

• Struttura dello studio

• Onde elettromagnetiche

• Unità elettrostatiche

$F_e = k \frac{q_1 q_2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$; $\vec{F}_B = q \vec{v} \times \vec{B}$, introducendo le unità elettrostatiche:

$$F_e = \frac{q_1 q_2}{r^2} \Rightarrow [q] = \left(k \epsilon_0 \frac{m^3}{r^2} \right)^{1/2} \Rightarrow F_B = q \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \Rightarrow [\epsilon] = [B]$$

• Equazioni di Maxwell e soluzioni

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{E} = 4\pi \rho \quad \bar{\nabla} \times \bar{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \bar{B}}{\partial t} ; \quad \bar{E} = -\bar{\nabla} \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \bar{A}}{\partial t} ; \quad \bar{B} = \bar{\nabla} \times \bar{A}$$

$$\bar{\nabla} \cdot \bar{B} = 0 \quad \bar{\nabla} \times \bar{B} = \frac{1}{c} \left(4\pi \vec{j} + \frac{\partial \bar{E}}{\partial t} \right)$$

Transformazioni di gauge: $\bar{A}' = \bar{A} + \bar{\nabla} \varphi$; $\phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t}$; $\varphi = \varphi(\bar{r}, t)$, con φ scalare doppiamente differentiabile, danno stessi \bar{E} e \bar{B}

Combinando le equazioni precedenti:

$$\nabla^2 \bar{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{A}}{\partial t^2} - \bar{\nabla} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \bar{A} \right) = -\frac{4\pi}{c} \bar{j} , \text{ equazioni delle onde}$$

Scelta di gauge: $\bar{\nabla} \cdot \bar{A} = 0$

In assenza di correnti ($\bar{j} = 0$), e supponendo $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$ (la gauge lo permette)

$$\Rightarrow \nabla^2 \bar{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{A}}{\partial t^2} \quad (\text{Equazioni delle onde nel vuoto})$$

$$\Rightarrow \bar{A}(\bar{r}, t) = \bar{A}_0 e^{i(\bar{k}_0 \cdot \bar{r} - \omega_0 t + \varphi_0)} + \text{c.c. (compl. coniugato)}$$

$$= 2\bar{A}_0 \cos(\bar{k}_0 \cdot \bar{r} - \omega_0 t + \varphi_0) \in \mathbb{R}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \bar{E} = -\hat{\epsilon} \frac{2\bar{A}_0 \omega_0}{c} \sin(\bar{k}_0 \cdot \bar{r} - \omega_0 t + \varphi_0) \\ \bar{B} = -(\hat{k}_0 \times \hat{\epsilon}) \frac{2\bar{A}_0 \omega_0}{c} \sin(\bar{k}_0 \cdot \bar{r} - \omega_0 t + \varphi_0) \end{cases}$$

La soluzione più generale è data da un'onda polarizzata non linearmente

$$\boxed{\bar{A}(\bar{r}, t) = A_0 \left(C_u \hat{\epsilon}_u e^{i(\bar{k}_0 \cdot \bar{r} - \omega_0 t + \varphi_u)} + C_v \hat{\epsilon}_v e^{i(\bar{k}_0 \cdot \bar{r} - \omega_0 t + \varphi_v)} \right) + \text{c.c.}}$$

$\hat{\epsilon}_u$ ed $\hat{\epsilon}_v$ sono i versori di polarizzazione, $\hat{\epsilon}_u \perp \hat{\epsilon}_v$; $\hat{\epsilon}_u, \hat{\epsilon}_v$ e al piano \perp a \bar{k}_0 .

$C_u^2 + C_v^2 = 1$, $\mu = \frac{E^2 + B^2}{8\pi} = \frac{A_0^2 \omega_0^2}{2\pi c^2}$ è la densità di energia di un'onda piano e.m. polarizzata in qualunque modo.

$$\text{Sia } \hat{\epsilon} := \frac{\bar{A}_0}{A_0} \text{, versore di } \bar{A}$$

$$\text{Sia } \hat{k}_0 = \frac{\bar{k}_0}{K_0}$$

Con la gauge fatta, $\bar{k}_0 \cdot \bar{A} = 0$

2

$$\text{L'intensità di radiazione è data da } I_0 = \frac{A_0^2 \omega_0^2}{2\pi c}$$

Un'onda piana monochromatica si ottiene anche se si aggiunge una carica ferma, ad esempio un nucleo

- Perturbazioni a un atomo dovute al campo e.m.

$$\text{L'Hamiltoniana di carica in un campo e.m. è data da } h = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q\vec{A}}{c} \right)^2 + q\phi$$

Per un elettrone: $q = -e$; m ; \vec{r}, \vec{p} ;

Nucleo: $q = Ze$, $M \approx 1836m$; \vec{R}, \vec{P}

$$\Rightarrow h = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + e \frac{\vec{A}}{c} \right)^2 + \frac{1}{2M} \left(\vec{P} - \frac{Ze\vec{A}}{c} \right)^2 - \frac{Ze^2}{| \vec{r} - \vec{R} |}$$

$$\text{Per ipotesi, } M \gg m, \vec{R} \equiv 0 \Rightarrow h = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + e \frac{\vec{A}}{c} \right)^2 - \frac{Ze^2}{r};$$

$$\Rightarrow h = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \frac{Ze^2}{r};$$

Introduciamo le unità atomiche: $\hbar = 1$, $e = 1$, $m = 1$

$$\Rightarrow h = \frac{1}{2} \left(-i\vec{\nabla} + \frac{\vec{A}}{c} \right)^2 - \frac{Z}{r} \Rightarrow [\text{tempo}] = \frac{\hbar^3}{mc^4}, [\text{lungh.} \text{ }] = \frac{\hbar^2}{mc^2} = \alpha_0$$

$$\text{La const. di struttura fine è } \alpha = \frac{e^2}{4\pi c} = \frac{1}{c} \Rightarrow h = \frac{1}{2} \left(-i\vec{\nabla} + \alpha \vec{A} \right)^2 - \frac{Z}{r}$$

$h_0 := -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r}$ è l'ham. di un atomo in assenza di radiazione

$$h = \frac{1}{2} \left(-\vec{\nabla}^2 - i\vec{\nabla} \vec{A} - i\vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \alpha^2 \vec{A}^2 \right) - \frac{Z}{r} = \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} \right) - \frac{i\alpha}{2} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla}) + \cancel{\alpha^2 \vec{A}^2}$$

Si rimuove l'ultimo termine perché $\alpha^2 \ll 1$ e A è quasi sempre piccolo

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{A}) + \vec{A} \cdot \vec{\nabla}$$

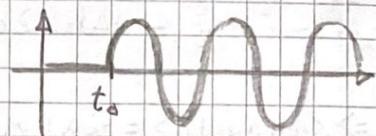
$$\Rightarrow h \approx \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} \right) - \frac{i\alpha}{2} \left(\vec{\nabla} \cdot (\vec{A}) + 2\vec{A} \cdot \vec{\nabla} \right) \stackrel{=0 \text{ per gauge}}{\Rightarrow} h \approx \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} \right) - i\alpha \vec{A} \cdot \vec{\nabla}$$

$h = h_0 + \Delta h(t)$ è un problema di perturbazione dipendente dal tempo

Interpretazione dello spettro dell'idrogeno

Time dependent perturbation theory

Sia una perturbazione periodica con periodo $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$



Se essa parte da un tempo t_0 , si comprende che l'onda non può essere realmente monocromatica

$$\text{Sia } h_0 |m\rangle = E_m |m\rangle, h |n\rangle_t = i \frac{\partial}{\partial t} |n\rangle_t; |n\rangle_t = \sum_m C_m(t) e^{-iE_m t} |m\rangle$$

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \langle m|\hat{h}|n\rangle = E_m \delta_{mn}, \hat{h} = \hat{h}_0 + \Delta \hat{h}(t)$$

$$\Rightarrow \sum_m C_m(t) e^{-iE_m t} \hat{h} |m\rangle = i \sum_m \left(\frac{d}{dt} C_m(t) - i E_m C_m(t) \right) e^{-iE_m t} |m\rangle$$

$$\langle m| \Rightarrow \sum_m C_m(t) e^{-iE_m t} \langle m| \hat{h} |n\rangle = i \left(\frac{d}{dt} C_m(t) - i E_m C_m(t) \right) e^{-iE_m t}$$

$$\Rightarrow \sum_m C_m(t) e^{-iE_m t} \langle m| \Delta h |n\rangle + C_m(t) e^{-iE_m t} E_m = i \left(\frac{d}{dt} C_m(t) - i E_m C_m(t) \right) e^{-iE_m t}$$

$$\Rightarrow i \left(\frac{d}{dt} C_m(t) \right) e^{-iE_m t} = \sum_m C_m(t) e^{-iE_m t} \langle m| \Delta h |n\rangle$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} C_m = \frac{1}{i} \sum_n C_n(t) e^{i(E_m - E_n)t} \langle m| \Delta h |n\rangle$$

Alcune ipotesi:

- Sia valido $C_m(t) = C_m^{(0)} + C_m^{(1)}(t) + C_m^{(2)}(t)$

- Si accenda la perturbazione a $t=0 \Rightarrow C_m^{(0)}$ sono i coeff. dello sviluppo della funzione \rightarrow per $t < 0$ imperturbata

$C_m^{(0)}$ sono indip. da t perché lo svil. della funzione imperturbata è indip. da t .

- $C_m^{(1)}(t)$ sono i coeff. del I ordine dello sviluppo per $t > 0$

- Si trascurano i termini di ordine superiore, $|C_m^{(2)}(t)|^2 \ll |C_m^{(0)}|^2, |C_m^{(1)}(t)|^2 \ll |C_m^{(1)}(t)|^2$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} C_m^{(0)} + \frac{d}{dt} C_m^{(1)} = \frac{1}{i} \sum_n C_n^{(0)} \langle m| \Delta h |n\rangle e^{i(E_m - E_n)t}$$

Supponiamo di partire da uno stato iniziale $|i\rangle \Rightarrow C_i^{(0)} = 1; C_{m \neq i}^{(0)} = 0$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d}{dt} C_m^{(1)} = \frac{1}{i} \langle m| \Delta h |i\rangle e^{i(E_m - E_i)t}}$$

4

- Perturbazione elettromagnetica all'atomo d'idrogeno

$$\frac{d}{dt} C_m^{(1)} = \frac{1}{i} \langle m | \Delta h | i \rangle e^{i(E_m - E_i)t} ; \Delta h = -i\alpha \hat{\mathcal{E}} (A_0 e^{i(\bar{k}_0 \bar{r} - \omega_0 t + \varphi_0)} + c.c.) \cdot \bar{\nabla}$$

$$\Rightarrow \langle m | \Delta h | i \rangle = -i\alpha \hat{\mathcal{E}} A_0 \left[\langle m | e^{i(\bar{k}_0 \bar{r})} \bar{\nabla} | i \rangle e^{-i\omega_0 t + i\varphi_0} + \langle m | e^{-i(\bar{k}_0 \bar{r})} \bar{\nabla} | i \rangle e^{i\omega_0 t - i\varphi_0} \right]$$

$$\omega_{mi} := E_m - E_i ; \bar{M}_{mi}(\bar{k}_0) = \langle m | e^{i\bar{k}_0 \cdot \bar{r}} \bar{\nabla} | i \rangle ; \text{gauge: } \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{k}_0 = 0 ; \bar{\nabla} \text{ antiherm.}$$

$$\Rightarrow \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{mi}(\bar{k}_0) = \hat{\mathcal{E}} \langle m | e^{i\bar{k}_0 \cdot \bar{r}} \bar{\nabla} | i \rangle = \hat{\mathcal{E}} \langle i | (-\bar{\nabla}) e^{-i\bar{k}_0 \cdot \bar{r}} | m \rangle^* = -\hat{\mathcal{E}} \langle i | \bar{\nabla} e^{-i\bar{k}_0 \cdot \bar{r}} | m \rangle^* =$$

$$= -\hat{\mathcal{E}} \langle i | e^{-i\bar{k}_0 \cdot \bar{r}} \bar{\nabla} - i\bar{k}_0 e^{-i\bar{k}_0 \cdot \bar{r}} | m \rangle^* \stackrel{\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{k}_0 = 0}{=} -\hat{\mathcal{E}} \langle i | e^{-i\bar{k}_0 \cdot \bar{r}} \bar{\nabla} | m \rangle^* =$$

$$= -\hat{\mathcal{E}} \bar{M}_{im}^*(-\bar{k}_0)$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{mi}(\bar{k}_0) = -\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{im}^*(-\bar{k}_0)}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} C_m^{(1)} = -\alpha A_0 \hat{\mathcal{E}} \left\{ \bar{M}_{mi}(\bar{k}_0) e^{i[(\omega_{mi} - \omega_0)t + \varphi_0]} - \bar{M}_{im}^*(-\bar{k}_0) e^{i[(\omega_{mi} + \omega_0)t - \varphi_0]} \right\}$$

A questa equazione si integra ottenendo

$$C_m^{(1)}(t) = -\alpha A_0 t \hat{\mathcal{E}} \left\{ \begin{aligned} & \bar{M}_{mi}(\bar{k}_0) e^{i\left[\left(\frac{\omega_{mi}-\omega_0}{2}\right)t + \varphi_0\right]} \sin\left(\frac{\omega_{mi}-\omega_0}{2}t\right) \\ & + \frac{\left(\frac{\omega_{mi}-\omega_0}{2}\right)t}{\left(\frac{\omega_{mi}-\omega_0}{2}\right)t} \\ & - \bar{M}_{im}^*(-\bar{k}_0) e^{i\left[\left(\frac{\omega_{mi}+\omega_0}{2}\right)t - \varphi_0\right]} \sin\left(\frac{\omega_{mi}+\omega_0}{2}t\right) \end{aligned} \right\}$$

- Assorbimento ed emissione, probabilità di transizione

ha possiede diversi autovalori, per cui è possibile avere diversi valori di ω_{mi}

Se ω_{mi} non è vicina a $\pm\omega_0$, per $t \rightarrow \infty$, la funzione decade

■ Se $\omega_{mi} = \omega_0 \Rightarrow \begin{cases} \text{se I termine va come } t \\ \text{se II termine è } n \end{cases} \Rightarrow$ si ha un assorbimento: $E_m = E_i + \omega_0$.

■ Se $\omega_{mi} = -\omega_0 \Rightarrow \begin{cases} \text{se I termine } n \\ \text{se II termine } -t \end{cases} \Rightarrow$ si ha un'emissione stimolata: $E_m = E_i - \omega_0$.

Se nessun autovalore soddisfa $\Delta E = \pm \hbar\omega$ non si ha assorbimento/emissione stimolata

■ Se $\exists |f\rangle$ con $E_f \approx E_i + \omega_0$, la prob. di transizione (assorbimento di fotone) è

$$\boxed{|C_f^{(1)}(t)|^2 \approx \alpha^2 A_0^2 |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{fi}(\bar{k}_0)|^2 t^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{fi}-\omega_0}{2}t\right)}{\left(\frac{\omega_{fi}-\omega_0}{2}t\right)^2} \star_1}$$

- Se $\exists |f'\rangle$ con $\epsilon_{f'} \approx \epsilon_i - \omega_0$, la prob. di transizione (emissione di un fotone) è

$$|C_f^{(1)}(t)|^2 = \alpha^2 A_0^2 |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{if}^*(\vec{k}_0)|^2 t^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{f'i} + \omega_0}{2} t\right)}{\left(\frac{\omega_{f'i} + \omega_0}{2} t\right)^2} \quad \star_2$$

Sia $f(\eta, t) = t^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\eta t}{2}\right)}{\left(\frac{\eta t}{2}\right)^2} = t^2 \frac{1 - \cos(\eta t)}{\frac{1}{2} (\eta t)^2} = 2\pi t \delta_t(\eta) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} S(\eta) \cdot 2\pi t$

In questo modo, per $t \rightarrow \infty$, $|C^{(1)}(t)|^2 \sim t > 1$, questo perché un'onda reale non può mai essere esattamente monocromatica, l'intensità totale I_0 è sempre distribuita attorno a un intervallo $\Delta\omega$ più o meno largo.

Una sorgente di spettro rettangolare è un semplice modello approssimativo, è dato

da $I(\omega) = \frac{I_0}{\Delta\omega}$ per $\omega_0 - \frac{\Delta\omega}{2} < \omega < \omega_0 + \frac{\Delta\omega}{2}$, $[I(\omega)] = \frac{[\text{intens.}]}{[\text{pulsazione}]}$

Più in generale, $I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega I(\omega)$ \$

Da \star_1, \star_2 , nel limite $t \rightarrow \infty$ $\begin{cases} |C_f^{(1)}(t)|^2 \approx 2\pi t \alpha^2 A_0^2 |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{if}^*(\vec{k}_0)|^2 S(\omega_{f'i} - \omega_0) \\ |C_{f'}^{(1)}(t)|^2 \approx 2\pi t \alpha^2 A_0^2 |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{if'}^*(\vec{k}_0)|^2 S(\omega_{f'i} + \omega_0) \end{cases}$

È noto che $I_0 = A_0^2 \omega_0^2 \frac{1}{2\pi c}$ (c è così che si misura A_0 , si misura con I_0), $c = \frac{1}{\alpha}$

$\Rightarrow A_0^2 = 2\pi c \frac{I_0}{\omega_0^2}$; inoltre va considerato I_0 secondo \$, quindi si integra in $d\omega$

$$\bullet |C_f^{(1)}(t)|^2 \approx 4\pi^2 \alpha t |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{if}^*(\vec{k}_0)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{I(\omega)}{\omega^2} S(\omega_{f'i} - \omega) = 4\pi^2 \alpha t |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{if}^*(\vec{k}_0)|^2 \frac{I(\omega_{f'i})}{\omega_{f'i}^2} = t W_{if}$$

$$\bullet |C_{f'}^{(1)}(t)|^2 \approx 4\pi^2 \alpha t |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{if'}^*(\vec{k}_0)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{I(\omega)}{\omega^2} S(\omega_{f'i} + \omega) = 4\pi^2 \alpha t |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{if'}^*(\vec{k}_0)|^2 \frac{I(\omega_{f'i})}{\omega_{f'i}^2} = t W_{if'}$$

Dove si è usato $-\omega_{f'i} = \omega_{if'} > 0$, $|\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{if'}^*(\vec{k}_0)|^2 = |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{if}^*(\vec{k}_0)|^2$

Tassi di assorbimento ed emissione identici:

Abbiamo imparato che, se un atomo possiede due stati $|1a\rangle, |1b\rangle$ t.c. $\omega_{ba} = \epsilon_b - \epsilon_a > 0$

e ω_{ba} è allo spettro dell'intensità $I(\omega)$ si ha nel. e.m. accesa a $t=0$, se l'atomo si trova in $|1a\rangle$, $P_{ab}(t) \approx 4\pi^2 \alpha t |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{ba}(\vec{k}_0)|^2 \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} = W_{ab} t$

Se l'atomo si trova in $|1b\rangle$, la prob. $P_{ba}(t) = P_{ab}(t)$ perché risulta $|\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{ba}^*(-\vec{k}_0)|^2 = |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{ba}(\vec{k}_0)|^2$

Le prob. di eccitazione e diseccitazione e quindi i tassi W , sono uguali: $W_{ba} = W_{ab}$.

W_{ab} dice quanti atomi passano da $|1a\rangle$ a $|1b\rangle$: se N_a sono gli atomi in $|1a\rangle$,

$$\frac{d}{dt} N_{ab} = W_{ab} N_a$$

• Approssimazione di dipolo e regole di selezione

$$\text{Ritornando valutare gli elementi di matrice } \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{ba} (\bar{K}_0) = \hat{\mathcal{E}} \cdot \langle b | e^{i\bar{K}_0 \cdot \bar{r}} \bar{V} | a \rangle = \\ = i\hat{\mathcal{E}} \cdot \langle b | e^{i\bar{K}_0 \cdot \bar{r}} \bar{p} | a \rangle$$

Alle transizioni dell'idrogeno e degli altri elementi sono associate energie

$$\hbar \omega_{ba} \lesssim (20-30) \text{ eV} \Rightarrow \text{In unità atomiche } \omega_{ba} \lesssim 1 \text{ (non per gli elettroni del "core")}$$

$$\text{A queste energie sono associate lunghezze d'onda } \lambda_{ba} \gtrsim 2\pi/\alpha \approx 450 \text{ \AA} \Rightarrow 0.5-3 \text{ \AA} = r$$

che è l'estensione tipica di un atomo. Essendo $\lambda_{ba} \gg r$, l'onda elettromagnetica per l'atomo può essere considerata SPAZIALMENTE uniforme, non oscilla nello spazio

$$\Rightarrow e^{i\bar{K}_0 \cdot \bar{r}} = 1 + i\bar{K}_0 \cdot \bar{r} - \frac{1}{2} (\bar{K}_0 \cdot \bar{r})^2 + \dots \approx 1 \Rightarrow \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{ba} \approx \hat{\mathcal{E}} \cdot \langle b | \bar{V} | a \rangle = i\hat{\mathcal{E}} \cdot \langle b | \bar{p} | a \rangle = \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{ba}$$

Che non dipende da K_0 , questa è l'approssimazione di **dipolo**, sarà chiamata perché $\bar{p}_{ba} = \langle b | \bar{p} | a \rangle \propto \bar{r}_{ba} = \langle b | \bar{r} | a \rangle \propto e \bar{r}$ (operatore dipolo elettrico):

$$\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{M}_{ba} \approx i\hat{\mathcal{E}} \cdot \langle b | \bar{p} | a \rangle = i\hat{\mathcal{E}} \cdot \langle b | i[\hat{h}_0, \bar{r}] | a \rangle = -\omega_{ba} \hat{\mathcal{E}} \cdot \langle b | \bar{r} | a \rangle = -\omega_{ba} \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r}_{ba}$$

$$\Rightarrow P_{ab}(t) \approx 4\pi^2 \alpha t |\omega_{ba} \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r}_{ba}|^2 \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} = 4\pi^2 \alpha |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r}_{ba}|^2 I(\omega_{ba}) t = W_{ab} t$$

$$\Rightarrow W_{ab} = \frac{d}{dt} P_{ab} = 4\pi^2 \alpha |\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r}_{ba}|^2 I(\omega_{ba})$$

$$\hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r}_{ba} = \hat{\mathcal{E}} \cdot \langle a | \bar{r} | b \rangle = \langle m_a, l_a, m_a | \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r} | l_b, m_b \rangle = \left[\int_0^\infty dr r^3 R_{m_a l_a}^{(r)} R_{m_b l_b}^{(r)} \right] \langle l_a m_a | \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r} | l_b m_b \rangle$$

L'integrale radicale è diverso per ogni atomo, è sempre $\neq 0$; invece

$$\langle l_a m_a | \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r} | l_b m_b \rangle = \int d^2 \bar{r} Y_{l_a m_a}^*(\bar{r}) \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r} Y_{l_b m_b}(\bar{r}) \text{ è uguale per ogni atomo, ci sono}$$

molti casi in cui l'integrale è nullo, su cui si ricavano le regole di selezione

$$Y_{l_m}(-\bar{r}) = (-1)^l Y_{l_m}(\bar{r}) \Rightarrow \langle l_a m_a | \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r} | l_b m_b \rangle = (-1)^{l_a + l_b + l} \langle l_a m_a | \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r} | l_b m_b \rangle$$

$$\Rightarrow \hat{\mathcal{E}} \cdot \bar{r}_{ba} = 0 \text{ se } l_a + l_b + 1 \text{ è dispari}$$

\Rightarrow La transizione è permessa se l_a, l_b hanno parità opposta, ovvero se $l_a - l_b = 2p + 1, p \in \mathbb{Z}$

\Rightarrow Sono vietate transizioni $l \rightarrow l$, $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$ (per esempio)

Utilizzando le armiiche sferiche, si ottiene la forma

$$(\hat{r})_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{y}) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{11}; \quad (\hat{r})_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{y}) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,-1}; \quad (\hat{r})_0 = \hat{z} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}$$

Per ϵ si adotta la nuova terna $\epsilon_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_x + i\epsilon_y)$; $\epsilon_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\epsilon_x - i\epsilon_y)$; $\epsilon_z = \epsilon_z$

Da queste decomposizioni si ottiene che i calcoli si riducono a valutare elementi di matrice

del tipo $\langle l_a m_a | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | l_b m_b \rangle$ con $l_1 = 1$

$$\langle l_a m_a | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | l_b m_b \rangle = \sqrt{\frac{l_b+1}{2l_a+1}} \langle l_b 1 0 | l_a 0 \rangle \left[\epsilon_1^* \langle l_a 1 m_a 1 | l_b m_b \rangle + \epsilon_{-1}^* \langle l_a 1 m_a -1 | l_b m_b \rangle + \epsilon_z^* \langle l_a 1 m_z 0 | l_b m_b \rangle \right]$$

Da ciò segue che l'int. angolare è non nullo se $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$

Lo spin non è presente nell'hamiltoniana, quindi si conserva $\Rightarrow \Delta S = 0$

Utilizzando la decomposizione delle onde lungo $E_{\pm 1,0}$ si osserva come, se la luce è polarizzata lungo \hat{z} , $\Delta m = 0$, se la luce è polarizzata circolarmente, $\Delta m = \pm 1$

• Emissione spontanea

Da un modello classico di campo elettronico e un modello quantitativo non relativistico dell'elettrone abbiamo trovato, in presenza di radiaz. e.m. di puls. w_{ba} , che un atomo che possiede due livelli a e b ha uguale prob. di assorbire o emettere un fotone con energia $\hbar w_{ba}$, la prob. è \propto all'intensità I della radiazione.

Con questo modello, in assenza di campo e.m. esterno ($I = 0$), le probabilità tendono a 0, non ci sono transizioni, difatti gli autovalori dell'ham. importante sono eterni.

Questi risultati sono contraddetti dall'osservazione che segue: un atomo in uno stato $|b\rangle$ con più alta energia dello stato $|a\rangle$ decade spontaneamente da $|b\rangle$ ad $|a\rangle$ emettendo un fotone di w_{ba} . Si chiede la prob. P_{ba}^{spont} di questo processo di emissione spontanea rispetto alle prob. di emissione stimolata e assorbimento.

• Coefficienti di Einstein

L'emissione spontanea si ottiene con la seconda quantizzazione, quantizzando il campo elettronico ma, tramite argomenti d'equilibrio termodinamico, si possono trovare i rapporti tra i torri d'assorb. e di emiss. L'emiss. spont., i coefficienti di Einstein.

Si considera una cavità a temp. T nella quale convivono all'equilibrio termosistematico radiazione e atomi (di un solo tipo) con due soli livelli $|a\rangle$ e $|b\rangle$.

In questo caso si lavora con una densità d'energia $u(w) = I(w)/c$ e si suppone che la radiazione possieda tutte le direzioni possibili, si fa quindi una media su $\hat{\epsilon}$.

Si parte dall'ipotesi che esistano N_a , em. spont., em. stim., detti N_a e N_b i numeri di atomi negli stati $|a\rangle$ e $|b\rangle$ vorrà:

$$\frac{dN_{ab}}{dt} = C N_a u(w_{ba}) ; \quad \frac{dN_{ba}}{dt} = B N_b u(w_{ba}) + A N_a$$

con questo argomento
non si ottiene B ma
l'abbiamo già calcolato.

8

All'equilibrio, a temp. T, $\frac{N_{ba}}{N_a} = e^{-\hbar\omega_{ba}/k_B T}$ (Boltzmann)

$$\Rightarrow N_b = N_a e^{-\hbar\omega_{ba}/k_B T} \Rightarrow \frac{dN_{ba}}{dt} = [B\mu(\omega_{ba}) + A] N_a e^{-\hbar\omega_{ba}/k_B T};$$

All'equilibrio, $\frac{d}{dt} N_{ba} = \frac{d}{dt} N_{ab} \Rightarrow [B\mu(\omega_{ba}) + A] N_a e^{-\hbar\omega_{ba}/k_B T} = C N_a \mu(\omega_{ba})$

$$\Rightarrow [B\mu(\omega_{ba}) + A] = C\mu(\omega_{ba}) e^{\hbar\omega_{ba}/k_B T}; \text{ dove } \mu(w) = \frac{\hbar w^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar w/k_B T} - 1}$$

$$\Rightarrow B\left(\frac{\hbar w^3}{\pi^2 c^3}\right) + A\left(e^{\frac{\hbar w}{k_B T}} - 1\right) = C\left(\frac{\hbar w^3}{\pi^2 c^3}\right)e^{\frac{\hbar w}{k_B T}}, \text{ questo vale } \forall T, \text{ anche } T \rightarrow \infty$$

$$\Rightarrow B = C \Rightarrow A\left(e^{\frac{\hbar w}{k_B T}} - 1\right) = C\left(\frac{\hbar w^3}{\pi^2 c^3}\right)\left(e^{\frac{\hbar w}{k_B T}} - 1\right) \Rightarrow A = \left(\frac{\hbar w^3}{\pi^2 c^3}\right)C$$

$$\Rightarrow B = C; A = \left(\frac{\alpha^3 \omega_{ba}^3}{\pi^2}\right)C$$

fine pag 5

Ricordiamo che $I(\omega_{ba}) = \mu(\omega_{ba})C = \frac{1}{\alpha} \mu(\omega_{ba})$ e che $\frac{dN_{ba}}{dt} = W_{ba} N_a$

$$\Rightarrow C' = W_{ba} / (\alpha I(\omega_{ba})) = 4\pi^2 |\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}_{ba}|^2$$

Poiché i risultati per W_{ba} erano riferiti a un'onda polarizzata lungo \vec{E} ed essendo invece presente nella cavità radiazione con qualsiasi polarizzazione, si deve fare una media su tutte le polarizzazioni, ottenendo:

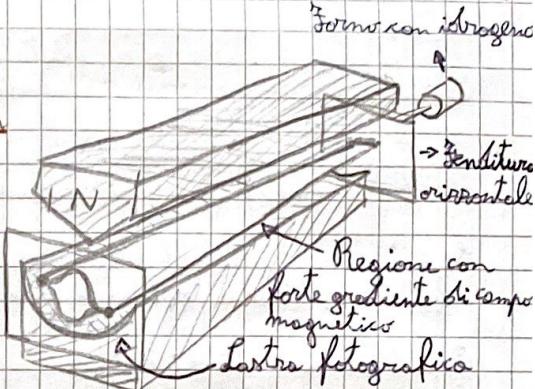
$B = C = \frac{4\pi^2}{3} \vec{r}_{ba} ^2$	$; A = \frac{4}{3} \alpha^3 \omega_{ba}^3 \vec{r}_{ba} ^2$
---	---

Dall'idrogeno alla Tavola periodica

- Esperimento di Stern - Gerlach: esistenza dello spin

L'esperimento originale prevedeva atomi d'argento, in seguito si realizzò con atomi d'idrogeno

Il magnete è lungo 1m con gradiente di campo B , $G_B = 10 \text{ T/m}$, si registrò una deviazione all'estremità del magnete $Z = 1.5 \text{ mm}$.



Si può determinare la temperatura del forno e quanti atomi sono nello stato fondamentale

$$|F_z| = G_B \mu_B ; t = \frac{l}{v_x} = \frac{l}{\sqrt{\frac{k_B T}{M}}} , \text{ essendo } \frac{1}{2} M v_x^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\text{Dato che } Z = \frac{1}{2} \frac{F_z}{M} t^2 = \frac{G_B \mu_B l^2}{5k_B T} \Rightarrow \mu_B T = \frac{G_B \mu_B l^2}{6Z} = 11.1 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.0693 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow T \approx 300 \text{ K}$$

Dallo stat. di Boltzmann: $\frac{m_2}{m_1} \propto e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \approx 10^{-65} \Rightarrow$ Tutti atomi allo stato fondamentale

Senza campo si vedrebbe una figura del tipo ———

Chiricamente, avendo l'atomo momento mag. μ ed avendo la sua orientazione random, si dovrebbe vedere una figura del tipo ↗↖

Traece si vede ◻ che è in contrasto con la teoria di Bohr.

Gli atomi sono tutti allo stato fondamentale, lo th. di Bohr prevedeva uno stato fond. con mom. ang. $= \hbar$, ma si dovrebbe visto una figura del tipo ◇, d'altronde la meccanica quantistica prevede uno stato fond. con $l=0$

\Rightarrow Deve esistere un momento angolare non orbitale di valore $\frac{\hbar}{2}$; lo spin.

- Principio di Pauli e Tavola periodica

Ottenuto il concetto di spin si giunge a un set di 4 numeri quantici: $m_l m_s$

Per il principio di Pauli, due elettroni non possono avere lo stesso set di numeri quantici.

Da ciò deriva la natura fermionica degli elettroni, unita alla repulsione elettrone-elettrone si può sviluppare il concetto di orbitale, che fa comprendere la struttura della tavola periodica (periodi)

Gli elettroni negli atomi sono distribuiti secondo strati associabili ai numeri quantici m_l , m_s .

Per il principio di Pauli, ad ognuno dei $2l+1$ orbitali corrispondenti a un l fisso, possono far parte due elettroni di spin opposto

es: $S(l=0) \Rightarrow 2$ elettroni, $P(l=1) \Rightarrow 6$ elettroni; Dunque gli atomi presentano una struttura a shell simile all'idrogeno, all'aumentare del numero atomico gli elettroni riempiono gli shell

20

Litio, sodio e gli elementi del primo gruppo, in comune, possiedono il precedente elemento come core e un elettrone all'esterno, per questo possiedono simili proprietà chimiche.

La statistica di Fermi-Dirac si ottiene anche con il metodo del determinante di Slater che è non nullo in corrispondenza di uno stato permesso.

Se ad esempio si mettesse il quarto elettrone del berillio nel livello $2s^4$ invece che $2s^1$, allora avremmo due righe uguali nel determinante $\Rightarrow \det = 0$

Nel determinante di Slater è incluso il principio di Pauli.

• Regole dell'Aufbau principle

Passando da Elio a Litio si riempie prima il $2s$ e poi dopo il $2p$, ciò è legato alla degenerazione di stati con stesso n e diverso l che viene rimossa dalla presenza di altri elettroni rispetto all'idrogeno in cui c'è più deg. coulombiana.

Con alcune eccezioni, il modo di riempire gli orbitali è dato dalle regole dell'Aufbau schematizzate dal segnale accanto

$1s$	
$2s$	$2p$
$3s$	$3p$ $3d$
$4s$	$4p$ $4d$ $4f$
$5s$	$5p$ $5d$ $5f$

• Stato fondamentale dell'elio

Dati due elettroni di indici $1e_1, 1e_2$, con solo l'orbitale $1s$ disponibile, dati i due spinori $|1\rangle_1, |1\rangle_2$ si può costruire solo il singuletto del tipo

$$|1s\rangle_1 |1s\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\rangle_1 |1\rangle_2 - |1\rangle_1 |1\rangle_2]$$

Per l'elio, tale risultato si può ottenere a partire dalla teoria di Hartree-Fock, che permette di ottenere stati antisimmetrici a partire dal determinante di Slater:

$$|\Psi_{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{array}{c} |\alpha_1\rangle_1 |\alpha_1\rangle_2 \dots |\alpha_N\rangle_1 |\alpha_N\rangle_2 \\ \vdots \\ |\alpha_N\rangle_1 |\alpha_N\rangle_2 \dots |\alpha_N\rangle_N |\alpha_N\rangle_N \end{array} \right|$$

α_j è il numero quantico del j -esimo stato di spin

$|\alpha_i\rangle$ sono gli autostati spaziali

$$\text{Ridotto al caso dell'Elio: } |1He\rangle_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \begin{array}{cc} |\alpha_1\rangle_1 |\alpha_2\rangle_1 & |\alpha_1\rangle_2 |\alpha_2\rangle_2 \\ |\alpha_1'\rangle_1 |\alpha_2'\rangle_1 & |\alpha_1'\rangle_2 |\alpha_2'\rangle_2 \end{array} \right| \quad \alpha_i = m_i l_i m_i$$

Lo stato fondamentale corrisponde all'orbitale $1s$ doppiamente occupato
 $\Rightarrow \alpha = \alpha'$

$$\Rightarrow |1He\rangle_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha\rangle_1 |\alpha\rangle_2 (|\alpha\rangle_1 |\alpha\rangle_2 - |\alpha\rangle_1 |\alpha\rangle_2)$$

che è non nullo solo se $\alpha \neq \alpha'$
 $\Rightarrow \alpha = +, \alpha' = -$

$$\Rightarrow |1He\rangle_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha\rangle_1 |\alpha\rangle_2 (|1\rangle_1 |1\rangle_2 - |1\rangle_1 |1\rangle_2)$$

Il metodo di Hartree-Fock consiste nell'approssimare il contributo degli elettroni come campo medio, in tale modo il hamiltoniano dell'atomo diventa separabile.
 Essendo il hamilt. separabile, le funzioni d'onda vivono in spazi separati e si ottengono col determinante di Slater.

• Potenziali di ionizzazione

Il primo pot. di ion. è la minima energia necessaria ad estrarre un elettrone dall'atomo A per ottenere lo ione A^+

Il secondo pot. di ion. è la min. en. necess. ad estrarre un elettrone da A^+ per ottenere A^{2+}

Sia l'atomo A dotato di un nucleo con Z protoni che lega Z elettroni

L' m -esimo pot. di ion. è la min. en. necess. a estrarre un elettrone da $A^{(m-1)+}$ per ottenere lo ione A^{m+} , è quindi il modulo della differenza tra $E(Z, N)$ (energia di stato fondamentale dell'atomo con nucleo Z e $N = Z - (m-1)$ elettroni) e $E(Z, N-1)$ (energia di stato fondamentale dell'atomo con nucleo Z e $Z - m$ elettroni)

Dunque il primo ($m=1$) potenziale è dato da $I_1 = |E(Z, N=Z) - E(Z, N=Z-1)|$

Il penultimo ($m=Z-1$) potenziale è dato da $I_{Z-1} = |E(Z, N=2) - E(Z, N=1)|$

L'ultimo ($m=Z$) potenziale è dato da $I_Z = |E(Z, N=1) - E(Z, N=0)|$

• Ultimo potenziale di ionizzazione

In appross. non relattiv., l'energia per estrarre l'ultimo elettrone è

$I_Z = |E(Z, N=1) - E(Z, N=0)| = |E_0 - 0| = |E_0|$, dove E_0 è l'e.v. di stato fondam.

dell'eq. di Schr. di singolo elettrone $(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r}) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r})$; per lo stato fondamentale $\Psi(\vec{r}) = \Psi_0(r) = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-Zr}$; $E = E_0 = -\frac{Z^2}{2}$

Da cui si ottiene l'ultimo potenziale di ionizzazione $I_Z = \frac{Z^2}{2}$, in accordo coi dati sperimentali fino a $Z=18$

$$\text{Utile: } \int d^3r \Psi_0^*(r) \nabla^2 \Psi_0(r) = -Z^2, \quad \int d^3r \Psi_0^*(r) \frac{1}{r^2} \Psi_0(r) = Z$$

• Penultimo potenziale di ionizzazione

Per calcolare $I_{Z-1} = |E(Z, 2) - E(Z, 1)|$ in appross. non rel. occorrerebbe conoscere l'energia esatta di stato fondamentale $E(Z, N=2)$ dell'ham. a 2 elettroni

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02} + \frac{1}{r_{12}} = \hat{H}_0 + \frac{1}{r_{12}}$$

Ovviamente ci sono due stime approssimate:

La prima approssimazione ci ha sommato a $2E_0$ (energia di st. fond. di H₀)

il valore medio della perturbazione sullo st. fond.

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 |\Psi_0(r_1)|^2 |\Psi_0(r_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} = \frac{5}{8} Z \text{ (Analitico)}$$

$$\Rightarrow E^{\text{PERT}}(Z, 2) = 2E_0 + \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = -Z^2 + \frac{5}{8} Z \Rightarrow I_{Z=1}^{\text{PERT}} = |E^{\text{PERT}} - E_0| = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8} Z$$

Si ottiene una stima migliore con la teoria variazionale a un parametro, frutto di due approssimazioni:

I) ▷ Si approssima la funzione a due elettroni con il prodotto di due funzioni a un elettrone: $\psi^{\text{var}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)$ (come nelle teorie di Hartree-Fock)

▷ Si approssima $\psi(\vec{r}) = \left(\frac{\tilde{Z}^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\tilde{Z}r}$ che dipende da \tilde{Z} (parametro)

$$\Rightarrow E^{\text{var}}(Z, N=2, \tilde{Z}) = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi^{\text{var}*}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \psi^{\text{var}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) =$$

$$= \tilde{Z}^2 - 2Z\tilde{Z} + \frac{5}{8}\tilde{Z} \text{ che dipende solo da } \tilde{Z} \quad (\tilde{Z} \text{ è fissato da } 1)$$

$$\text{Si impone } \frac{\partial E^{\text{var}}}{\partial \tilde{Z}} = 0 \Rightarrow \tilde{Z}_{\min} = Z - \frac{5}{16}$$

$$\text{Sostituendo, } E_{\min}^{\text{var}}(Z, 2) = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow I_{Z=1}^{\text{var}} = |E_{\min}^{\text{var}} - E_0| = \frac{Z^2}{2} - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256}$$

Le due stime hanno sempre più errore rispetto ai dati sperimentali all'aumentare di Z

L'approssimazione I) prevede due funzioni uguali, infatti, in assenza di B esterno, si può dimostrare che lo stato fondamentale è sempre il singoletto antisimmetrico e funzione spaziale simmetrica, la simmetrica più bassa in energia è dato dal prodotto delle due più basse in energia che sono uguali. Ciò equivale a riempire lo stesso orbitale 1s con 2 elettroni

• Stato fondamentale di sistemi a due elettroni

Dato un sistema a due elettroni senza spin con potenziali moltiplicativi ($\lambda_2 = -\frac{Z}{r}$) si può dimostrare che lo stato fondamentale è sempre un singoletto di spin.

A questo si intuisce con l'approssimazione di $SF-\frac{1}{2}$.

L'appross. di $SF-\frac{1}{2}$ non può essere esatto, si dimostra in questo modo:

i) L'ham. di un tale sistema è $\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{|r_1 - r_2|}$

ii) Le funzioni Ψ_{1s} sono autofunzioni di \hat{h} : $\hat{h}\Psi_{1s} = E_{1s}\Psi_{1s}$, dove $\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$

iii) Si suppone che $\Psi_0(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \cong \Psi_0^{HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \Psi_{1s}(\bar{r}_1)\Psi_{1s}(\bar{r}_2)$

Se Ψ_0^{HF} fosse autovalore, allora $\frac{\hat{H}\Psi_0^{HF}}{\Psi_0^{HF}} = C$, ma $\frac{\hat{H}\Psi_0^{HF}}{\Psi_0^{HF}} = 2E_{1s} + \frac{1}{|r_1 - r_2|}$

Se $\bar{r}_1 \rightarrow \bar{r}_2 \Rightarrow \frac{\hat{A}\Psi_0^{HF}}{\Psi_0^{HF}} \rightarrow \infty$, dovrebbe sempre essere costante se Ψ_0^{HF} fosse davvero l.v.

$$\lim_{\bar{r}_2 \rightarrow \bar{r}_1} \Psi_0^{HF}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \varphi^2(\bar{r}_1) = \varphi^2(\bar{r}_2)$$

• Metalli alcalini

I metalli alcalini possiedono un solo elettrone nello shell più esterno, detto **di valenza**, tale elettrone è nello stato s.

- i) Si comportano come se possedessero un solo elettrone con $l=0$
- ii) Posseggono un nucleo con carica positiva che lega più elettroni
- iii) Malgrado molti elettroni, la fisica e la chimica degli atomi alcalini si può ricondurre all'atomo di idrogeno
- iv) Oltre alle somiglianze, vi sono alcune differenze, ad esempio la riga più intensa dell'idrogeno è nell'UV, gli alcalini hanno la riga più intensa nel visibile.

• Metodo di Hartree (unità f. s.)

L'eq. di Schr per un atomo a più elettroni è data da

$$\hat{H}\Psi = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j < i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \Psi = E\Psi, \text{ dove } \Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

L'approssimazione di **campo medio** consiste nel sostituire a $\sum_{j < i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ un **potenziale medio** $\bar{V}_{ee}(r_i)$

$$\Rightarrow \hat{H} = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \bar{V}_{ee}(r_i) \right) = \sum_i \hat{h}_i$$

L'hamiltoniana è diventata somma di ham. di singolo elettrone, per cui le sue autofunzioni Ψ sono prodotti di N funzioni d'onda ψ_i autovalori di \hat{h}_i

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_{\alpha_1}(r_1) \dots \psi_{\alpha_N}(r_N), \text{ funzione d'onda di Hartree}$$

$$\text{dove } \hat{h}_i \psi_{\alpha_i}(r) = \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \bar{V}_{ee}(r) \right) \psi_{\alpha_i}(r) = E_{\alpha_i} \psi_{\alpha_i}(r)$$

• Campo medio + Roulle (a.m.)

Oltre ai limiti dell'appross. di campo medio, le f. d'onda di Hartree:

- Fornisce l'amp. di prob. in funzione delle posizioni, ma non in funzione delle proiezioni di spin degli N elettroni
- Non possiede proprietà di simmetria sotto scambi

La curva empirica da parte di Hartree di questo problema fu impostare che ne in uno stesso stato spaziale potessero coesistere massimo due elettroni

Ottinendo gli autovalori $E_{\alpha_1} < E_{\alpha_2} < E_{\alpha_3} < \dots$

$$\Rightarrow \Psi(r_1, \dots, r_N) = \psi_{\alpha_1}(r_1) \psi_{\alpha_2}(r_2) \psi_{\alpha_3}(r_3) \psi_{\alpha_4}(r_4) \dots$$

- Approssimazione di campo centrale

Si impone $\bar{\psi}_{ee}(r) \approx \psi_{ee}(r)$, $r=|r_e|$ (in realtà è eretto per lo st. fond di I e II gruppo)

$$\Rightarrow \psi_\alpha(r) = \psi_{nlm}(r) = R_{nlm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi); E_\alpha = E_{nl}$$

$\alpha = nlm$ perché, con l'impostazione fatta, il potenziale diventa centrale, dunque la parte angolare coincide con le armoniche sferiche.

Le autofunzioni vengono dunque classificate secondo $\alpha = nlm$ come gli orbitali atomici dell'atomo di idrogeno.

Siccome V_{ee} combia il potenziale centrale dell'idrogeno, allora E dipende non più solo da n ($-\frac{Z^2}{4\pi r^2}$) ma anche da $l \Rightarrow E = E_{nl}$

- Funzioni d'onda dell'idrogeno con Z qualunque

$$n=1, l=0 \quad R_{1s}(r) = 2Z^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{2}} \quad \text{non combia regno}$$

$$n=2, l=0 \quad R_{2s}(r) = 2\left(\frac{Z}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Z}{2}r\right) e^{-\frac{Zr}{2}} \quad \begin{matrix} \text{ha stesso } l \text{ della } 1s, \text{ per cui ha un nodo,} \\ \text{per essere radialmente ortogonale} \end{matrix}$$

$$n=2, l=1 \quad R_{2p}(r) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{2}r\right) e^{-\frac{Zr}{2}} \quad \begin{matrix} \text{Essendo la prima con } l=1, \text{ è ortogonale} \\ \text{angolarmente, non servono nodi} \end{matrix}$$

$$n=3, l=0 \quad R_{3s}(r) = 2\left(\frac{Z}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - 2\left(\frac{Z}{3}r\right) + \frac{2}{3}\left(\frac{Z}{3}r\right)^2\right) e^{-\frac{Zr}{3}} \quad \begin{matrix} \text{Due nodi per essere} \\ \text{ortogonale a } 1s \text{ e a } 2s \end{matrix}$$

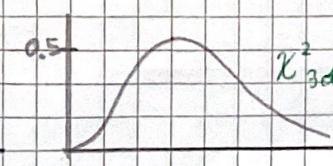
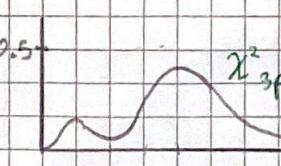
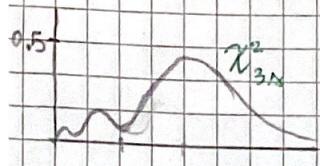
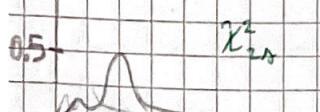
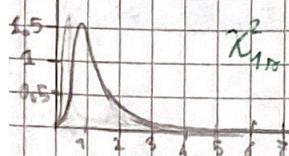
$$n=3, l=1 \quad R_{3p}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{3}r\right) \left(1 - \frac{1}{2}\frac{Z}{3}r\right) e^{-\frac{Zr}{3}} \quad \begin{matrix} \text{Ha un nodo, così è ortogonale} \\ \text{a } 2p \end{matrix}$$

$$n=3, l=2 \quad R_{3d}(r) = \frac{2}{3\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z}{3}r\right)^2 e^{-\frac{Zr}{3}} \quad \begin{matrix} \text{Non ha nodi perché è la prima} \\ \text{funzione radiale possibile con} \\ l=2, \text{ è angolarmente ortogonale} \\ \text{a tutti} \end{matrix}$$

Il numero di nodi è dato da $n-l-1$

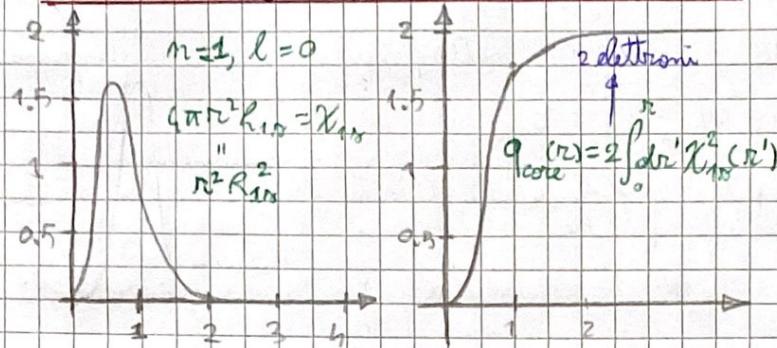
Si utilizza la funzione $\chi_{nl}(r) = r_n R_{nl}(r)$ perché $\chi_{nl}^2(r)$ è la densità di probabilità.

$$\text{Grafici di } 4\pi r^2 R_{nl}(r) = \chi_{nl}^2(r) = r^2 R_{nl}^2(r)$$



16

• Schermo elettrostatico del core 1s nel litio

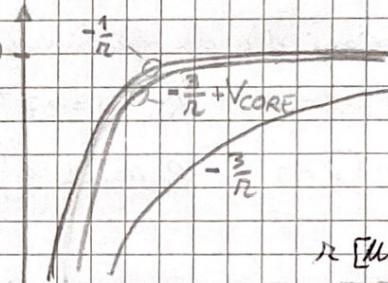


Il core 1s del litio ha un raggio proporzionale a quello corrispondente al massimo della probabilità radiale 1s.
Oltre il "raggio di core", l'integrale della carica 1s raggiunge il valore di 2 elettroni e in pratica non cambia più.

Dall'integrale sopra si può ottenere $q(r)$, con il teorema di Gauss si può ottenere il campo elettrico da esso prodotto.

Integrando il campo elettrico si ottiene $V_{\text{CORE}}(r) = V_{\infty} - [q_{\text{core}}]$

Fuori dal core, il potenziale attrattivo $-\frac{3}{r}$
del nucleo viene schermato dagli elettroni di core e a raggi abbastanza alti è vicino a $-\frac{1}{r}$



• Campo medio di Hartree: litio

Nell'approssimazione di Hartree, la f.d.o. del litio è il prod. delle f.d.o. dei primi 2 elettroni 1s e del terzo el. 2s (o uno stato $n \geq 2, l=0, \dots, n-1$)

$$\Psi(r_1, r_2, r_3) = \Psi_{1s}(r_1) \Psi_{1s}(r_2) \Psi_{m_l m_m}(r_3) = \Psi_{He}(r_1, r_2) \Psi_{m_l m_m}(r_3)$$

Due dei 3 elettroni schermano $Z = 3$ del nucleo, uno dei 3 occupa uno stato con $n \geq 2$ e ha forte prob. di trovarsi fuori dal core, dove vede, in media, una carica efficace $1 < Z^* < 3$

La distribuzione spaziale del terzo elettrone dipende da n e $l \Rightarrow$ anche Z^* visto dal III elettrone dipende da n e l : $Z^* = Z^*_{m_l}$

A causa delle distribuzioni viste a pag 15, gli stati con n crescente si penetrono di più nel nucleo, hanno dei picchi per raggi piccoli, per cui: $Z^*_{2s} = 1.26$, $Z^*_{2p} = 1.02$

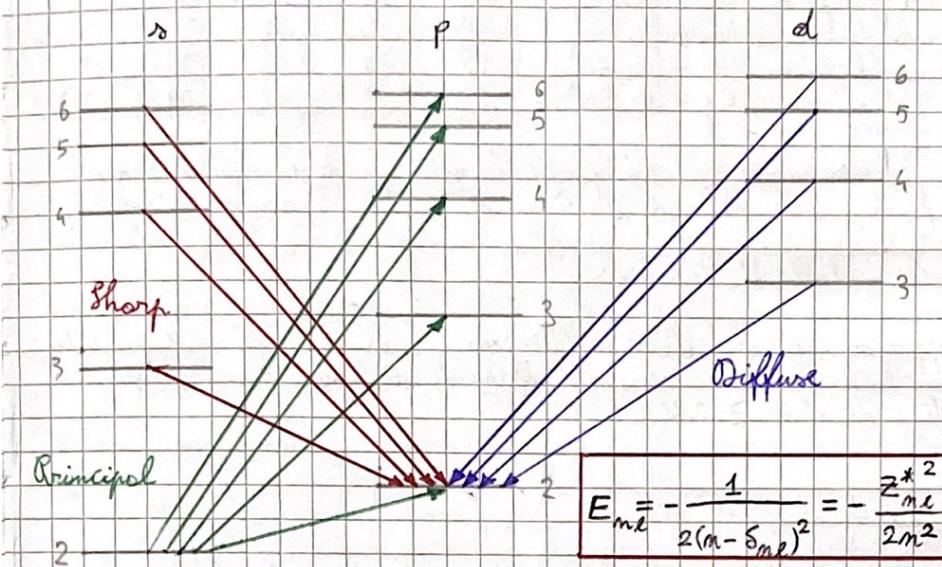
$$\text{ovvero: } -Z^2_{2s} < \epsilon_{2s} = -Z^{*2}_{2s}/8 < \epsilon_{2p} = -Z^{*2}_{2p}/8 < -1/8$$

A parità di l , gli stati con n crescente sono sempre meno penetranti e Z^* più vicina ad 1.

La carica efficace si stima confrontando gli spettri sperimentali con quello dell'idrogeno

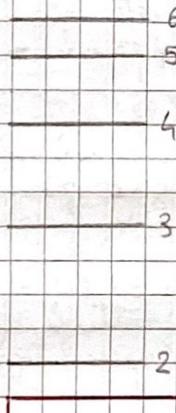
• Spettri sperimentali e carica efficace

Litio



Idrogeno

n



Dall'energia di prima ionizzazione si ottiene $E_{2\alpha} \rightarrow \delta_{2\alpha}, Z^{*}_{2\alpha}$

Dallo riga di assorbimento / emissione $2s-2p$ si ottiene $\Delta E_{2s-2p} \rightarrow E_{2p} \rightarrow \delta_{2p}, Z^{*}_{2p}$

Con il resto dello spettro ottico si ottengono tutti i δ_{nl}, Z^{*}_{nl}

La carica efficace Z^* dipende in egual misura da m e l , il difetto quantico δ dipende molto da l e poco da m , per cui δ è molto più piccolo di Z^*

Ad esempio, per il litio: $\delta_s \approx 0.4$; $\delta_p \approx 0.04$; $\delta_d = 0$ ($\delta_l = 0$ se $l > 2$)

• Ioni con un solo elettrone di valenza ($\text{Be}^+, \text{B}^{++}, \text{C}^{+++}$)

Negli alcalini, la carica nucleare efficace Z^* è vicino a 1, per cui si ha $E_{me} = -\frac{1}{2(n - S_{me})^2}$

che è analogo a $E_m = -\frac{1}{2n^2}$ dell'idrogeno che ha $Z=1$

Negli ioni con un solo elettrone di valenza, la carica Z^* di cui risentono gli orbitali di valenza è circa $Z_V = Z - N_c$, con N_c il numero degli elettroni interni che occupano gli orbitali del "core"

$$\text{e vale } E_{me} = -Z_V^2 \frac{1}{2(n - S_{me})^2}$$

Ad esempio, per gli elementi del II gruppo ionizzati una volta,

fuori dal "core" Z^* tende a 2 e i livelli sono $-\frac{4}{2n^2}$

18

- Difetti quantici Se negli alcalini

Nel litio, $\delta_l = 0$ per $l \geq 1$, nel sodio e nel potassio per $l \geq 2$, nel rubidio per $l \geq 3$, infatti la prob di trovare un elettrone con $l=2$ nel core del litio ($\approx l=3$ nel core di K ecc.) è circa 0%

	S _s	S _p	S _d	S _f	S _g
Li = [He] 2s ¹	0.40	0.04	0	0	0
Na = [Ne] 3s ¹	1.35	0.85	0.01	0	0
K = [Ar] 4s ¹	2.19	1.71	0.25	0	0
Rb = [Kr] 5s ¹	3.13	2.66	1.34	0.01	0

Il 19° elettrone di K riempie 4s invece che 3d perché lo schermo di 18 elettroni del core è così efficace (la penetrazione del 3d è così piccola) che la rimozione della degenerazione per $n=3$ ($E_{3p} < E_{3d} < E_{4s} \dots$) fa in modo che $E_{3d} > E_{4s}$, da ciò deriva la prima serie dei metalli di transizione.

Per $Z \geq 10$ diventano apprezzabili gli effetti relativistici: avviene lo sdoppiamento di tutte le righe d'assorbimento ed emissione (effetto di struttura fine), lo sdoppiamento è dell'ordine di $\alpha^2 Z^2 \approx 0.14$ eV

- Proprietà periodiche degli elementi

A causa delle proprietà viste fin ora, lungo un periodo aumenta l'energia di prima ionizzazione.

Il raggio covalente r_{co} aumenta lungo un gruppo e diminuisce lungo un periodo.

Il raggio r_{co} lungo un periodo e l'energia di prima ionizzazione aumenta perché lo stato 1s, per il th di Gauss è poco influenzato dallo schermo dei 2s e 2p, per cui, indipendentemente dal # di elettroni negli stati di valenza 2s e 2p, l'energia 1s in prima approssimazione sprofonda proporzionalmente a $Z^{5/2}$ e il raggio dell'orbitale 1s diminuisce come $1/Z$.

$$\underline{A} = \frac{1}{2} \underline{B} \times \underline{r}_e$$

$$\underline{\Delta} \cdot \underline{\nabla} = \frac{1}{2} (\underline{B} \times \underline{r}_e) \cdot \underline{\nabla}$$

• Atomo d'idrogeno: correzioni relativistiche, effetti di campo esterno

L'eq. di Schrödinger, Pauli e le correzioni relativistiche sono, rispettivamente, gli ordini 0, 1, 2 dell'equazione di Dirac nello sviluppo in potenze di $\frac{v}{c}$

• Atomo d'idrogeno in campo B

Consideriamo l'atomo d'idrogeno immerso in un campo $B = B_0(0, 0, 1)$, il campo introduce nell'eq. di Schr. un termine perturbativo $\mu_B \hat{l}_z B_0$, dove μ_B è il magnetone di Bohr, per B raggiungibili in lab. la perturbazione è correzioni sempre piccole rispetto allo spostamento dei livelli dell'idrogeno imperturbato:

$$\text{L'ham classica per massa e carica qualunque è } \hat{h} = \frac{1}{2m} (\underline{p} - q\underline{A})^2 + q\phi$$

$$\text{L'ham quantistico con massa e carica dell'elettr., } e = m_e = \hbar = 1, \text{ potenziale e. o. del proton e gauge di Coulomb è } \hat{h} = \frac{1}{2} (-i\nabla + \alpha A)^2 - \frac{1}{r} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - i\alpha \underline{A} \cdot \nabla + \frac{1}{2} \alpha^2 \underline{A}^2 - \frac{1}{r}$$

$$\text{Se } B = (0, 0, 1) \Rightarrow \underline{A} = \frac{B_0}{2} (-y, x, 0)$$

$$-i\alpha \underline{A} \cdot \nabla = -\frac{i\alpha}{2} (\underline{r} \times \nabla) \cdot \underline{B} = \frac{1}{2} \alpha \hat{l}_z B_0 \xrightarrow{\substack{\text{correzioni piccole rispetto allo spostamento} \\ \text{dei livelli atomici fino a } B \approx 1T}}$$

$$\frac{1}{2} \alpha^2 \underline{A}^2 = \frac{1}{8} \alpha^2 (r^2 B^2 - (\underline{r} \cdot \underline{B})^2) = \frac{1}{8} \alpha^2 B_0^2 (x^2 + y^2) \xrightarrow{\substack{\text{trascutabile rispetto al termine} \\ \text{precedente per } B_0 \text{ fino a } 1T}}$$

\Rightarrow L'H per un elettrone soggetto al campo elettrico del protone e ad un campo B

$$\text{est. eunif lungo } z \text{ è } \hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} + \frac{1}{2} \alpha \hat{l}_z B_0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} + \mu_B \hat{l}_z B_0, \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = \frac{\alpha}{2}$$

Le correzioni dovute al campo magnetico, anche per i più grandi B producibili, sono sempre piccole e ciò è fondamentale affinché sia valida una teoria perturbativa

Questo modello non è supportato sperimentalmente perché l'elettrone è dotato di

spin, per cui, dell'equazione di Pauli, al posto di $\mu_B \hat{l}_z B_0$ abbiamo

$$\mu_B (\hat{l}_z + 2\hat{s}_z) B_0, \text{ il rapp. gireomagnetico è doppio di quello del mom. angol. orbitale.}$$

• Correzioni relativistiche all'atomo d'idrogeno

Per quasi tutti gli atomi e B raggiungibili, la reale delle pert. magnetiche è paragonabile o minore di quelle delle correzioni relativistiche all'eq. di Schr. che non si possono trascurare

Per rappresentare l'idrogeno relativistico, si utilizza la base $(l \pm j, j, z)$ perché;

considerando le corr. rel., $\hat{h} = \hat{h}_0 - \frac{\alpha^2}{8} \hat{p}^4 + \frac{\alpha^2 z}{2} \pi \delta(\Pi) + \boxed{\frac{\alpha^2 z}{2} \frac{1}{r^3} \hat{l} \cdot \hat{s}}$ e in questa base $\hat{l} \cdot \hat{s}$ è diagonale, $\hat{l}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2} - \frac{z}{r}$

$$\text{N.B.: per atomi diversi dall'idrogeno, } \frac{\alpha^2 z}{2} \frac{1}{r^3} \hat{l} \cdot \hat{s} \rightarrow \boxed{\frac{\alpha^2/1}{2} \frac{dV}{r^3}} \hat{l} \cdot \hat{s}$$

Con le correzioni relativistiche i livelli di energia saranno dati da

$$E_m^{\text{esatto}} = mc^2 \left\{ \left[1 + \left(\frac{ze}{m-j-\frac{1}{2} + [(j+\frac{1}{2})^2 - e^2 \alpha^2]^{\frac{1}{2}} } \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} - 1 \right\}$$

$$E_m^{\text{appross}} = -\frac{e^2}{2m^2} \left[1 + \frac{(ze)^2}{m^2} \left(\frac{m}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

In questo caso sono degeneri gli stati con stesso m e j , la degenerazione coulombiana è in parte rimasta.

- Effetto Zeeman, Zeeman anomalo e Paschen-Back

Le regole di selezione in approssimazione di dipolo sono date da

$$\Delta s = 0, \Delta l = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$$

$\Delta m = 0$ si ottiene con luce polarizzata parallellamente a B e che quindi si propaga perpendicolarmente ad esso

$\Delta m = \pm 1$ si ottiene se la direzione di propagazione dell'onda è parallela al campo e quindi la polarizzazione è perpendicolare al campo.

Può capitare che, mediante lo strumento di misura, si possa scegliere la direzione di polarizzazione della luce osservata: benché siano ammesse transizioni con $\Delta m = 0, \pm 1$, se si sceglie di far passare solo polarizzazione parallela al campo, si osserveranno soltanto le linee di $\Delta m = 0$.

Lo split d'energia dei livelli atomici di un atomo immerso in un campo magnetico è dato da $\Delta E = g m_s \mu_B B$

Dove $g(l, s, j) = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$ è il fattore di Landé

Il campo magnetico è da considerarsi debole se lo split causato da esso è piccolo rispetto allo split dato dagli effetti relativistici

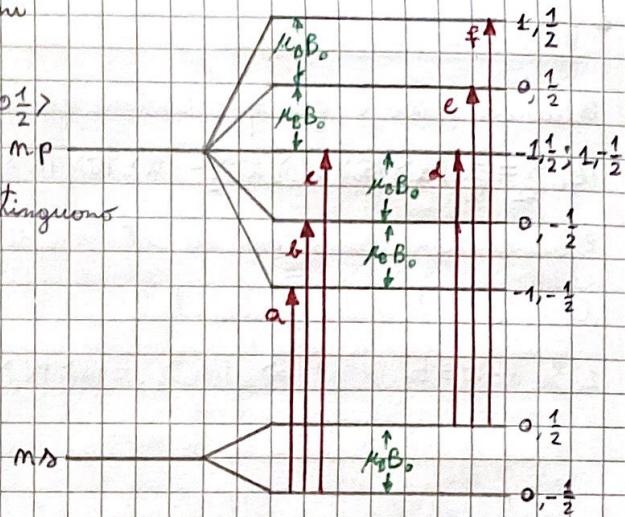
Nel caso opposto ci si trova nel regime di Paschen-Back, dove j non è più un buon numero quantico, i numeri quantici "bravi" saranno M_L e m_s e lo split sarà dato da $\Delta E = (m_e + 2m_s) \mu_B B + \langle \vec{s}(r) \rangle m_e m_s$, dove $\langle \vec{s}(r) \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle$

L'effetto Zeeman normale si vedrebbe in caso di effetti spin-orbita del tutto trascurabili: $\Delta E = \mu_B B_0 (l_z + 2s_z)$, gli effetti relativistici si possono trascurare per Z piccoli perché vanno come Z^2

I grafici dell'effetto Zeeman normale, le transizioni a, b, c avvengono anche a temperature piccole.

A temperature più alte si popola il livello e dunque avvengono le transizioni d, e, f.

Ricche le separazioni sono tutte uguali, si distinguono solo 3 transizioni (un triploto).



$$\begin{array}{c}
 + \frac{l}{2l+1} AS_0 J_{\text{grande}} \\
 \text{Empl} \curvearrowleft - \frac{l+1}{2l+1} AS_0 J_{\text{piccolo}}
 \end{array}$$

• Regole di Hund

Quando possono, gli spin tendono ad allinearsi, si può osservare il caso di due spin-orbitali:

$$|H_e\rangle_{\frac{1}{2},2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle_1|\bar{\alpha}\rangle_2|\alpha'\rangle_2|\bar{\alpha}'\rangle_1 - |\alpha\rangle_2|\bar{\alpha}\rangle_1|\alpha'\rangle_1|\bar{\alpha}'\rangle_2) = -|H_e\rangle_{\frac{1}{2},1}$$

Per costruzione, un dterm. di autostati di \hat{S}_z è e.v. di $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}$ con e.v. $S_z = -1, 0, 1$

Cerchiamo lo stato fondamentale

$$1. \text{ Se } \alpha = \alpha' = \uparrow \text{ o } \downarrow \Rightarrow |H_e\rangle_{1,2} = |\alpha\rangle_1|\bar{\alpha}\rangle_2 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\bar{\alpha}\rangle_1|\bar{\alpha}'\rangle_2 - |\alpha\rangle_2|\bar{\alpha}'\rangle_1)$$

Se $\alpha = \alpha' = \uparrow$ $\Rightarrow |H_e\rangle_{1,2} \equiv 0$ \Rightarrow se $\alpha = \alpha'$, è necessario $\uparrow \uparrow$ o $\downarrow \downarrow$, entrambi danno luogo allo stato fond. dell'elio, singoletto di spin.

$$2. \text{ Se } \alpha = \alpha' = \uparrow \text{ o } \downarrow \Rightarrow |H_e\rangle_{1,2} = |\bar{\alpha}\rangle_1|\bar{\alpha}'\rangle_2 \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle_1|\alpha'\rangle_2 - |\alpha\rangle_2|\alpha'\rangle_1)$$

Se $\alpha = \alpha' = \uparrow$ o \downarrow $\Rightarrow |H_e\rangle_{1,2} \equiv 0$, $|H_e\rangle_{1,2}$ è non nullo solo se $\alpha \neq \alpha'$ e i due stati $\alpha = \uparrow \uparrow, \alpha' = \downarrow \downarrow, \alpha = \downarrow \downarrow, \alpha' = \uparrow \uparrow$

hanno parte spaziale antivissima, parte di spin simile e corrispondono a $S_z = 1$ ne $\alpha = \uparrow$ e $S_z = -1$ ne $\alpha = \downarrow$

3. Se $\alpha' \neq \alpha$ e $\alpha' \neq \bar{\alpha}$ ottieniamo:

a) Stati non fattorizzabili

$$|1\alpha_2 2\alpha_1 \uparrow \downarrow\rangle_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\alpha\rangle_1|\uparrow\rangle_2|2\alpha\rangle_2|\downarrow\rangle_1 - |1\alpha\rangle_2|\uparrow\rangle_1|2\alpha\rangle_1|\downarrow\rangle_2)$$

b) Stati non e.v. di \hat{S}^2

$$c) \text{ Stati che nei casi } \uparrow \uparrow \text{ e } \downarrow \downarrow \text{ non sono riconducibili tra loro con un fattore di fase}$$

$$|1\alpha_2 2\alpha_1 \uparrow \uparrow\rangle_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\alpha\rangle_1|\uparrow\rangle_2|2\alpha\rangle_2|\uparrow\rangle_1 - |1\alpha\rangle_2|\uparrow\rangle_1|2\alpha\rangle_1|\uparrow\rangle_2)$$

Dai primi due casi abbiamo visto che se $|S_z|$ è max \Rightarrow il dterm. si fattorizza come spazio \times spin \Rightarrow autostati di \hat{S} e \hat{S}^2

Li servono e.v. di \hat{S} e \hat{S}^2 , non solo di \hat{S} \Rightarrow ricombiniamo gli stati ottenuti con uguali S_z per ottenere e.v. di \hat{S}^2

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\alpha_2 2\alpha_1 \uparrow \downarrow\rangle_{1,2} + |1\alpha_2 2\alpha_1 \downarrow \uparrow\rangle_{1,2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\alpha\rangle_1|2\alpha\rangle_2 - |1\alpha\rangle_2|2\alpha\rangle_1) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 + |\uparrow\rangle_2|\downarrow\rangle_1)$$

triplett
 $S=1, S_z=0$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\alpha_2 2\alpha_1 \uparrow \uparrow\rangle_{1,2} - |1\alpha_2 2\alpha_1 \downarrow \downarrow\rangle_{1,2}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\alpha\rangle_1|2\alpha\rangle_2 + |1\alpha\rangle_2|2\alpha\rangle_1) \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\uparrow\rangle_2|\downarrow\rangle_1)$$

singuletto
 $S=0, S_z=0$

Se pot. elettrone-elettrone è repulsivo e diverge ne $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow 0$, nei due casi $S=1$ e $S=0$, il diverso andamento della funz. d'onda per $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow 0$, legato alla diversa simmetria sotto scambio di due elettroni, farà sì che l'energia del triplett sia sempre inferiore a quella del singuletto, ciò vale anche per la funzione d'onda esatta perché la simmetria spaziale del triplett impedisce ai due elettronni di occupare la stessa posizione.