

# Atomo di He

He:  $1s^2$

Ricordare:  $1s$  NON indica autof. dell'atomo di H, ma:  
 $s$ : stato a simmetria sferica ( $Y_{00} = \text{cost.}$ );  
 $n = 1$ : una funzione radiale senza nodi

Vedere figura SPETTRO di He:

	↑	E (Ry)
$\text{He}^{++} + 2e^-$		0

*possibili stati  
del continuo*

$\text{He}^+ + 1 e^-$		-4
-----------------------	--	----

*stati eccitati discreti  
dell'atomo neutro*

$\text{He}^0$ ( <i>stato fondamentale dell'atomo neutro</i> )		-5.8
--	--	------

# Hamiltoniana di He: costanti del moto,

rappresentazione disaccoppiata per lo spin

$$H = h(1) + h(2) + U(1, 2) = \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{r_i} \right] + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Costanti del moto:

- **NO** i momenti angolari dei singoli elettroni, perchè  $[\mathbf{L}_i, h(j)] = 0$ , ma  $[\mathbf{L}_i, U(1, 2)] \neq 0$
- **SI'** il momento angolare totale  $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$
- **SI'** le sue componenti:  $L_x, L_y, L_z$ ; commutanti fra loro sono ad es.  $L^2$  e  $L_z$
- **SI'** gli spin delle singole particelle  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  (se l'hamiltoniana non comprende lo spin),
- **SI'** le loro componenti  $\sigma_{1z}$  e  $\sigma_{2z}$ .

Costanti del moto commutanti sono allora ad es.:

$$L^2, L_z, \sigma_1, \sigma_{1z}, \sigma_2, \sigma_{2z}$$

# Costanti del moto e simmetria degli stati:

## rappresentazione accoppiata per lo spin

- L'operatore di scambio  $\mathcal{P}_{12}$  è costante del moto:  
 $[\mathcal{P}_{12}, H] = 0$
- Diagonalizzare simultaneamente  $H$  e  $\mathcal{P}_{12}$  e considerare solo il sottospazio corrispondente all'autovalore  $-1$  di  $\mathcal{P}_{12}$ :
- Gli operatori di singola particella in generale (\*) **NON** commutano con  $\mathcal{P}_{12}$
- Gli **operatori totali  $\mathbf{S}^I$** , ad es. il momento angolare totale  $\mathbf{L}^2$ , ma anche lo **spin totale**  $\mathbf{S} = \sigma_1 + \sigma_2$  e le sue componenti

Costanti del moto commutanti anche con  $\mathcal{P}_{12}$  sono allora ad es.:

$$\mathcal{P}_{12}, \mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}, S_z$$

\* Nel caso degli spin di singola particella, questi commutano "accidentalmente" con  $H$  perchè gli  $e^-$  hanno spin fisso, e  $\sigma_1^2$  e  $\sigma_2^2$  hanno sempre autovalore  $\frac{3}{4}\hbar^2$ , e quindi neanche servono per la classificazione degli stati.

## Autovarietà di $\sigma_1^2$ e $\sigma_2^2$

Poichè **costanti del moto della parte orbitale** sono  $L^2$ ,  $L_z$ , restringiamo l'attenzione alla parte di spin:

- **rappresentazione disaccoppiata:**

diagonalizzo  $\sigma_{1z}$  e  $\sigma_{2z}$ : una **base** è fatta da funzioni **prodotto** dei due stati di spin di singola particella (con  $\alpha$  e  $\beta$  gli autostati di  $\sigma_z$  di singola particella corrispondenti a autov.  $\pm\frac{1}{2}\hbar$ ):

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\alpha(1)\beta(2)$$

$$\beta(1)\alpha(2)$$

$$\beta(1)\beta(2)$$

- **rappresentazione accoppiata:**

diagonalizzo  $S$  e  $S_z$ : un'altra **base** quindi è scrivibile come  $|S, S_z\rangle$  sulla base degli autovalori corrispondenti:

$$|1, +1\rangle \quad \text{stato di tripletto} \quad (\langle S^2 \rangle = 2\hbar^2)$$

$$|1, 0\rangle \quad \text{“} \quad (\langle S^2 \rangle = 2\hbar^2)$$

$$|1, -1\rangle \quad \text{“} \quad (\langle S^2 \rangle = 2\hbar^2)$$

$$|0, 0\rangle \quad \text{stato di singoletto} \quad (\langle S^2 \rangle = 0)$$

- Le due basi sono legate da una trasformazione unitaria:

$$|1, +1\rangle = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$|1, 0\rangle = (\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) / \sqrt{2}$$

$$|1, -1\rangle = \beta(1)\beta(2)$$

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

## Simmetria degli stati e spin

L'operatore di scambio si può considerare prodotto di operatore di scambio sulla parte orbitale ( $\mathcal{O}_{12}$ ) e sullo spin ( $\Sigma_{12}$ ):

$$\mathcal{P}_{12} = \mathcal{O}_{12}\Sigma_{12}$$

Gli stati della base in **rappresentazione accoppiata** sono già **autostati** dell'operatore di scambio di spin  $\Sigma_{12}$ :

$ 1, +1\rangle = \alpha(1)\alpha(2)$	simmetrico
$ 1, 0\rangle = (\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)) / \sqrt{2}$	simmetrico
$ 1, -1\rangle = \beta(1)\beta(2)$	simmetrico
$ 0, 0\rangle = (\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)) / \sqrt{2}$	antisimmetrico

Relazione tra autovalori sulla base accoppiata:

$\mathcal{P}_{12}$	$\mathbf{S}^2$	$\Sigma_{12}$	$\mathcal{O}_{12}^{(*)}$
	0	-1	<b>+1</b>
-1	$2\hbar^2$	+1	<b>-1</b>

(\*) Poichè  $\mathcal{P}_{12} = \mathcal{O}_{12}\Sigma_{12}$ , è determinato automaticamente l'autovalore di  $\mathcal{O}_{12}$ . Quindi:

anche se l'hamiltoniana NON dipende esplicitamente dallo spin, per l'identità delle particelle lo spin controlla la simmetria della parte orbitale:  
 tripletto  $\Leftrightarrow$  parte orbitale antisimmetrica  
 singoletto  $\Leftrightarrow$  parte orbitale simmetrica

# Classificazione livelli di energia e stati elettronici

- Classificazione livelli di energia:

$$n \ ^1S, n \ ^3S, n \ ^1P, n \ ^3P, n \ ^1D, n \ ^3D \dots$$

Indicare:

- numero quantico principale  $n$
  - autovalore di  $L$  ( $L=0,1,2 \dots$  cioè stati  $S, P, D \dots$ )
  - autovalore di  $S^2$  (come degenerazione: 1 o 3)
- Classificazione degli stati completi (parte orbitale + spin):

$$|n, L, S, L_z, S_z\rangle$$

Adesso occorre risolvere quantitativamente il problema!

# Atomo di He:

## approccio perturbativo e

### approssimazione $e^-$ non interagenti

$$H = H_0 + \Delta V = \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{r_i} \right] + \frac{e^2}{r_{12}}$$

con  $H_0$  hamiltoniana “imperturbata”:

$$H_0 = \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{r_i} \right]$$

e l'interazione  $e^- - e^-$  come “perturbazione”:

$$\Delta V = + \frac{e^2}{r_{12}}$$

NOTA:

L'approccio perturbativo è giustificato meglio nel caso di atomi pesanti, visto che il termine di potenziale in  $H_0$  (hamiltoniana “imperturbata”) cresce con la carica del nucleo e quindi è sempre più dominante rispetto all'interazione  $e^- - e^-$ . Nell'He è invece quantitativamente molto simile. Comunque: utili informazioni qualitative anche da questo approccio e dalle soluzioni agli ordini perturbativi più bassi.

# Atomo di He:

## soluzione imperturbata: spettro

$$E_{n_1, n_2}^{(0)} = - \left( \frac{4}{n_1^2} + \frac{4}{n_2^2} \right) \text{Ry}$$

- $n_1, n_2$  reali, discreti  $\Rightarrow$   
spettro discreto, entrambi gli  $e^-$  legati al nucleo
- Più precisamente: la parte **discreta** dello spettro è costituita solo da stati in cui **1 solo  $e^-$  è eccitato**: infatti il più basso livello con entrambi gli  $e^-$  eccitati è:

$$n_1 = n_2 = 2 \quad \Rightarrow \quad E_{n_1, n_2}^{(0)} = -2 \text{ Ry}$$

che è  $> -4 \text{ Ry}$ , livello di  $\text{He}^+$ .



# Atomo di He:

## soluzione imperturbata: stati

Per avere la simmetria giusta, lavoriamo nella **base accoppiata per gli spin** (non è necessario farlo anche per il momento angolare, poichè non c'è l'interazione  $e^- - e^-$  anche gli spin di singolo  $e^-$  sono "buoni" numeri quantici):

$$\Psi_{1;2;S,S_z}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + (-)^S \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)] \cdot |S, S_z\rangle$$

dove  $\phi_1$  e  $\phi_2$  sono autof. dell'atomo idrogenoide, con indici di autofunzioni  $1 \equiv (n_1, l_1, m_1)$  e  $2 \equiv (n_2, l_2, m_2)$  per brevità

Vedere precedentemente: lo spin controlla anche la simmetria della parte orbitale:

$S = 0 \Leftrightarrow$  singoletto  $\Leftrightarrow$  parte orb. simm.

$S = 1 \Leftrightarrow$  tripletto  $\Leftrightarrow$  parte orb. antisimm.

NB:

- Gli stati  $n_1 = n_2, l_1 = l_2, m_1 = m_2$  NON sono compatibili con  $S = 1$  (la parte orbitale è identicamente nulla; espressione del principio di Pauli)  
Di tali stati nel dicreto c'è solo lo stato fondamentale ( $n_1 = n_2 = 1, l_1 = l_2 = 0, m_1 = m_2 = 0$ )
- **Lo stato fondamentale di He è necessariamente uno stato di singoletto di spin**

## Generalità sugli stati dello spettro discreto

In generale sono del tipo:

$$|1, 0, 0; n, \ell, m; S, S_z\rangle$$

corrispondenti a energia (imperturbata):

$$E^{(0)} = -4 \left( 1 + \frac{1}{n^2} \right)$$

In dettaglio:

$1s^2$  **1 solo stato:**

$$\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) |S = 0, S_z = 0\rangle$$

Termine correttivo all'energia  $\Delta E^{(1)}(n\ell; S)$ :

$$\Delta E^{(1)}(10; 0) = \langle 100; 100; 0, 0 | \Delta V(1, 2) | 100; 100; 0, 0 \rangle \equiv J_{10}$$

$1s^1 n\ell^1$  con  $n \neq 1$   **$4n^2$  stati:**

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{n\ell m}(\mathbf{r}_2) + (-)^S \phi_{100}(\mathbf{r}_2)\phi_{n\ell m}(\mathbf{r}_1)] |S, S_z\rangle$$

Termine correttivo all'energia  $\Delta E^{(1)}(n\ell; S)$ :

$$\begin{aligned} \Delta E^{(1)}(n\ell; S) &= \langle 100; n\ell m; S, S_z | \Delta V(1, 2) | 100; n\ell m; S, S_z \rangle \\ &= \dots = J_{n\ell} + (-)^S K_{n\ell} \end{aligned}$$

# Atomo di He: spettro discreto in teoria perturbativa

Riassumendo: agli stati imperturbati del tipo:

$$|1, 0, 0; n, l, m; S, S_z\rangle$$

corrisponde uno spettro di energia che con correzioni al I ordine in teoria perturbativa è:

$$E^{(1)}(100; nlm; S, S_z) = -4 - \frac{4}{n^2} + J_{nl} + (-)^S K_{nl}$$

con

$$J_{nl} \text{ integrale diretto, } K_{nl} \text{ integrale di scambio}$$

In particolare per lo **stato fondamentale**:

$$J_{10} = +\frac{5}{2} \text{ Ry}$$

$$E_0^{(0)} = -8 \text{ Ry (imperturbato)}$$

$$E_0^{(1)} = -5.5 \text{ Ry (pert. I ordine)}$$

$$E_{exp.} = -5.81 \text{ Ry (dato sperimentale)}$$

vedere diagramma stati di He con interazione coulombiana e scambio

# Interazione coulombiana e interazione di scambio

## Integrale coulombiano o diretto:

$$J_{nl} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \Delta V(r_{12}) \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_2)$$

## Integrale di scambio:

$$K_{nl} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \Delta V(r_{12}) \phi_{100}(\mathbf{r}_2) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_1)$$

- Mentre l'**integrale diretto** si capisce in termini **classici**, come interazione coulombiana tra “nuvole” elettroniche,...
- ...l'**integrale di scambio** è un **effetto puramente quantistico**, dovuto al principio di indistinguibilità delle particelle
- è un'interazione **a corto raggio** (più corto di quello coulombiana)
- è facile capire che  $J_{nl} \geq 0$  (repulsione coulombiana tra cariche di stesso segno)...
- ... non è intuitivo, ma si dimostra che anche  $K_{nl} \geq 0$

## Approccio variazionale: generalità

Se  $E_0$  è il valore (esatto) di energia dello stato fondamentale, per una q.que funzione normalizzata  $\Psi$  del sistema (non necessariamente autostato di  $H$ ) vale:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_0$$

metodo 1: **soluzione rigida:**

provare con diverse  $\Psi$  (su tutte le  $\Psi$  dello sp. di Hilbert...), e quella che da' la minima energia è lo stato fondamentale

metodo 2: **soluzione parametrica:**

meno lavoro: considero una classe di funzioni  $F$  dipendenti da un parametro  $\alpha$  e calcolo  $\langle F(\alpha) | H | F(\alpha) \rangle = E(\alpha)$ ; minimizzo  $E(\alpha)$

altri: piu' raffinati, ad es. con *variazioni funzionali*  
estensibile anche a stati eccitati

# Atomo di He: approccio variazionale con soluzione parametrica

Classe di funzioni di prova per lo stato fondamentale (in u.a.):

$$\Psi_0(\alpha) = F(r_1)F(r_2) |S=0, S_z=0\rangle \text{ con } F(r) = Ae^{-\alpha r}$$

Si trova:

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = 0 \quad \text{per} \quad \alpha^* = 2 - \frac{5}{16}$$

e quindi:

$$E(\alpha^*) = 2 \left( 2 - \frac{5}{16} \right)^2 = 5.695 \quad \text{Ry}$$

Notare che:

- $\alpha = Z = 2 \Leftrightarrow$  soluzione imperturbata, cioè no interazione  $e^- - e^-$ , cioè carica del nucleo non schermata
- $\alpha^* = 2 - \frac{5}{16}$  indica un'azione di schermo reciproca di un  $e^-$  nei cfr. dell'altro

## Atomo di He: altre soluzioni variazionali

Possibili miglioramenti a quella a 1 parametro:

1. tenendo la **forma fattorizzata** (orbitale $\times$ spin) cioè a **particelle indipendenti** ma interagenti:

$$\Psi_0 = f(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_2)|S=0, S_z=0\rangle$$

con  $f(\mathbf{r})$  di forma q.que

**(metodo Hartree-Fock)**

2. occorre togliere il vincolo della forma fattorizzata per migliorare ulteriormente: necessità di introdurre la **correlazione**, per es. la correlazione radiale richiede una funzione di prova del tipo:

$$\Psi_0 = [f(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_2) + g(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_2)]|S=0, S_z=0\rangle$$

con ad es.:  $f(\mathbf{r}) \propto e^{-\alpha r}$  e  $g(\mathbf{r}) \propto e^{-\beta r}$ .

Si trova:  $\alpha^* = 2.183$ ,  $\beta^* = 1.188$  (quindi  $f$  e  $g$  sono orbitali ben diversi!)