

Il metodo variazionale

È un metodo che si usa spesso per trovare le energie e le autofunzioni di un H indipendente dal tempo

Consideriamo una Hamiltoniana generica H ed una funzione ϕ che possiamo far variare liberamente

Definiamo il funzionale:

$$E(\Phi) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad \text{Valor medio dell'E dello stato } \phi. \text{ Nota } \phi \text{ se è un autostato } \Rightarrow E(\phi) \text{ autovalore di energia}$$

Ogni funzione per cui $E(\phi)$ è stazionaria ($dE(\phi)/d\phi=0$) è autofunzione dell' H .

i.e.: l'equ. di Schroedinger è equivalente alla condizione di stazionarietà.

Se $E(\phi)$ è stazionario per variazioni di $\delta\phi \Rightarrow \phi$ è soluzione dell'equazione di Schroedinger:

$$[H - E(\Phi)]\Phi = 0 \quad \circ \quad H\Phi = E\Phi$$

Come lo usiamo...

Consideriamo le autofunzioni di un H: $H\psi_n = E_n\psi_n$

Il cui stato fondamentale $n=0$ ha energia E_0

Se adesso consideriamo una funzione qualsiasi $|\phi\rangle$, la possiamo espandere nelle autofunzioni dell'

$$\Phi = \sum_n a_n \psi_n$$

Il valore di aspettazione dell'energia ($E(\phi)$) su questa funzione è:

$$E(\Phi) = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2} = E_0 + \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |a_n|^2} \geq E_0$$

E quindi qualsiasi sia la funzione f si ottiene (def. GS):

$$E(\Phi) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \geq E_0$$

Nota: 1) Qualsiasi sia la funzione f , il suo valore di aspettazione dell'energia è $>$ dell'energia del GS.

2) Posso cercare un'approssimazione del GS minimizzando questo funzionale (**metodo variazionale**)

Atomi a due elettroni

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

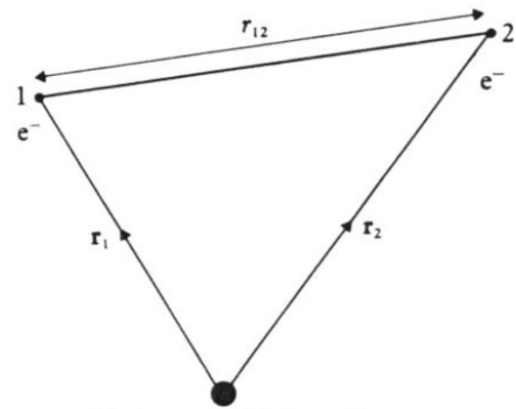
I due elettroni sono **particelle indistinguibili**

-In QM due particelle si dicono **identiche** se non sono distinguibili da proprietà intrinseche (massa, spin,)

-Poichè in QM non esistono traiettorie definite non possiamo distinguere le particelle dalla loro traiettoria **nella regione di interazione** (i.e. la porzione di spazio dove le particelle si trovano contemporaneamente)



-**Conseguenza:** Tutte le osservabili devono essere funzioni simmetriche delle variabili dinamiche e in particolare l'Hamiltoniana deve essere simmetrica rispetto ad un qualsiasi interscambio delle coordinate spaziali e di Spin delle particelle (Note: 2elatoms p1-2)



Atomi a due elettroni

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

I due elettroni sono **particelle indistinguibili**

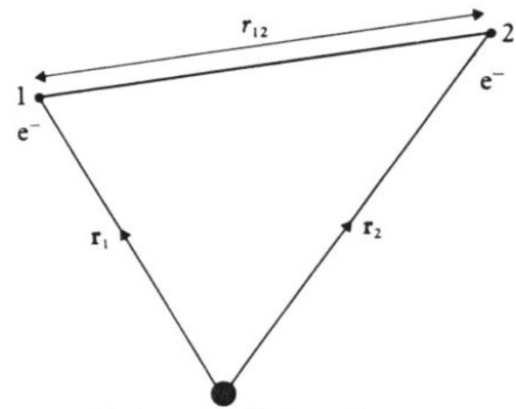
-In QM due particelle si dicono **identiche** se non sono distinguibili da proprietà intrinseche (massa, spin,)

-Poichè in QM non esistono traiettorie definite non possiamo distinguere le particelle dalla loro traiettoria **nella regione di interazione** (i.e. la porzione di spazio dove le particelle si trovano contemporaneamente)



-**Conseguenza:** Tutte le osservabili devono essere funzioni simmetriche delle variabili dinamiche e in particolare l'Hamiltoniana deve essere simmetrica rispetto ad un qualsiasi interscambio delle coordinate spaziali e di Spin delle particelle (Note: 2elatoms p1-2)

Fermioni e Bosoni: vedi note



Confronto tra distribuzioni diverse

Boltzmann

$$\overline{n_k} = \frac{1}{\frac{E-\mu}{e^{K_B T}}}$$

- Lo Spin non importa
- Descrive particelle localizzate dove le ψ non si sovrappongono
- Gas di molecole/atomi a bassa densità
- Numero di particelle per stato illimitato

Bose-Einstein

$$\overline{n_k} = \frac{1}{\frac{E-\mu}{e^{K_B T}} - 1}$$

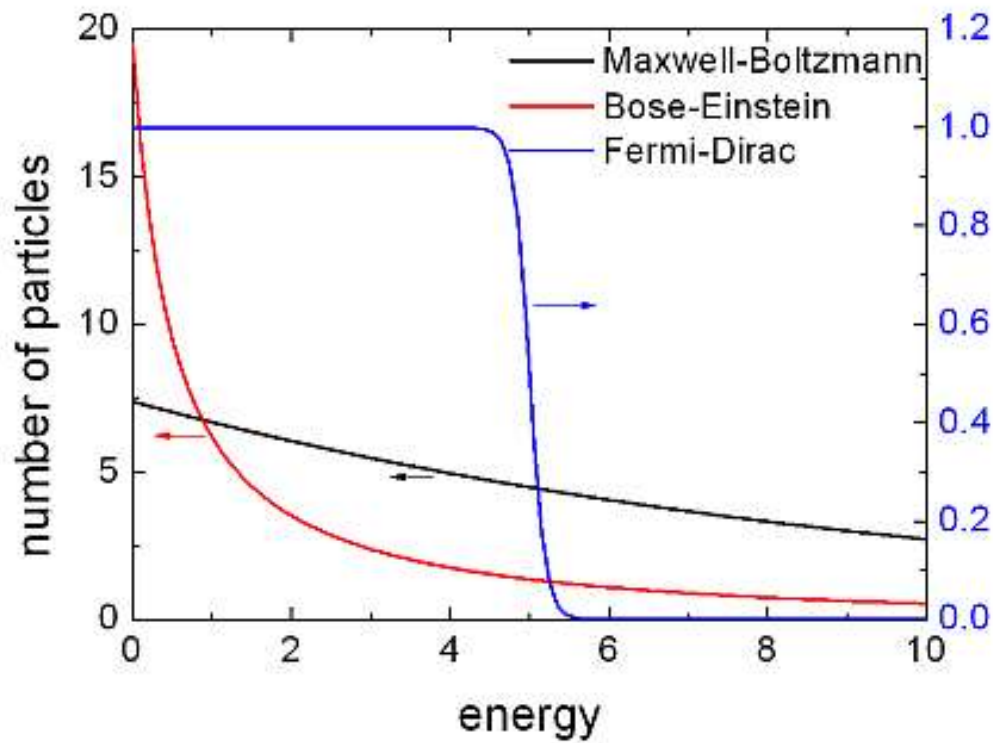
- Particelle indistinguibili a spin intero 0,1,2,....
- Bosoni
- le funzioni d'onda si sovrappongono e sono totalsimmetriche
- Fotoni o atomi di 4He
- Numero di particelle per stato illimitato

Fermi

$$\overline{n_k} = \frac{1}{\frac{E-\mu}{e^{K_B T}} + 1}$$

- Particelle indistinguibili a spin semi-intero $\frac{1}{2}; 3/2; 5/2; \dots$
- Fermioni
- le funzioni d'onda si sovrappongono e sono total anti-simmetriche
- Elettroni in un metallo
- Una particella per uno stato

Postulato di simmetrizzazione: Funzioni d'onda totalsimmetriche descrivono bosoni e funzioni d'onda totalmente antisimmetriche descrivono sistemi fermionici



$$\lim_{\epsilon_i \rightarrow \mu} N_{i,FD} = \lim_{\epsilon_i \rightarrow \mu} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^0 + 1} = \frac{1}{1 + 1} = 1/2$$

$$\lim_{\epsilon_i \rightarrow \mu} N_{i,BE} = \lim_{\epsilon_i \rightarrow \mu} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} - 1} = \frac{1}{e^0 - 1} = \frac{1}{1 - 1} = \frac{1}{0} = \text{not defined!!!}$$

Conseguenze della statistica: Un esempio la condensazione di Bose-Einstein (in a nut shell)

-Consideriamo N particelle che possono essere in due stati $|0\rangle$ e $|1\rangle$ con la stessa energia (\Rightarrow equiprobabili)

-Se le particelle sono distinguibili \Rightarrow avremo 2^N configurazioni possibili (ogni particella può essere in $|0\rangle$ e $|1\rangle$)

-In quasi tutte le configurazioni possibili ho la metà di particelle in $|0\rangle$ e la metà in $|1\rangle$ (i.e. Ho un solo stato con tutte le particelle in $|1\rangle$ o $|0\rangle$; il num di stati è più alto quando le particelle sono bilanciate in maniera equa)

-Se le particelle sono indistinguibili invece ho solo N+1 stati possibili (Se K particelle sono in $|1\rangle \Rightarrow N-K$ sarà in $|0\rangle$)
I.e. Ogni K determina un unico stato quantistico

-Rimuoviamo la degenerazione: gli stati $|0\rangle$ e $|1\rangle$ non hanno la stessa energia ma $E_1 - E_0 = E$

-Alla temperatura T gli la probabilità di trovarsi nello stato 1 sarà $e^{-E/T}$ di quella di trovarsi in $|0\rangle$

\Rightarrow Se le particelle sono distinguibili ci sarà un leggero sbilanciamento delle popolazioni $|0\rangle$ e $|1\rangle$

La frazione di atomi in $|1\rangle$ è data dalla probabilità di ottenere $|1\rangle = e^{-E/T}$ (in N eventi indipendenti: distribuzione binomiale)

\Rightarrow Se invece le particelle sono indistinguibili non ho «pressione statistica» perchè ci sia una popolazione bilanciata:

Ogni valore di K è uno stato singolo ed ha una probabilità di Boltzman indipendente

$$P(K) = C e^{-KE/T} = C p^K \quad \text{Con } C = (1-p)$$

Il numero di eccitazioni non nel GS è dato da:
$$\sum_{n>0} C_n p^n = \frac{p}{1-p}$$

N \rightarrow infinito non cresce ma resta una costante: Le particelle che aggiungiamo oltre ad un certo numero vanno nel GS

Bose-Einstein condensation in a nut shell

-Consideriamo N particelle che possono essere in due stati $|0\rangle$ e $|1\rangle$ con la stessa energia (\Rightarrow equiprobabili)

-Se le particelle sono distinguibili \Rightarrow avremo 2^N configurazioni possibili (ogni particella può essere in $|0\rangle$ e $|1\rangle$)

-In quasi tutte le configurazioni possibili ho la metà di particelle in $|0\rangle$ e la metà in $|1\rangle$ (i.e. Ho un solo stato con tutte le particelle in $|1\rangle$ o $|0\rangle$; il num di stati è più alto quando le particelle sono bilanciate in maniera equa)

-Se le particelle sono indistinguibili invece ho solo $N+1$ stati possibili (Se K particelle sono in $|1\rangle \Rightarrow N-K$ sarà in $|0\rangle$)

I.e. Ogni K determina un unico stato quantistico

-Supponiamo ora che gli stati $|0\rangle$ e $|1\rangle$ non abbiano la stessa energia ma $E_1 - E_0 = E$

-Alla temperatura T gli la probabilità di trovarsi nello stato 1 sarà $e^{-E/T}$ di quella di trovarsi in $|0\rangle$

\Rightarrow Se le particelle sono distinguibili ci sarà un leggero sbilanciamento delle popolazioni $|0\rangle$ e $|1\rangle$

La frazione di atomi in $|1\rangle$ è data dalla probabilità di ottenere $|1\rangle = e^{-E/T}$ (in eventi indipendenti, distribuzione binomiale)

\Rightarrow Se invece le particelle sono indistinguibili non ho «pressione statistica» perchè ci sia una popolazione bilanciata e il sistema collassa in un o stato in cui tutte le particelle sono in $|0\rangle$

Ogni valore di K è uno stato singolo ed ha una probabilità di Boltzman indipendente

$$P(K) = C e^{-KE/T} = C p^K$$

Otteniamo così che il numero di eccitazioni non nel GS è dato da:

$$\sum_{n>0} C_n p^n = \frac{p}{1-p}$$

Per $N \rightarrow$ infinito non cresce ma resta una costante: una frazione piccola del numero di particelle.

Con tante particelle saranno «tutte» nel GS \rightarrow Condensato di Bose Einstein

Atomi a due elettroni

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

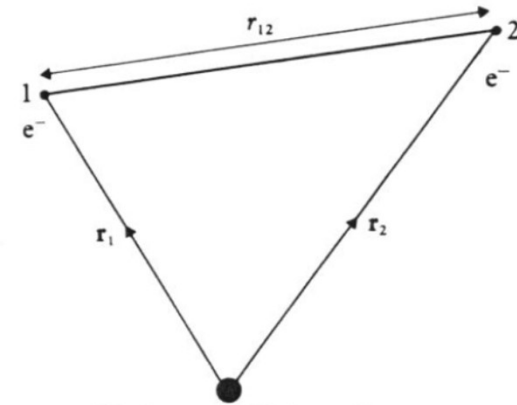
La funzione d'onda soluzione di questa e sarà: $\Psi = \Psi(q_1, q_2)$

Gli e- sono particella a Spin 1/2 (Fermioni)

$$\Psi(q_1, q_2) = -\Psi(q_2, q_1)$$

Funzione d'onda antisimmetrica per lo scambio di due particelle

Coordinate
Spaziali e di Spin
dei 2 e⁻



Poichè H non dipende esplicitamente dallo spin possiamo fattorizzare la dipendenza dalle coordinate spaziali e di spin:

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

Nota: i) H è invariante per scambio delle due particelle => la funzione d'onda spaziale può essere scelta simmetrica o antisimmetrica rispetto a tale scambio

ii) Quindi $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ e $\chi(1, 2)$ possono essere scelte simmetriche o antisimmetriche per lo scambio delle due particelle in modo che il loro prodotto sia antisimmetrico rispetto allo scambio.

In conclusione: Funzioni d'onda spaziali antisimmetrie saranno accoppiate a funzioni di spin simmetriche e vice versa!

Ricaviamo le $\chi(1,2)$ (vedi note):

Partiamo da un reminder di quali sono le autofunzioni per spin $\frac{1}{2}$ (BasiQM2_Spherical_Harmonics_p13-16)

Costruiamo le autofunzioni per 2 spin (2el_atom p2-5)

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

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

$$\chi_{1,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Stati di Tripletto (Molteplicità $2S+1=3$)

-> Simmetrici per scambio degli e-

S=1 per gli stati simmetrici

Ms=1 per lo stato χ_1

Ms=-1 per lo stato χ_2

Ms=0 per lo stato χ_3

Stato di Singoletto (Molteplicità 1)

-> Antisimmetrico

S=0 per lo stato antisimmetrico

Ms=0 per lo stato χ_4

A questo punto le funzioni d'onda che descrivono un atomo a 2el saranno del tipo:

Parastati $\Psi(q_1, q_2) = \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{0,0}(1,2)$ (comp. di Spin della funzione d'onda antisimmetrica, comp. spaziale simmetrica)

Ortostati $\Psi(q_1, q_2) = \psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{1,Ms}(1,2)$ (comp. di Spin della funzione d'onda simmetrica, comp. spaziale anti-simmetrica)

Atomi a due elettroni: modello a particelle indipendenti

Una prima approssimazione è quella di trascurare il termine di interazione elettrone elettrone

-**Conseguenza:** Approssimazione piuttosto rozza; per Z piccoli: l'interazione $e^- - e^-$ è dello stesso ordine dell'attrazione e^- -nucleo!

E' utile per estrarre alcune info utili...

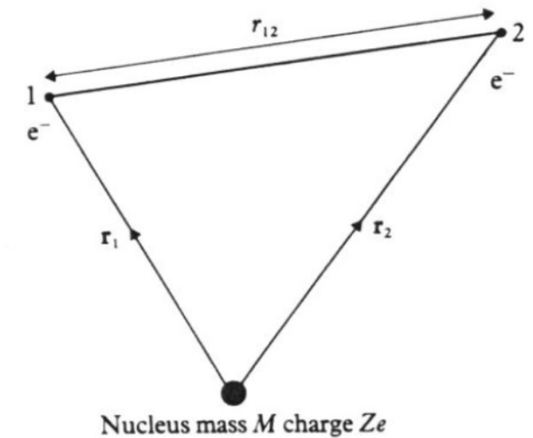
$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

Che può essere separato in due H per i due elettroni: $H_0 = h_1 + h_2$

Con $h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\mathbf{r}_i} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$ Hamiltoniana di singolo e^- in orbita

Un termine di interazione $e^- - e^-$: $H' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$

La soluzione di H_0 è: $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_2)$



6.1 Coordinate system for two-electron atoms.

H_0 è invariante per scambio delle due particelle allora posso scegliere le funzioni pari o dispari rispetto allo scambio dei 2 elettroni:

$$\Psi_{\pm}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \Psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_1))$$

e^{-1} in Orbitale n_1, l_1, m_1 e e^{-2} in Orbitale n_2, l_2, m_2

e^{-1} in Orbitale n_2, l_2, m_2 e e^{-2} in Orbitale n_1, l_1, m_1

In questa approssimazione gli stati simmetrici (+) ed antisimmetrici (-) hanno la stessa energia

$$E_{n_1 n_2}^0 = -RZ^2 \left[\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right] \quad \text{autovalore soluzione dell'eq:} \quad H_0 \Psi_{\pm}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_{n_1 n_2}^0 \Psi_{\pm}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Nota importante: se $n_1, l_1, m_1 = n_2, l_2, m_2$ la combinazione antisimmetrica si annulla!

Questo corrisponde al **Principio di esclusione di Pauli**: due elettroni non possono avere gli stessi numeri quantici (Se due elettroni sono nello stesso stato spaziale, dovranno necessariamente avere Spin opposto e quindi stare in uno stato con $S=0$, i.e. in uno stato di singoletto. In tale stato, la funzione d'onda di spin è antisimmetrica e di conseguenza la componente spaziale delle funzione d'onda sarà simmetrica per scambio dei due e^- .)

La considerazione del termine repulsivo degli elettroni farà sì che Orto e Para non saranno equivalenti.

Correzioni allo Stato Fondamentale (metodo variazionale): $\psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$

L'energia dello stato fondamentale sperimentale è data da $E_g = -78.975 \text{ eV}$

E con l'hamiltoniana con interazione $H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{r_1} + \frac{2}{r_2} - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right)$

Il calcolo delle correzioni rispetto al sistema non interagente è: $V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$

Partiamo da una funzione di prova che è autostato dell'H imperturbato: Per un atomo con carica Z abbiamo ($E_n \rightarrow Z^2 E_n$ and $a \rightarrow a/Z$)

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2) = \frac{8}{\pi a^3} e^{-2(r_1+r_2)/a} \quad \text{con autovalori } 8E_1 = -109 \text{ eV}$$

L'energia dello stato con l'interazione elettrone-elettrone sarà allora data da:

$$H\psi_0 = (8E_1 + V_{ee})\psi_0 \quad \text{e} \quad \langle H \rangle = 8E_1 + \langle V_{ee} \rangle$$

$$\text{Dove la correzione è data da: } \langle V_{ee} \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{8}{\pi a^3} \right)^2 \int \frac{e^{-4(r_1+r_2)/a}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2$$

Correzione al primo ordine (anche se la il termine è molto grande) oppure calcolo della energia minima di sovrastima dell'energia in un approccio variazionale.

La correzione è data da: $\langle V_{ee} \rangle = \frac{5}{4a} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = -\frac{5}{2} E_1 = 34 \text{ eV}$

E quindi $\langle H \rangle = -109 \text{ eV} + 34 \text{ eV} = -75 \text{ eV}$

Per migliorare l'approssimazione possiamo considerare che l'effetto di un elettrone sia prevalentemente quello di schermare la carica nucleare (rimanendo in potenziale centrale!)

E quindi possiamo usare una funzione di prova:

$$\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \frac{Z^3}{\pi a^3} e^{-Z(r_1+r_2)/a} \quad \text{tenedo } Z \text{ come parametro variazionale.}$$

E quindi la dipendenza dall'energia in funzione di Z è data da :

$$\langle H \rangle = 2Z^2 E_1 + 2(Z - 2) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \langle V_{ee} \rangle \quad \text{con } \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a}$$

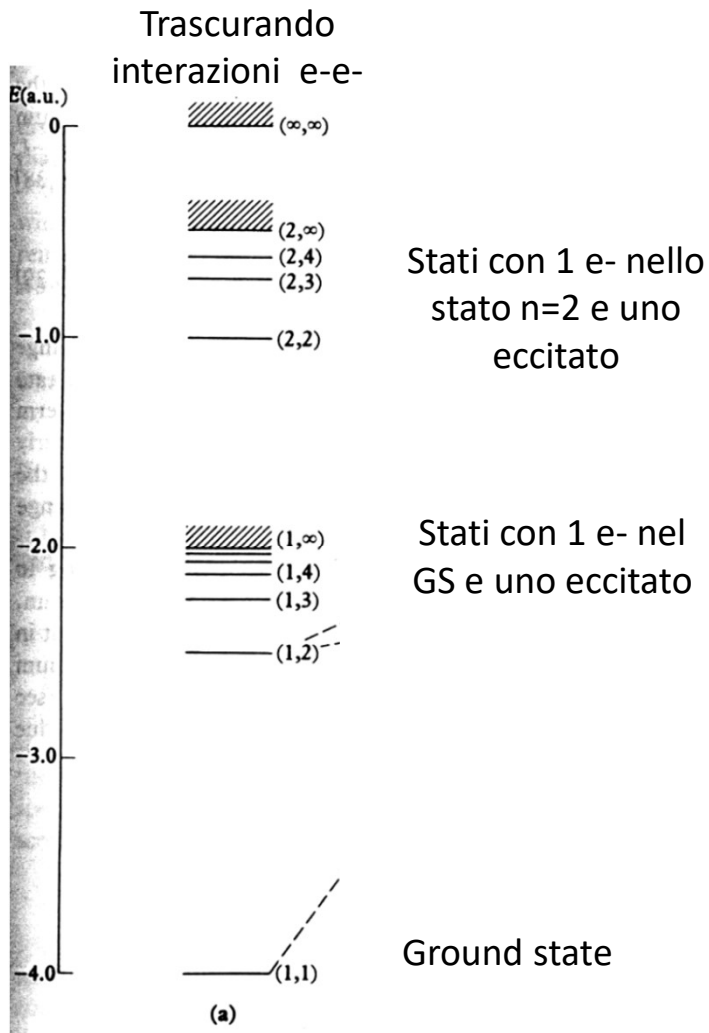
Che ci da: $\langle V_{ee} \rangle = \frac{5Z}{8a} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) = -\frac{5Z}{4} E_1$ e quindi $\langle H \rangle = [2Z^2 - 4Z(Z - 2) - (5/4)Z] E_1 = [-2Z^2 + (27/4)Z] E_1$

Minimizzando l'energia calcolata in funzione di Z $\frac{d}{dZ} \langle H \rangle = [-4Z + (27/4)] E_1 = 0$

otteniamo: $Z = \frac{27}{16} = 1.69$ che ci da un valore dell'energia del GS di: $\langle H \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)^6 E_1 = -77.5 \text{ eV}$

Approx. successive delle funzioni d'onda di prova approciano ancora meglio il valore sperimentale: $E_g = -78.975 \text{ eV}$

Stati Eccitati dell'atomo di Elio (Z=2)



Devo antisimmetrizzare la funzione d'onda:

Parastati $\Psi(q_1, q_2) = \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{0,0}(1, 2)$ (comp. di Spin della funzione d'onda antisimmetrica, comp. spaziale simmetrica)

Ortostati $\Psi(q_1, q_2) = \psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{1, M_S}(1, 2)$ (comp. di Spin della funzione d'onda simmetrica, comp. spaziale anti-simmetrica)

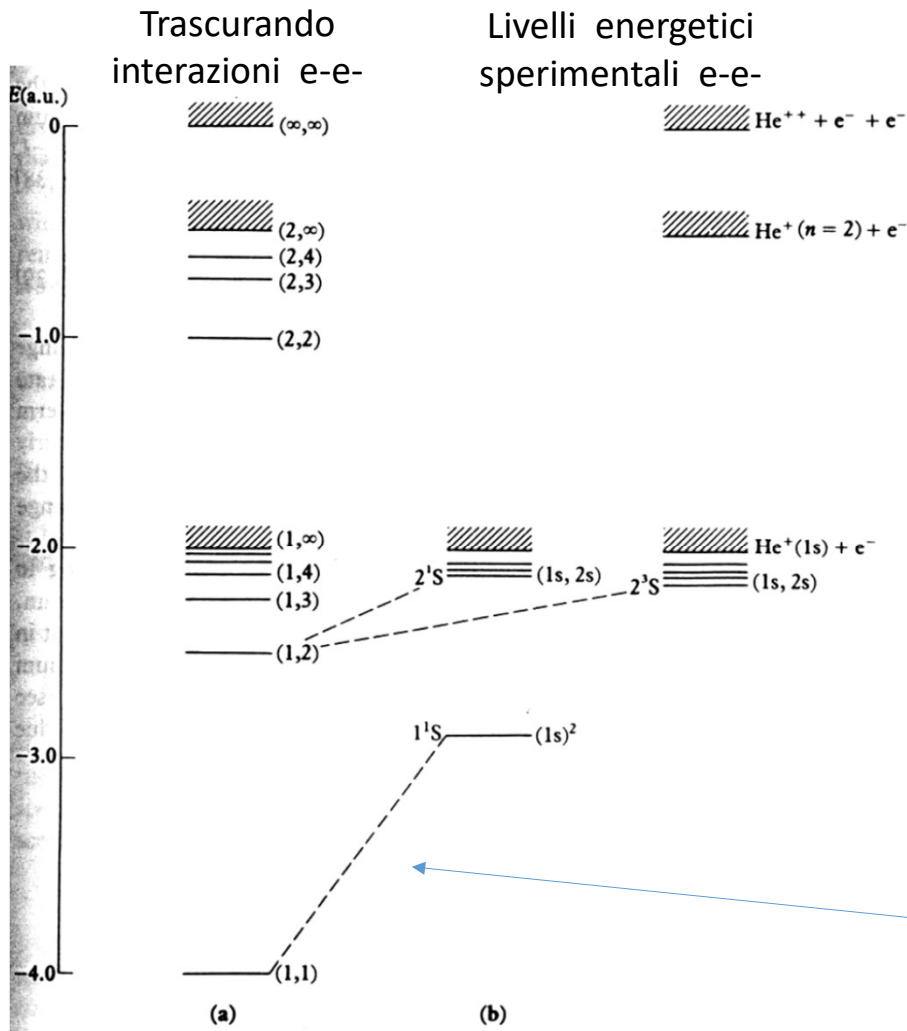
$$\psi_{\pm}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_1))$$

$$\psi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\mathbf{r}_1) \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \psi_{100}(\mathbf{r}_2)]$$

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

Nel limite di particelle non-interagenti gli stati orto e para sono degeneri e la loro energia è solo data dalla somma delle energie dei due stati!

Stati Eccitati dell'atomo di Elio (Z=2)



Con particelle interagenti:
- I livelli energetici salgono (Esempio GS)

Il **Principio di esclusione di Pauli** -> GS è un singoletto con funzione d'onda spazialmente simmetrica

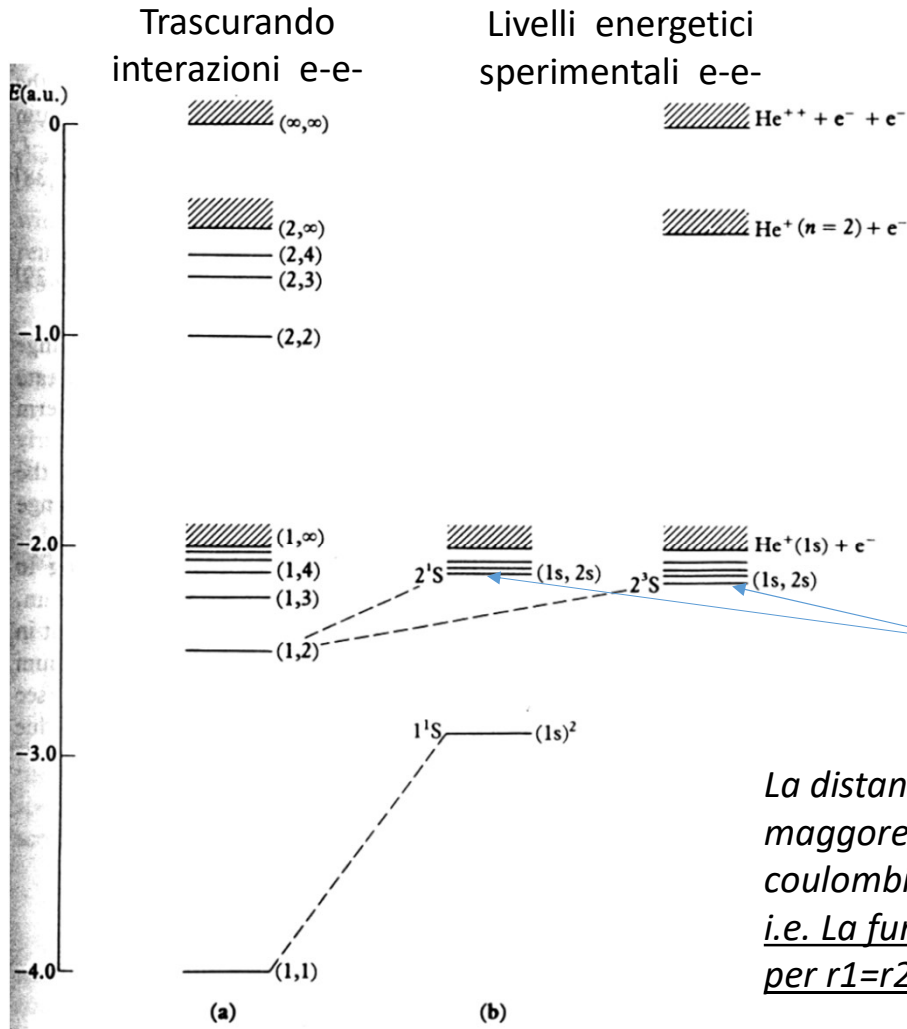
$$\Psi_0^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\Psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$$

Con particelle indipendenti: $E_0^{(0)} = -2RZ^2 = -8R = -108.8 \text{ eV}$

Valore sperimentale: $E_0 = -78.88 \text{ eV}$

Abbiamo visto come trattare la **repulsione Coulombiana** tra i due elettroni!

Stati Eccitati dell'atomo di Elio (Z=2)



Con particelle interagenti:

-I livelli energetici salgono (Esempio GS)

-Stati orto e stati para non sono più Degeneri

Vediamo ad esempio lo stato 2¹S (para=Singoletto) e 2³S (orto=tripletto)

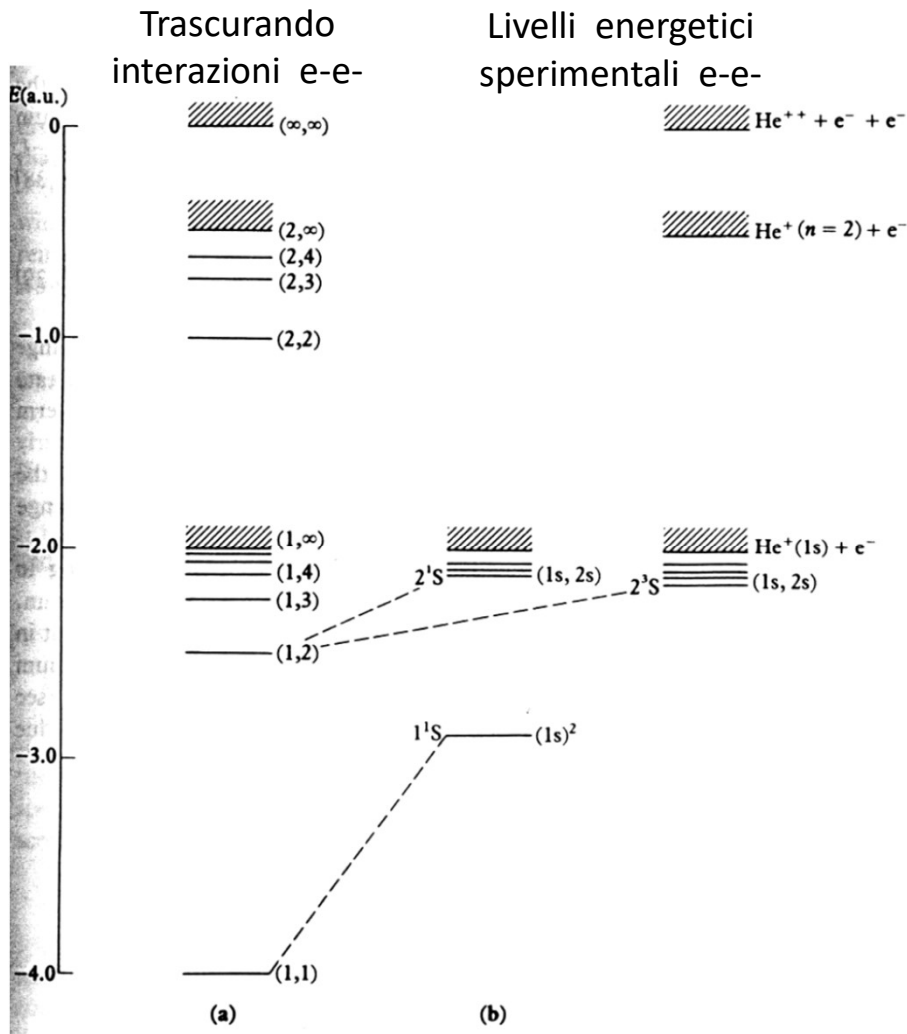
2¹S (para=Singoletto) → funzione d'onda spaziale simmetrica
 2³S (orto=tripletto) → funzione d'onda spaziale antisimmetrica

$$\Psi_{\pm}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \Psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_1))$$

La repulsione coulombiana tra i due e nello stato di singoletto e tripletto è diversa!

*La distanza degli elettroni «mediata» su tutta la distribuzione è maggiore nello stato di Tripletto e quindi la repulsione coulombiana è minore rispetto allo stato di singoletto.
i.e. La funzione d'onda spaziale antisimmetrica per cambio=0 per r1=r2*

Stati Eccitati dell'atomo di Elio (Z=2)



Con particelle interagenti:

- I livelli energetici salgono (Esempio GS)
- Stati orto e stati para non sono più Degeneri (Vediamo ad esempio lo stato 2^1S (para=Singoletto) e 2^3S (orto=tripletto))
- Stati con due e- eccitati sono propensi a liberare un e- e localizzarne uno

Stati Eccitati dell'atomo di Elio (Z=2)

Trattiamo ora la correzione che viene dai termini di interazione Coulombiana $e^- e^-$

H' è diagonale nel sottospazio degenero delle funzioni imperturbate

$$\Psi_{\pm}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_2) \Psi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_1))$$

Allora la correzione in energia è data da:

$$\Delta E = \langle \Psi_{\pm}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | H' | \Psi_{\pm}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle$$

Correzioni allo Stato Fondamentale:

$$\Psi_{00}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$$

La correzione è data da

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Repulsione Coulombiana tra due densità spaziali di carica: $\rho(\mathbf{r}_i) = -e|\psi_{1s}(\mathbf{r}_i)|^2$

La correzione $\Delta E_0 = \frac{10}{8} RZ$ mi da: $E_0^{(1)} = -2R(Z^2 - \frac{5}{8}Z)$

Che per un atomo di elio (Z=2) mi da un valore di $E_0^{(1)} = -74.8 \text{ eV}$

Nota1: L'energia scala con Z^2 mentre la correzione con Z (correzioni minori per orbitali grandi dove la carica è più diffusa!)

Correzioni agli stati eccitati

$$\Psi_{\pm}^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_1)) \quad \text{Con energie} \quad E_{n\ell}^0 = -RZ^2 \left[1 + \frac{1}{n^2} \right]$$

Andiamo ad ottenere delle correzioni

$$\Delta E = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \langle \Psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_1) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_2) \pm \Psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_1) \rangle$$

Andiamo ad ottenere delle correzioni che possiamo scrivere come: $\Delta E = J_{n\ell} \pm K_{n\ell}$

$$J_{n\ell} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int |\Psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Integrale Coulombiano

Int. Coulombiana tra due distribuzioni di carica di densità: $\rho(\mathbf{r}_1) = -e|\Psi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2$ e $\rho(\mathbf{r}_2) = -e|\Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_2)|^2$

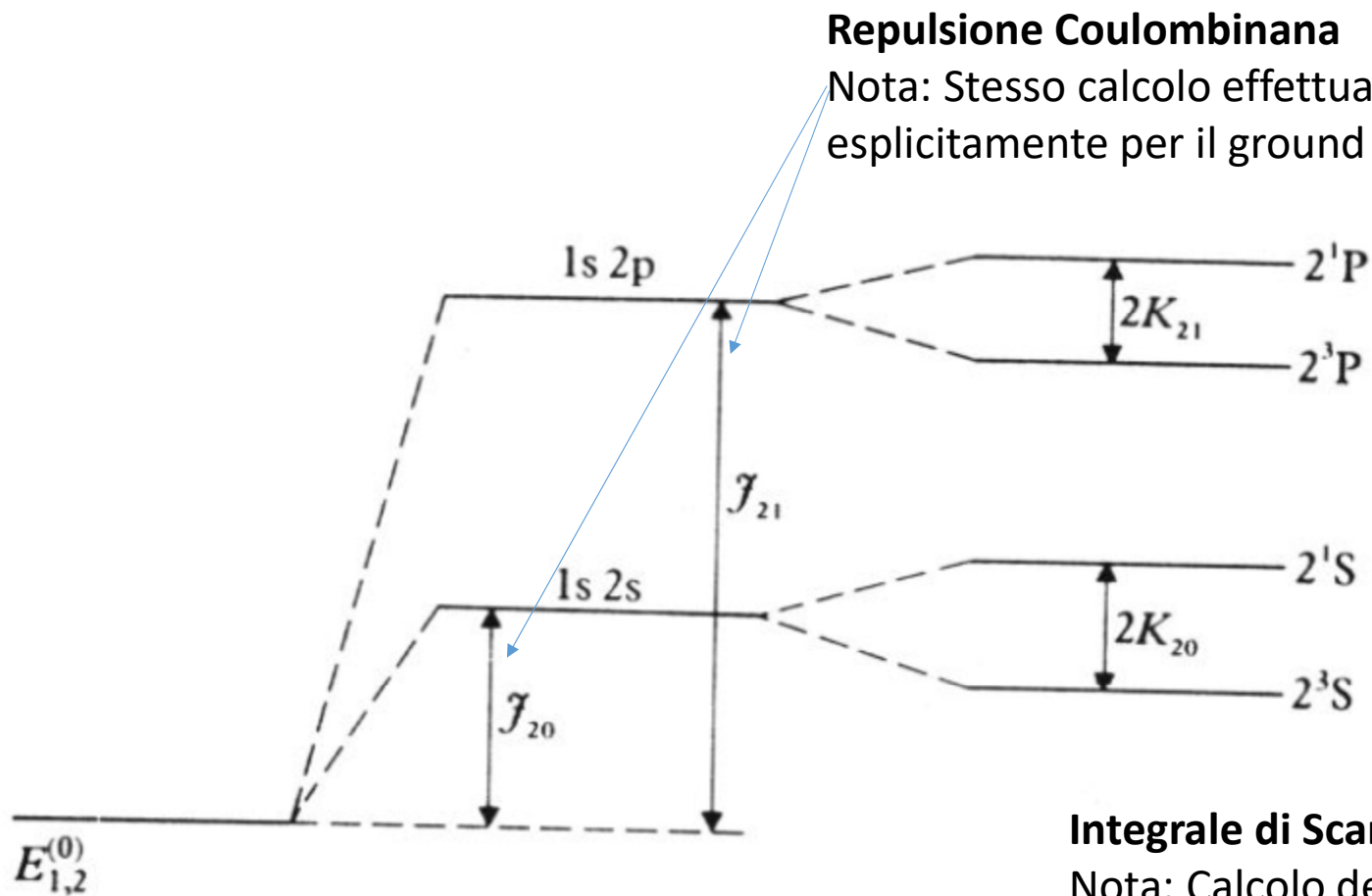
$$K_{n\ell} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \Psi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{n\ell m}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \Psi_{n\ell m}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Integrale di scambio

È l'elemento di matrice $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ tra i due orbitali che hanno scambiato i numeri quantici

$$E_{n\ell}^{\pm} = -RZ^2 \left[1 + \frac{1}{n^2} \right] + J_{n\ell} \pm K_{n\ell} \quad \text{Correzione in energia ()}$$

E



Repulsione Coulombinana

Nota: Stesso calcolo effettuato esplicitamente per il ground state

Integrale di Scambio

Nota: Calcolo dell'elemento di matrice $1/r$ tra due orbitali con numeri quantici incrociati

Comparison between Distributions

Boltzmann

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right)}$$

indistinguishable
 $Z = (Z_1)^N / N!$
 $n_k \ll 1$

spin doesn't matter

localized particles
 Ψ don't overlap

gas molecules
 at low densities

"unlimited" number of
 particles per state
 $n_k \ll 1$

Bose Einstein

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

indistinguishable
 integer spin 0, 1, 2 ...

bosons

wavefunctions overlap
 total Ψ symmetric

photons
 ^4He atoms

unlimited number of
 particles per state

Fermi Dirac

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$

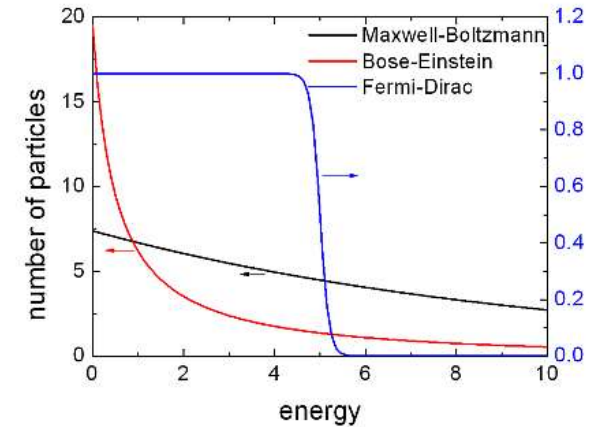
indistinguishable
 half-integer spin 1/2, 3/2, 5/2 ...

fermions

wavefunctions overlap
 total Ψ anti-symmetric

free electrons in metals
 electrons in white dwarfs

never more than 1
 particle per state



$$\lim_{\epsilon_i \rightarrow \mu} N_{i,FD} = \lim_{\epsilon_i \rightarrow \mu} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^0 + 1} = \frac{1}{1 + 1} = \frac{1}{2}$$

https://en.wikipedia.org/wiki/Bose%E2%80%93Einstein_condensate

such a system all particles that do not fit inside this distribution before it gets undefined will collect in the lowest energy state

$$\lim_{\epsilon_i \rightarrow \mu} N_{i,BE} = \lim_{\epsilon_i \rightarrow \mu} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}} - 1} = \frac{1}{e^0 - 1} = \frac{1}{1 - 1} = \frac{1}{0} = \text{not defined!!!}$$