | 0                         |
| 11     | 1         | 1         | 0         | 0         | 0                         | 0                         |
| 12     | 1         | 1         | 0         | -1        | -1                        | 0                         |
| 13     | 1         | 1         | 0         | -1        | -2                        | 0                         |
| 14     | 1         | 1         | 0         | 0         | 0                         | -1                        |
| 15     | 1         | 1         | 0         | 0         | 0                         | 1                         |

Esclusi i Pauli  
Termini tipo  
 $M_L = M_{L_2} = 1$   
 $M_{S_1} = M_{S_2} = \frac{1}{2}$

← stato di  
 $M_L = 0, M_S = -\frac{1}{2}$   
 $M_L = 1, M_S = \frac{1}{2}$   
(indistinguibilità  
 $\Rightarrow$  1 stato)

Manca  $M_L = 2, M_S = 1 \Rightarrow$  non c'è  $^3D$   
 $L=2, S=1$

c'è  $M_L = 2, M_S = 0 \Rightarrow$  c'è  $L=2$   
 $M_L = -2, M_S = 0$   
perché  $^3D$  no  $\Rightarrow$   $^1D$

c'è  $M_L = \pm 1, 0 \quad M_S = \pm 1, 0$

$\Rightarrow$   $^3P$

c'è  $M_L = 0, M_S = 0 \Rightarrow$   $^1S$

Quindi  $np^2 \rightarrow$   $^1S, ^1D, ^3P$



Il termine  $2S+1 L$  si divide in un certo numero di componenti di struttura fine

$$2S+1 L_J$$

Ogni termine di struttura fine è

$$2S+1$$

volte degenerato in  $M_J = -J, -J+1, \dots, +J$

I possibili valori di  $J$  dati  $L$  e  $S$  sono

$$|L-S|, |L-S|+1, \dots, L+S$$

ovvero  $2S+1$  se  $L \geq S$

$2L+1$  se  $L < S$

(la molteplicità è indicata sempre da  $2S+1$ )

due elettroni  
ottici non  
equivaleenti

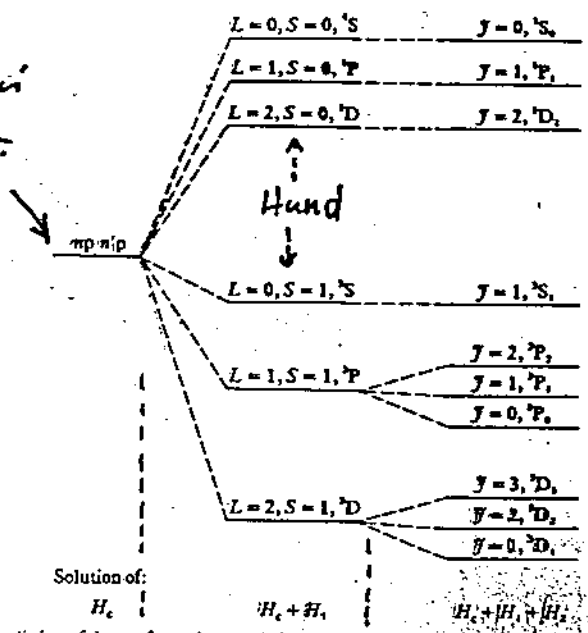
$$s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2}$$

$$l_1 = 1, l_2 = 1$$

$$S = 0, 1$$

$$L = 0, 1, 2$$

$$J = 0, 1, 2, 3$$

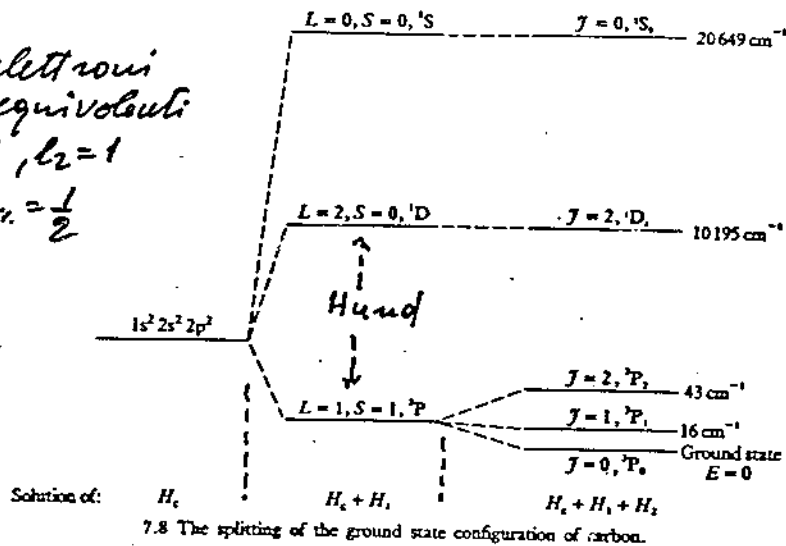


singoletti;

tripletti;

7.7 The splitting of the configuration  $np n'p$  by the electrostatic perturbation  $H_1$  and the spin-orbit perturbation  $H_2$ .

due elettroni  
ottici, equivalenti  
 $l_1 = 1, l_2 = 1$   
 $S_1 = S_2 = \frac{1}{2}$



lo shift di energia associato ad  $H_2 \bar{e}$

$$\langle \chi L S M_L M_S | H_2 | \chi L S M_L' M_S' \rangle = \bar{A} \langle \chi L S M_L M_S | \vec{L} \cdot \vec{S} | \chi \rangle$$

de si diagonalizza in  $J$

$$\langle \chi L S J M_J | H_2 | \chi L S J M_J \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \bar{A} \langle \chi L S J M_J | J^2 - L^2 - S^2 | \chi L S J M_J \rangle$$

$$= \frac{1}{2} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad A = \bar{A} \hbar^2$$

ovvero

$$L S \rightarrow \begin{array}{l} 2S+1 \quad (\text{se } L \geq S) \\ 2L+1 \quad (\text{se } L < S) \end{array}$$

la differenza in energia tra multipletti  
adiacenti:

$$E(J) - E(J-1) = A J \quad \text{Intervallo di LANDÉ'}$$

Se  $A > 0$

$\Rightarrow$  più basso  $J$   <sup>$\leftarrow L-S!$</sup>  energia più bassa  
(multipletti normali)

Se  $A < 0$

$\Rightarrow$  più alto  $J$   <sup>$L+S$</sup>  energia più bassa  
(multipletti invertiti)

Regole di selezione di dipolo  
(due elettroni)

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

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

$$\text{no } J=0 \rightarrow J'=0$$

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

$$\text{no } L=0 \rightarrow L'=0$$

$$\Delta S = 0$$

Se cambia solo un  $f$ -elettrone

$\Rightarrow \Delta L_J = \pm 1$  come nel caso 1 elettrone.

### Metalli alcalini

Single elettrone in  $L=0$  (oh. s).

Il core ha simmetria sferica

$$\Rightarrow V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

più attrattivo che  $V(r) \xrightarrow{r \text{ punto } \text{no}} \left\langle -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\rangle$   
dell'isolamento  
89

Secco struttura fine lo spettro (Termini) è descritto su

$$E_{eff}(l) = -R \frac{1}{(n - \mu_{ne})^2}$$

dip. rimosso

$$\mu_{ne} \propto \alpha(l)$$

L'enrichimento  $n_0 s \rightarrow n p$

$$\nu = R \left[ \left( \frac{1}{n_{n_0}^*} \right)^2 - \left( \frac{1}{n_{np}^*} \right)^2 \right] \quad \begin{matrix} \mu \rightarrow 0 \\ l \rightarrow \infty \end{matrix}$$

$$n^* = n - \alpha(l)$$

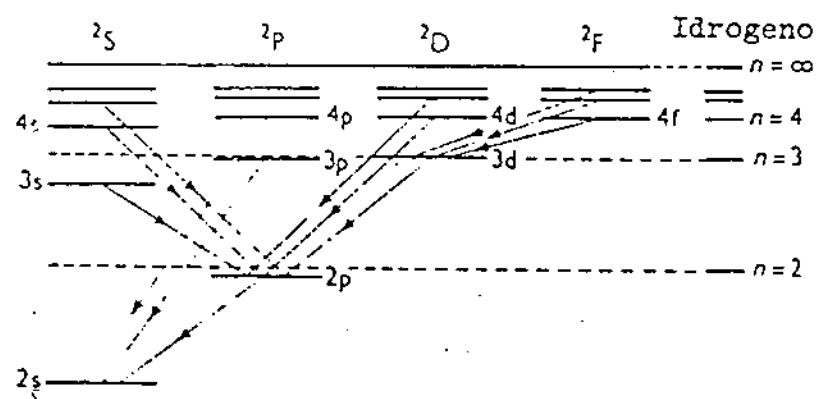


Fig. 7.1 - Diagramma dei livelli d'energia per l'atomo di litio a confronto con l'analogo diagramma per l'atomo di idrogeno.

enrichimento  $Na, K, Rb, Cs, Fr$

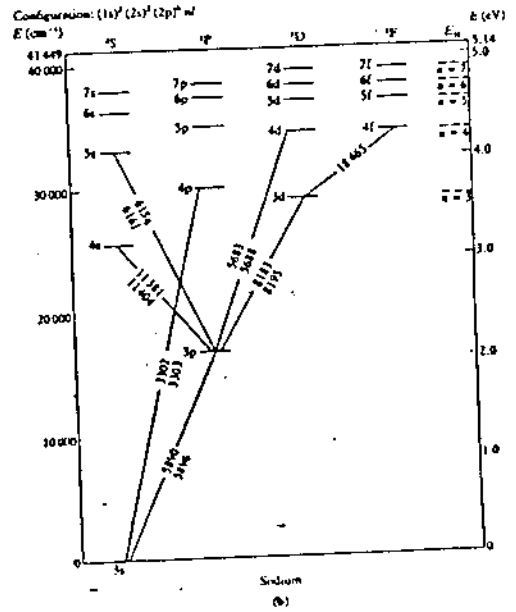
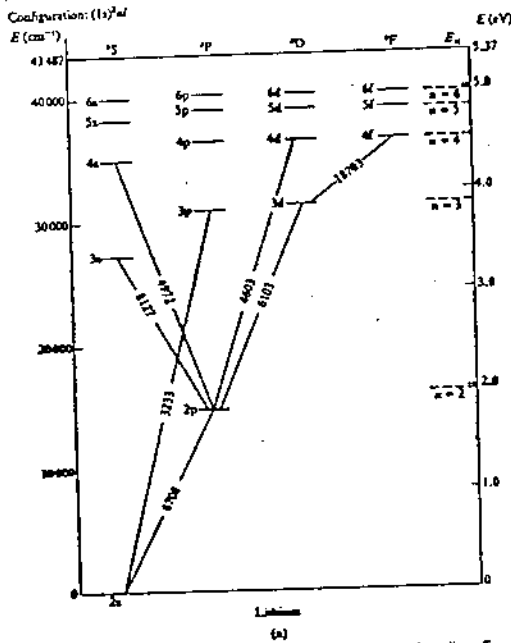


Fig. 8.1 Grating diagram of energy levels and transitions in (a) Lithium and (b) sodium. Energies are shown relative to the ground state, with the horizontal line at the top of each diagram showing the ionization potential of the ground state. The column headed  $E_H$  shows the corresponding quantum of the levels of atomic hydrogen.

Fig. 8.1(Cont.)

le regole di selezione diventano

$$\Delta l = \pm 1$$

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

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

$$\text{no } J=0 \rightarrow J=0$$

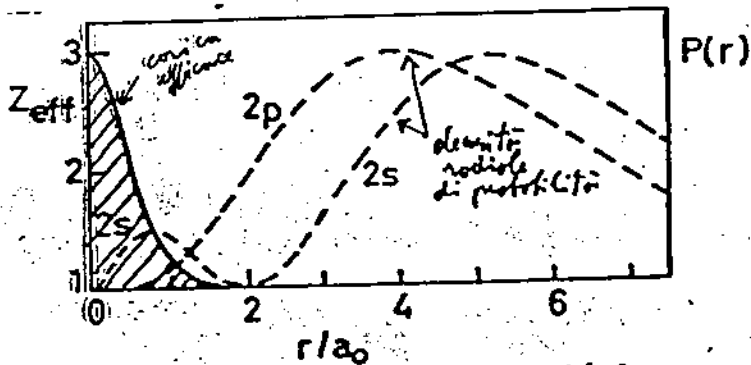


Fig. 7.2 - Carica nucleare efficace per l'elettrone ottico nell'atomo di litio (linea intera) e densità radiale di probabilità di presenza per un elettrone descritto da funzioni d'onda di tipo 2s e 2p per l'atomo di idrogeno (linea tratteggiata).

Table 8.1 Parameters of the energy levels of the alkalis  
(a) quantum defects  $\alpha(l)$

| Atom | $l =$ | 0    | 1    | 2    | 3    |
|------|-------|------|------|------|------|
| Li   |       | 0.40 | 0.04 | 0.00 | 0.00 |
| Na   |       | 1.35 | 0.85 | 0.01 | 0.00 |
| K    |       | 2.19 | 1.71 | 0.25 | 0.00 |
| Rb   |       | 3.13 | 2.66 | 1.34 | 0.01 |
| Cs   |       | 4.06 | 3.59 | 2.46 | 0.02 |

(b) Effective principal quantum numbers  $n^*$  for the  $(n_0s)$  and  $(n_0p)$  levels

| Level             | Li( $n_0 = 2$ ) | Na( $n_0 = 3$ ) | K( $n_0 = 4$ ) | Rb( $n_0 = 5$ ) | Cs( $n_0 = 6$ ) |
|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| $(n_0s)^2S_{1/2}$ | 1.588           | 1.626           | 1.771          | 1.805           | 1.869           |
| $(n_0p)^2P_{1/2}$ | 1.966           | 2.116           | 2.232          | 2.280           | 2.392           |
| $(n_0p)^2P_{3/2}$ | 1.966           | 2.117           | 2.235          | 2.293           | 2.362           |

(c) Ionisation potentials of the alkalis

|                  | Li   | Na   | K    | Rb   | Cs   |
|------------------|------|------|------|------|------|
| $I_p(\text{eV})$ | 5.39 | 5.14 | 4.34 | 4.18 | 3.89 |

L'interazione spin-orbita divide i livelli con un dato  $l$  (tranne  $l=0$ )

$$J = l \pm \frac{1}{2}$$

$$d_{ne} = \hbar^2 \xi$$

$$\Delta E = \frac{\lambda_{ne}}{2} \left[ j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]$$

Il valore H-F dice  $d_{ne} > 0$

$$\Rightarrow E(J = \frac{3}{2}) > E(I = \frac{1}{2})$$

A parità di  $l$  diminuisce al crescere di  $n$ ; dato  $n$  diminuisce al crescere di  $l$ .

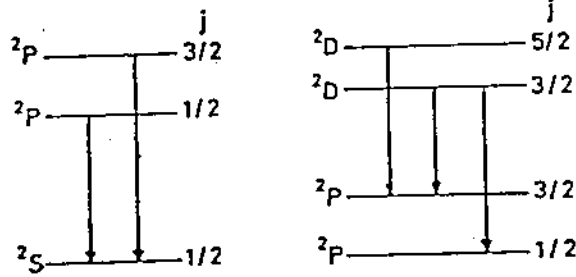


Fig. 7.3 - Illustrazione della regola di selezione per transizioni di dipolo elettrico tra stati di struttura fine negli alcalini e giustificazione dei doppietti composti.

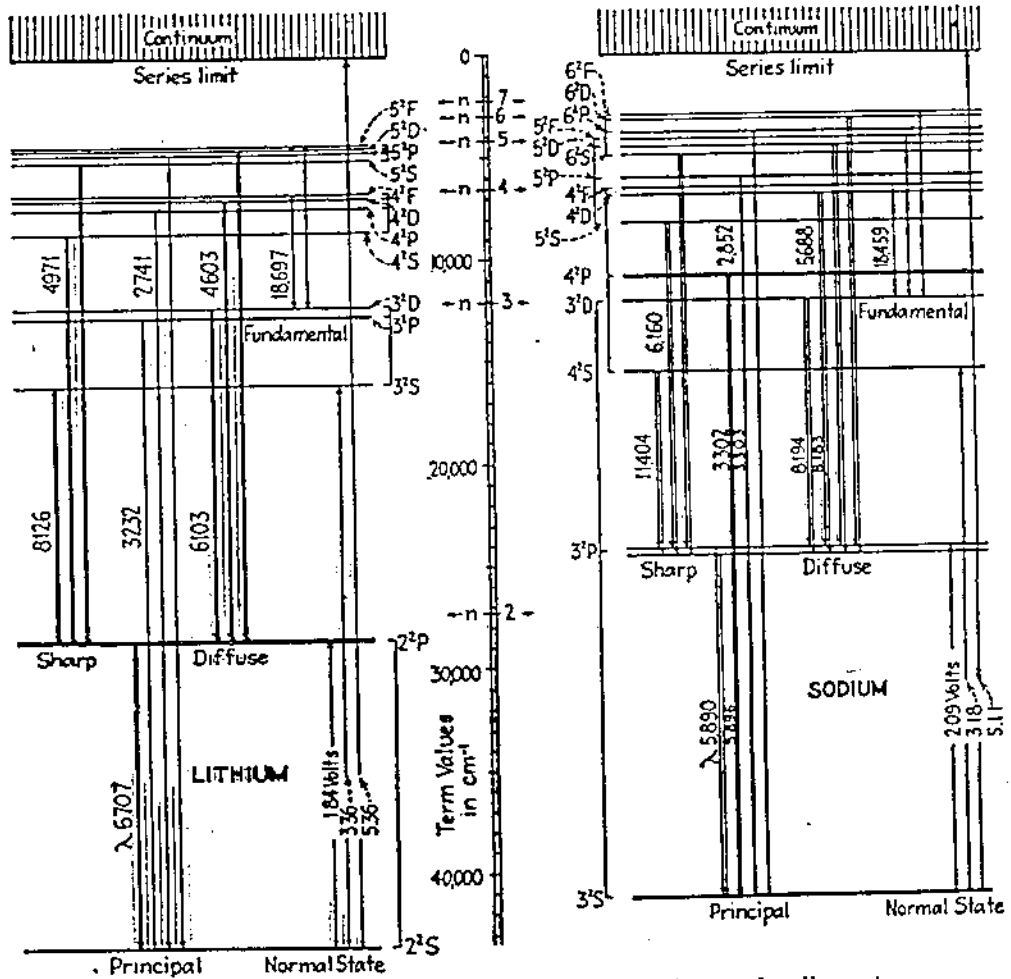


FIG. 5.1.—Energy level diagrams of neutral lithium and sodium atoms.

22X30



91



La struttura fine è in generale composta da tre termini

① Interazione spin-spin

$$2k \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = 2k \left( S(S+1) - \frac{6}{4} \right) / 2 \quad \text{scambio}$$

(L<sub>12</sub>)

② Interazione orbita-orbita

$$b_{12} \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 = b_{12} [L(L+1) - l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)] / 2$$

(se uno dei due orbitoli  
ha  $l=0$  è nulla)

③ Spin-orbita

$$\xi \vec{L} \cdot \vec{S} = \xi [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] / 2$$

$\downarrow$   
 $a = \xi^2 \langle \xi \rangle$

④ spin-orbita

$$\sim \vec{L}_2 \cdot \vec{S}_1 \quad (\text{in genere inclusa in } \textcircled{3})$$

Il termine ④  $\sim$  ③ ; ② + ③ utilizza ancora a Landé.

$I \pm K$

$(I - \frac{K}{2}) \pm K$

elettroni non equivalenti:  
 $l_1=1, l_2=2$   
 $s_1=\frac{1}{2}, s_2=\frac{1}{2}$

$L=1, 2, 3$   
 $S=0, 1$

$^1P, ^1D, ^1F$   
 $^3P, ^3D, ^3F$

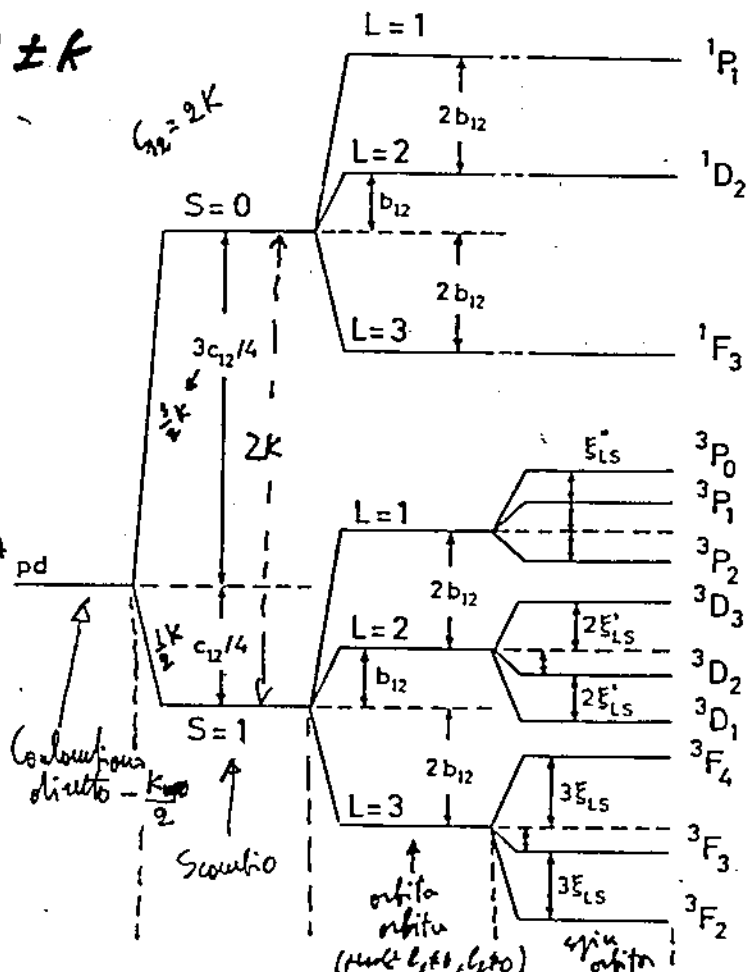


Fig. 7.9 - Diagramma dei livelli di energia e classificazione degli stati per un atomo con un elettrone p e uno d al di fuori di sottoshell complete, secondo il modello vettoriale e nello schema LS.

*Empiricamente:*  
 multipletti:  
 numerosi quando  
 la sub-shell  
 è mezza di  
 mezza piena  
invertiti  
 quando è  
 più di mezza  
 piena  
 e mezza piena  
 non c'è  
 splitting.  
 (Lavora solo  
 con spin-orbita:  
 Il multipletto  
 può essere  
 invertito  
 dall'orbita  
 perturbazione  
 spin-orbita  
 orbita.)

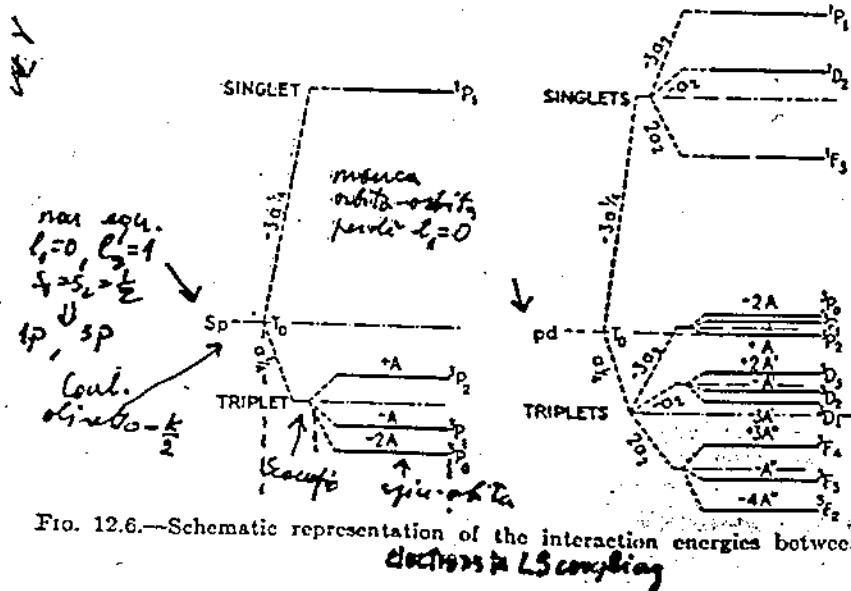


FIG. 12.6.—Schematic representation of the interaction energies between two valence electrons in LS coupling

## Zeeman e Paschen-Back in L-S

La  $2J+1$  degenerazione di  $M_J$  è rimossa dal campo magnetico.

$$H_i = \frac{M_s}{\hbar} \vec{B} \cdot (\vec{L}_i + 2\vec{S}_i)$$

$$H' = 2H_i = \frac{M_s}{\hbar} \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S})$$

ovvero stessa forma del  
oro idrogenoide

$$L = \sum_i L_i$$

$$S = \sum_i S_i$$

$$(1) \quad H' \gg \frac{\bar{A}}{\hbar^2} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$(2) \quad H' \approx \frac{\bar{A}}{\hbar^2} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$(3) \quad H' < \frac{\bar{A}}{\hbar^2} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Coro (1): campo  
ultra forte: lo  
spin-orbita è  
completamente trascurato

$$\Delta E = \mu_B (M_L + 2M_S) B_z$$

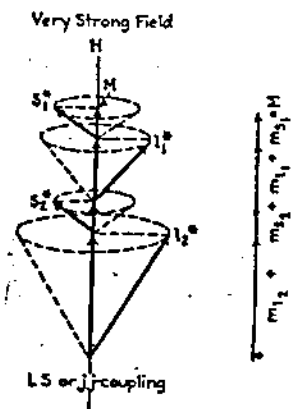


Fig. 13.12.—Classical vector model for either LS- or J-coupling in a very strong field (complete Paschen-Back effect).

Caso (2): Paschen-Back

La spin-orbita è una perturbazione sui livelli del caso (1)

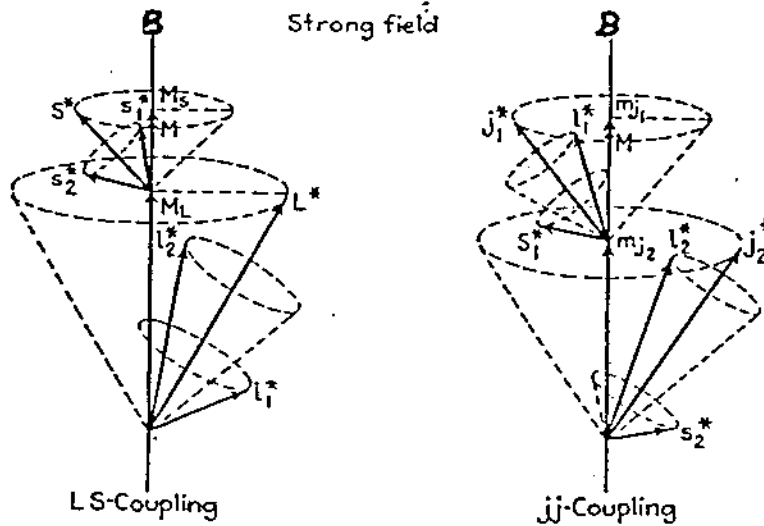


FIG. 13.7.—Classical vector model for LS- and jj-coupling schemes in a strong magnetic field (the Paschen-Back effect).

$$\langle \chi L S M_L M_S | \frac{\bar{A}}{2} \vec{L} \cdot \vec{S} | \chi L S M_L M_S \rangle = \frac{\bar{A}}{2} M_L M_S$$

$$\Delta E = M_L (M_L + 2M_S) B_2 + \frac{\bar{A}}{2} M_L M_S$$

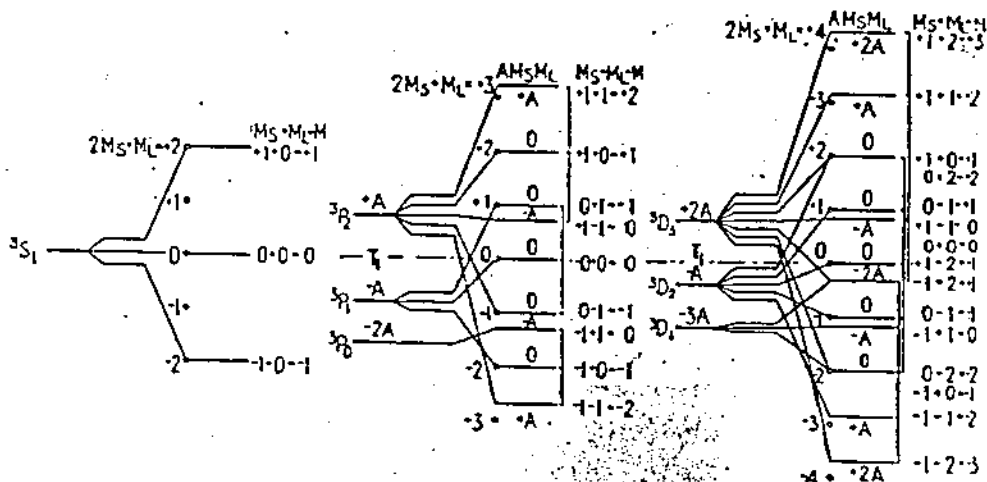


FIG. 13.8.—Strong-field energy levels for 3S, 3P, and 3D terms (Paschen-Back effect, LS-coupling).

Caso (3): Zeeman.

Il termine con il campo magnetico è la perturbazione

$$\Delta E = \frac{\mu_B}{\hbar} \langle \gamma L S J M_J | L_z + 2S_z | \gamma L S J M_J \rangle B_z$$

$$= g_J \mu_B B_z M_J$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

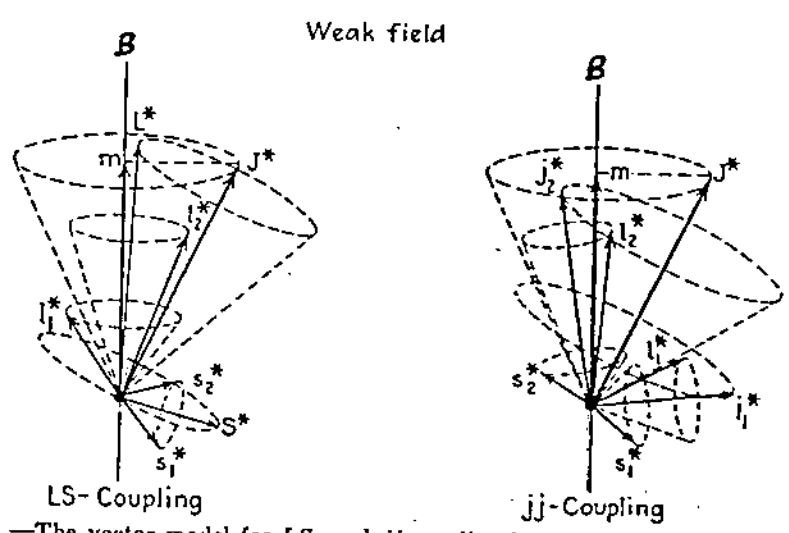


FIG. 13.1.—The vector model for LS- and jj-coupling in a weak magnetic field (Zeeman effect).

le regole di selezione sono le stesse che per gli idrogenoidi con  $\Delta S=0$ !

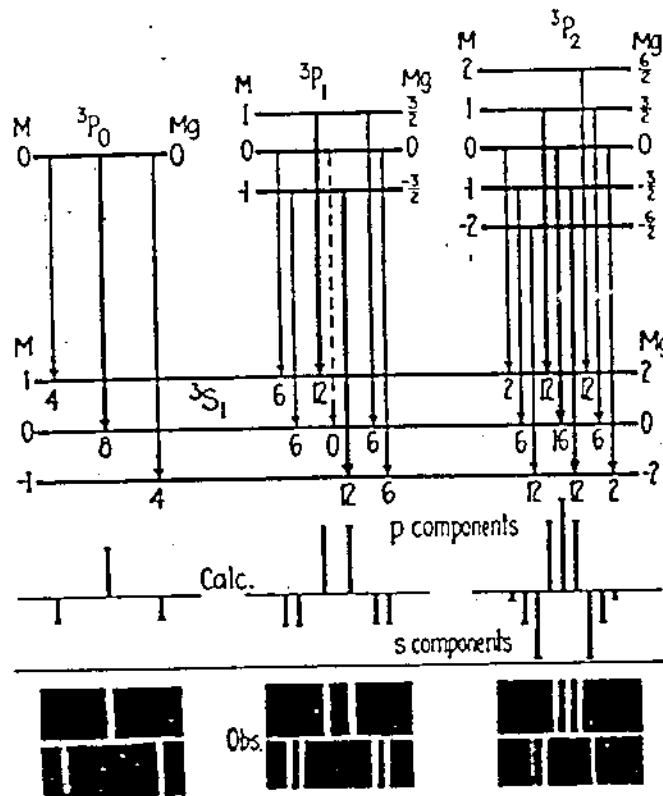


FIG. 13.4.—Calculated and observed Zeeman patterns of a principal-series triplet,  $^3S_1 - ^3P_{0,1,2}$ .

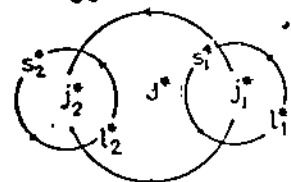
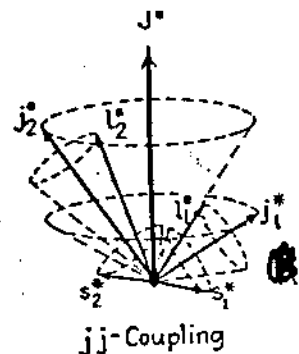
## J-J coupling

$\bar{e}$  il caso  $|H_2| \gg |H_1|$ :  
 spin-orbita più importante  
 delle correzioni elettrostatiche:  
 piccoli  $Z$

Si trascura  $H_1$

$$\Rightarrow H = H_c + H_e$$

$$= \sum_i \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) + \xi(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \right]$$



$\Rightarrow$  ogni  $E_{n,l_i}$  è separato in  
 due componenti (lto)  $E_{n,j}$   $j=l \pm \frac{1}{2}$

Gli spin orbitali sono  $u_{nljm_j}$   
 ed  $m_j = -j, \dots, +j$

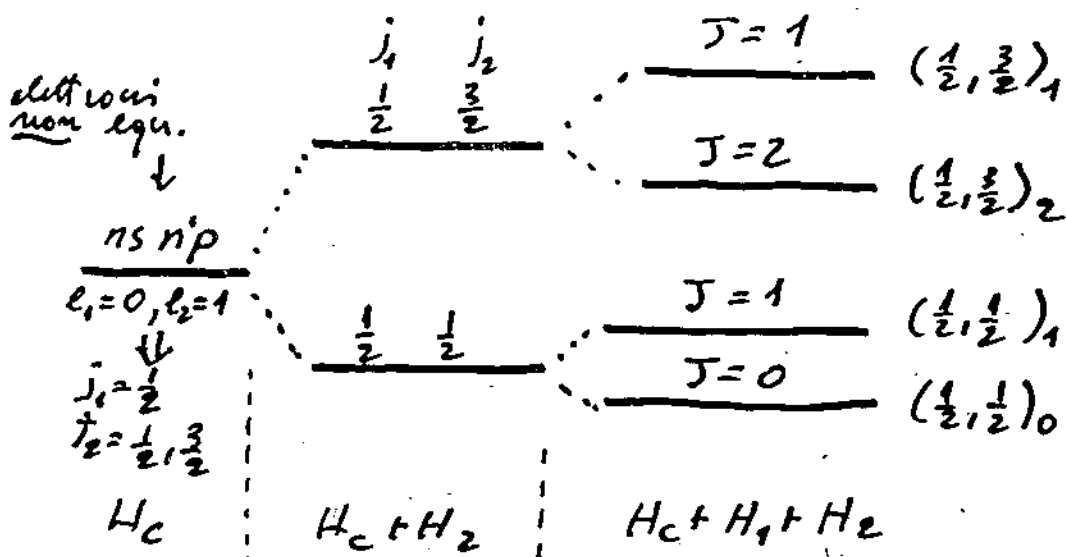
$$E = \sum_1^N E_{n,l,j_i}$$

Nel secondo passo si introducono i termini elettrostatici  $H_1$ .

$\Rightarrow$  ogni livello  $n_i l_i j_i$  si divide in livelli caratterizzati da  $J$  dati da

$$|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2$$

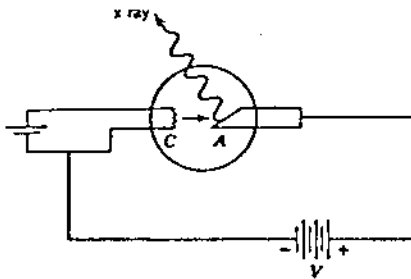
e selezionando quelli permessi da Pauli. Ogni  $J$  ottenuto è  $2J+1$  degenerato in  $M_J$ .



Molti atomi non sono descritti accuratamente ne da  $l-s$  ne da  $J-j$ :  
 debbono usarsi accoppiamenti intermedi

# Spettri X

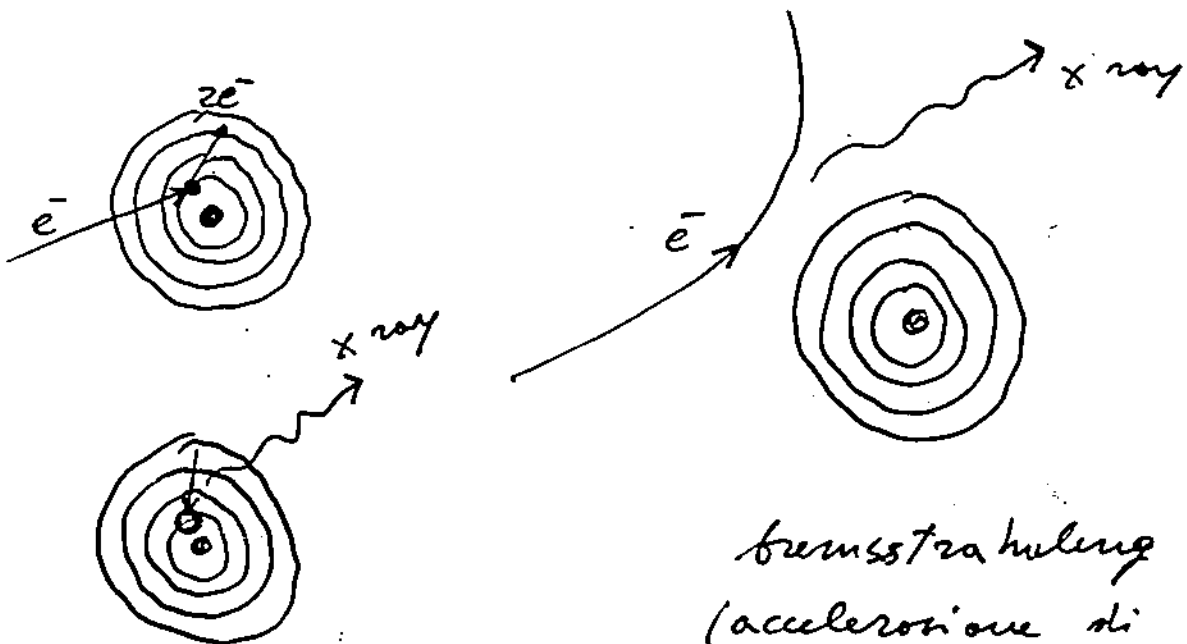
## Storicamente tubo X



energia cinetica degli e  $\sim 10^4$  eV

Figure 2-9 An x-ray tube. Electrons are emitted thermally from the heated cathode C and are accelerated toward the anode target A by the applied potential V. X rays are emitted from the target when electrons are stopped by striking it.

## Gli elettroni all'interno del target



decadimento  
(ecc. e decadimento  
di un elettrone  
interno al core)

bremsstrahlung  
(accelerazione di  
scattering da parte  
di un atomo del  
Target)

# Spettro X tipico.

parte continua: è dovuta al processo di bremsstrahlung. Dipende principalmente dall'energia del fascio di elettroni accelerati

parte discreta dello spettro: ~~prodotto~~ da decadimento. Il set di righe è tipico del materiale del Target.

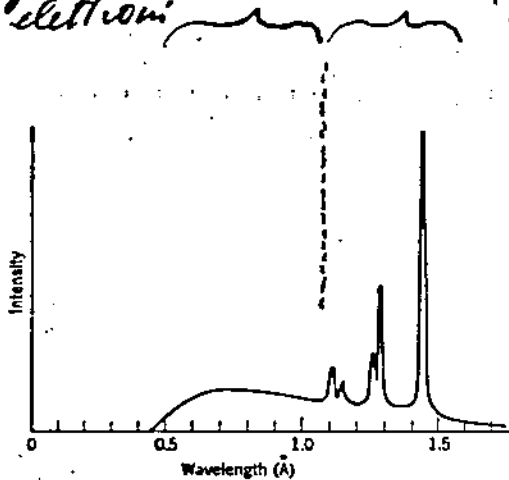


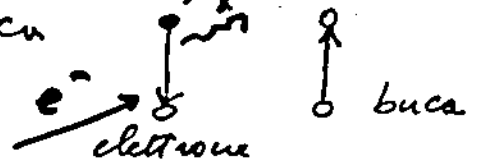
Figure 8-16 A typical x-ray spectrum. The lines are characteristic of the atoms of the x-ray tube anode (tungsten for the case illustrated). The continuum arises from bremsstrahlung by electrons accelerated in scattering from the nuclei of these atoms.

22X30



① I livelli X sono in genere rappresentati su scala logaritmica

② Gli schemi dei livelli X danno l'energia dell'atomo con l'elettrone  $n_j$  mancante: livelli energetici buca (energia positiva)



③  $E_{n_j}$  dei livelli X segue l'ordine Hartree (elettroni K, L, M etc)

