

DISPESA 2

Non c'è solo l'orbitale ma anche lo spin

Interaz spin orbita: interaz tra spin dell'elettone (o degli elettroni) e l'orbitale ovvero dove si trova l'elettone.

Funz d'onda dell'atomo di H $\psi_{n, l, m_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi)$

$n = 1, 2, 3$ $l = 0, 1, \dots, n-1$ $m_l = -l, \dots, +l$

Per lo stato fond $n=1 \Rightarrow l=0 \Rightarrow m_l=0$ e la funz corrispondente è ψ_{100}

Per $n=2 \Rightarrow l=0, 1 \Rightarrow m_l = 0, 1, -1$ e la funz sono ψ_{200} ψ_{210} ψ_{211} ψ_{21-1}

$E_n = -\frac{hcR}{n^2}$ $\frac{1}{n^2} = 1$

$-E_0 = 13.6 \text{ eV}$

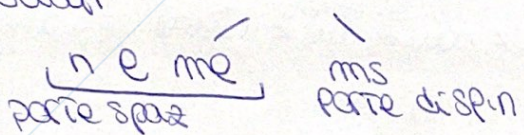
L'energia di tutti gli stati è la stessa. Un e^- in un atomo di H può occupare una serie di stati \neq per quanto riguarda le valore del mom angolare e tutti questi stati hanno stesse energie

$l=0 \rightarrow s$ $l=1 \rightarrow p$ $l=2 \rightarrow d$ $l=3 \rightarrow f$ $l=4 \rightarrow g$ $l=5 \rightarrow h$
 NOTA SPECTROSCOPICA definisce gli stati l caratteristici di un atomo idrogenoide

La funz d'onda tot non è solo funz delle coord spaziali, ma anche delle coord di spin

$\psi(r, \sigma) = \psi(r) \alpha(\sigma)$ spin up \uparrow
 $\psi(r) \beta(\sigma)$ spin down \downarrow
 > corrispondono alle 2 proiezioni possibili $+\frac{1}{2}$
 $-\frac{1}{2}$

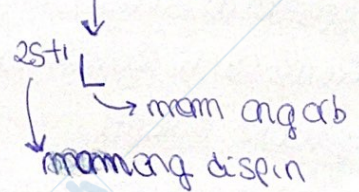
Quindi x ogni ψ spaziale ne servono 2 totali. La ψ totale ha a num quantici associati



L'energia trovata prima $E_n = -\frac{hcR}{n^2}$ è indep dallo spin x cui gli stati rimangono degeneri.

diff tra conf el e simboli di termine

$1s^2$
 ↓
 Ad una data conf el corrisponde 1 solo livello energetico 0 + di 1?
 Nell'atomo di H solo 1, ma in altri casi di +



- $L=0 \rightarrow S$
- $L=1 \rightarrow P$
- $L=2 \rightarrow D$
- $L=3 \rightarrow F$
- $L=4 \rightarrow G$
- $L=5 \rightarrow H$

↓
 I simboli di termine ma x mettere di distinguere i var livelli energetici associati ad una configura

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

101

2' interaz elettrostatica fra i due da una carica se originario + termini

2' interaz magnetica spetta il termine in + e well:

DISPENSA 3 Nell'atomo di He ho 2e⁻ quindi interaz elettrostatica tra 2e⁻

(He) $H = T + V$

$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \approx m_e$ moltiplicando = $m_e + m_N$

$T = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} = -\frac{1}{2} \nabla^2$ su trascuro la carica sulla μ

$H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$ con $Z=2$
 ↓ ↓
 elettrone 1 elettrone 2
 ↳ dist tra i 2 elettroni
 termine repulsivo

trascuro $\frac{1}{r_{12}}$ e scrivo H imperturbato come somma di H imperturbati per i due elettroni

$H = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} = H^0 + H^1$ $H^0 = H_1 + H_2$

Quindi la funz d'onda e' il prodotto di 2 f.d'onda degli atomi di He o vero 2 orb atomici

$\psi = \psi_1 \psi_2$

L'energia e' data dalla somma delle energie $E^0 = E_1 + E_2 = -R^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) = -8R$

H_1 e H_2 sono hamiltoniani idrogenoidi $H_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}$ $H_2 = -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}$

$\psi = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(r_2)$

Correz al 1° ordine

$E^1 = \langle \psi^0 | H^1 | \psi^0 \rangle = \langle \psi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(r_2) \rangle =$

$= \langle \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \rangle = J =$

INTEGRALE BI-ELETTRONICO J

↳ cio' che x'atta e' proprio questa interaz repulsiva tra i 2 elettroni

$= \int \psi_1(r_1) \psi_1(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_2(r_2) \psi_2(r_2) d\tau_1 d\tau_2 = \int \psi_1(r_1)^2 \frac{1}{r_{12}} \psi_2(r_2)^2 d\tau_1 d\tau_2$

ho la certezza di trovare l'elettrone 1 e l'elettrone 2 in quel volume

J e' 2.5R ed e' la correz al 1° ordine dell'energia

$E = E^0 + E^1 = -8R + 2.5R = -5.5R$

il valore spe e' -58R e si determina trovando l'energia di 1° e 2° quant

La diff e' 0.3R cioe' 4eV (0.3 · 136) e' troppo grande era non posso trascurare quindi la parte bas d'ovuta all'interaz dei 2 elettroni.

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Atomo di He in stato eccitato

Allo stato $n=2$ ho stati degeneri:

La config. e $(1s)^1(2s)^1$.

$\psi = \underbrace{\psi_{1s}}_{a \rightarrow 1s} \underbrace{\psi_{2s}}_{b \rightarrow 2s} = a(1)b(2) = b(1)a(2)$ sono 2 funz. degeneri:

$E^0 = E_1^0 + E_2^0 = E_{1s}^0 + E_{2s}^0 \quad \bar{E}^0 + E^{(1)}$

\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 $1s$ $2s$ $2s$ $1s$

$(1s)^2 \Rightarrow E = 2E_{1s} + J_{1s,1s}$

Costruiamo la matrice $\begin{vmatrix} H_{11}^{(1)} & H_{12}^{(1)} \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)} \end{vmatrix}$

$H_{11}^{(1)} = \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | a(1)b(2) \rangle = \langle \underbrace{a(1)a(1)}_{\text{densità di prob. classica}} | \frac{1}{r_{12}} | \underbrace{b(2)b(2)}_{\text{densità di prob. classica}} \rangle = J_{1s,2s}$ *repulsione tra 2 cariche che sta in 1s e l'altra che sta in 2s*

$H_{22}^{(1)} = \langle a(1)b(2) | \frac{1}{r_{12}} | b(1)a(2) \rangle = \langle \underbrace{a(1)b(1)}_{\text{densità di prob. classica}} | \frac{1}{r_{12}} | \underbrace{b(2)a(2)}_{\text{densità di prob. classica}} \rangle = K_{1s,2s}$ *integrale di repulsione di scambio*

Non è la controparte quantistica dell'interaz. classica coulombiana. *overlapping density, non è la densità di probabilità*

$\begin{vmatrix} J & K \\ K & J \end{vmatrix} \Rightarrow \det = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} J-E & K-E \\ K-E & J-E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} J-E & K \\ K & J-E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (J-E)^2 - K^2 = 0$

$\Rightarrow J^2 + E^2 - 2JE - K^2 = 0$ *integr. di sovrapp. : orbite atomiche di uno stesso atomo sono ortogonali quindi S=0*

$\Rightarrow E = E^{(1)} = \frac{2J \pm 2K}{2} = \begin{cases} J+K \\ J-K \end{cases}$ *Ricorda che \bar{E} è l'energia al 1° ordine ($E = \bar{E}^{(1)}$)*

$E = E^{(0)} + E^{(1)} = \begin{cases} E_a + E_b + J + K \\ E_a + E_b + J - K \end{cases}$ *la diff. in energia è $2K$*

Ho trovato gli autovalori, quindi posso trovare gli autovettori ovvero le c. linear. delle f. d'onda di partenza $(\psi_1 \pm \psi_2) \frac{1}{\sqrt{2}}$ $\psi_1 = a(1)b(2) \quad \psi_2 = b(1)a(2)$

$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \begin{bmatrix} J & K \\ K & J \end{bmatrix}$

Scego $E = J+K$

$\begin{cases} c_1(J-J-K) + c_2K = 0 \\ c_1K + c_2(J-J-K) = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} c_1(J-E) + c_2K = 0 \\ c_1K + c_2(J-E) = 0 \end{cases} \quad \begin{vmatrix} J-E & K \\ K & J-E \end{vmatrix} \quad \text{Ma } E = J+K$

$\begin{cases} -c_1K + c_2K = 0 \\ c_1K - c_2K = 0 \end{cases} \Rightarrow c_1 = c_2$

avrà una
lell'ac...

quindi per E^+ uso come che C_1 e C_2 . X determinare C impongo che la f.d'onda sia normalizzata

$$\psi^+ = C\psi_1 + C\psi_2 \quad \langle \psi^+ | \psi^+ \rangle = 1 \Rightarrow \langle C\psi_1 + C\psi_2 | C\psi_1 + C\psi_2 \rangle =$$

$$= C^2 [\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle] = 1$$

Sono normalizzate e ortogonali le ψ nell'auto di H , quindi $C^2(2) = 1$ cioè

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (a(1)b(2) + b(1)a(2))$$

Per ψ^- auto che $a = -c_2$, quindi $\psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (a(1)b(2) - b(1)a(2))$

In generale nel caso dell'He ottengo una f.d'onda che è comb. lineare di 2 prodotti di ab atomici ed ognuno ha energia \neq e se diff in energia e \neq $2k$.

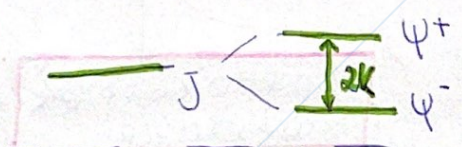
La ψ^+ è simmetrica rispetto allo scambio di e, la ψ^- è antisimmetrica

rimane se stesso

cambia di segno

$$\psi(1,2) = \pm \psi(2,1) \quad \begin{matrix} \text{se } + \text{ simm} \\ \text{se } - \text{ antisymm} \end{matrix} \Rightarrow \begin{matrix} \psi^+(1,2) = +\psi^+(2,1) \\ \psi^-(1,2) = -\psi^-(2,1) \end{matrix}$$

$$a(2)b(1) \pm b(2)a(1)$$



$$1 \quad \begin{matrix} \uparrow \alpha(1) \\ \downarrow \beta(1) \end{matrix}$$

$\begin{matrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \alpha(1)\beta(2) \\ \beta(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{matrix}$ } funz della base
disaccoppiate $\times k$
non c'è interaz tra 1 e 2

$$2 \quad \begin{matrix} \uparrow \alpha(2) \\ \downarrow \beta(2) \end{matrix}$$

per $\alpha(1)\alpha(2) = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$

Quando passo alla base accoppiata la funz è $|s_1, s_2, S, M\rangle$

Gli stati sono $(2s_1+1)(2s_2+1)$ quindi in questo caso $(2 \cdot \frac{1}{2} + 1)(2 \cdot \frac{1}{2} + 1) = 4$ sia \times la base acc che disaccopp.

Come trasformo le funz della base disacc in quelle della base accopp?

Ricordiamo che $S = s_1 + s_2, \dots, s_1 - s_2$ quindi qui 1, 0. per $S = 1 \Rightarrow 2s_1 + 1 = 3$
 $S = 0 \Rightarrow 2s_1 + 1 = 1$

Quindi auto tripletto e singoletto

Le funz della base accop zero c.i delle funz della base di accop.

$m_{s1} + m_{s2} = M$ rimane cost dalla base di accop ad accop

Quando $S=1 \Rightarrow M$ va da $+S$ a $-S$, cioè $1, 0, -1$

$S=0 \Rightarrow M=0$

Scrivo anziche, \times la base accop, $|s_1, s_2, S, M\rangle$ solo $|S, M\rangle$ perche s_1 e s_2 rimangono cost come detto sopra. Avro' $|0, 0\rangle$ $|1, 0\rangle$ $|1, 1\rangle$ $|1, -1\rangle$ come funz della base accop.

Scrivo \times la base di accop $|m_{s1}, m_{s2}\rangle$ quindi avro'

$\alpha \alpha$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$M=1$	} zero uguali adeg M della base accop
$\beta \alpha$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$M=0$	
$\alpha \beta$	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$M=0$	
$\beta \beta$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$M=-1$	

Quindi $|1, 1\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$

$\alpha(1) \alpha(2)$ e autofunz dello spin tot

$|1, -1\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$

$\beta(1) \beta(2)$ e autofunz dello spin tot

Le 2 comb lineari con $M=0$ mi devono generare 2 nuove funz con $M=0$

$\alpha\beta$ e $\beta\alpha$ cioè $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ e $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$

$|0, 0\rangle$ $|1, 0\rangle$

$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = |1, 0\rangle$ $S=1$ autofunz di tripletto e simmetriche

$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = |0, 0\rangle$ $S=0$ autofunz di singoletto ed antisimmetr

Matriche che le autofunz di tripletto sono simm c. spetto allo scambio di e- mentre quelle di singoletto sono antisimmetr

USO GLI OPERATORI DI SPIN X VERIFICARE CHE UNA FUNZ DI SPIN SIA AUTOFUNZ DI SPIN

Una autofunz di spin deve essere autofunz dell'operatore di spin S^2 e non solo di S_z .

$\hat{S}^2 \Rightarrow S(S+1)$ $\hat{S}_z \Rightarrow M$ (va da $+S$ a $-S$)

Per $S = \frac{1}{2}$ (doppetto) $\Rightarrow S^2 = \frac{1}{2}(\frac{3}{2}) = \frac{3}{4} = 0,75$

$S = 0$ (singoletto) $\Rightarrow S^2 = 0$

$S = 1$ (tripletto) $\Rightarrow S^2 = 2$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Caso di 1 e: porre nello stato di spin α e β ; i 2 stati α e β sono autofunz

di S_z e S^2

$$\hat{S}_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha \quad \hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \beta$$

$$\hat{S}^2 \alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \alpha = 0,75 \alpha \quad \hat{S}^2 \beta = 0,75 \beta$$

" S_z applicato ad α ci restituisce autovettore pari a $\frac{1}{2}$ "

autovettore
" S^2 applicato ad α ci restituisce autovettore pari a $0,75$ "

Introduciamo gli operatori scab

$$S^2 = S_+ S_- - S_x + S_x^2 \quad \text{e} \quad S^2 = S_- S_+ + S_x + S_x^2$$

elettrone

$$S_+ = S_+(1) + S_+(2)$$

$$S_- = S_-(1) + S_-(2)$$

- Esprimiamo attraverso:
- operatori proiezione del momento lungo l'asse x e al quadrato
 - operatori proiezione del momento lungo l'asse y e z
 - il prodotto degli operatori scab

Useremo questa

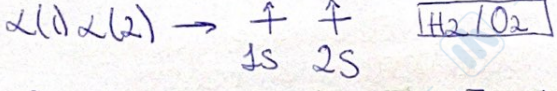
$$S_+ \alpha = 0 \quad S_- \alpha = \beta$$

$$S_- \beta = 0 \quad S_+ \beta = \alpha$$

S_+ non può abbassare α
 S_- non può abbassare β

S_- abbassa α a β
 S_+ alza β ad α

Esercizio 1



$$S^2 \alpha(1) \alpha(2) = [S_+ S_- - S_x + S_x^2] \alpha(1) \alpha(2)$$

$$S_x \alpha(1) \alpha(2) = [S_x(1) + S_x(2)] \alpha(1) \alpha(2) = \frac{1}{2} \alpha(1) \alpha(2) + \frac{1}{2} \alpha(2) \alpha(1) = 1 \alpha(1) \alpha(2)$$

$$S^2 \alpha(1) \alpha(2) = [1(1+1)] \alpha(1) \alpha(2) = 2 \alpha(1) \alpha(2)$$

$$S_x^2 \alpha(1) \alpha(2) = 1 \cdot 1 \alpha(1) \alpha(2) = 1 \alpha(1) \alpha(2)$$

$$S_+ S_- \alpha(1) \alpha(2) = S_- \alpha(1) \alpha(2) = [S_-(1) + S_-(2)] \alpha(1) \alpha(2) = \beta(1) \alpha(2) + \alpha(1) \beta(2)$$

$$S_+ [\beta(1) \alpha(2) + \alpha(1) \beta(2)] = [S_+(1) + S_+(2)] \beta(1) \alpha(2) + \alpha(1) \beta(2) =$$

$$= \alpha(1) \alpha(2) + 0 + 0 + \alpha(1) \alpha(2) = 2 \alpha(1) \alpha(2)$$

Tutto insieme $\Rightarrow S^2 \alpha(1) \alpha(2) = 2 \alpha(1) \alpha(2)$

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Esercizio 2

$$S^2 \alpha(1)\beta(2) = [S_1 + S_2 - S_{z1} + S_{z2}] \alpha(1)\beta(2)$$

$$S_z \alpha(1)\beta(2) = [S_{z1} + S_{z2}] \alpha(1)\beta(2) = \frac{1}{2} \alpha(1)\beta(2) - \frac{1}{2} \alpha(1)\beta(2) = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) \alpha(1)\beta(2) = 0$$

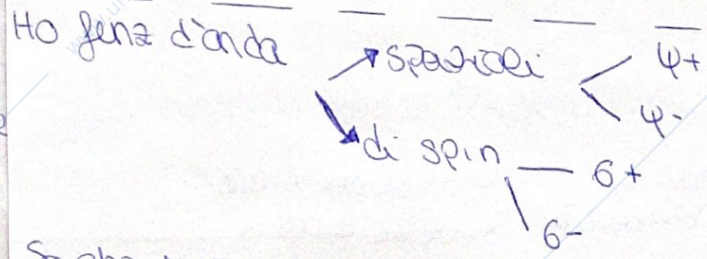
$$S_z^2 \alpha(1)\beta(2) = 0 \alpha(1)\beta(2)$$

$$S_- \alpha(1)\beta(2) = [S_-(1) + S_-(2)] \alpha(1)\beta(2) = \beta(1)\beta(2) + \alpha(1)0 = \beta(1)\beta(2)$$

$$S_+ \beta(1)\beta(2) = [S_+(1) + S_+(2)] \beta(1)\beta(2) = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$$

$$S^2 \alpha(1)\beta(2) = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2) - 0 \alpha(1)\beta(2) + 0 \alpha(1)\beta(2) = [1 - 0 + 0] \alpha(1)\beta(2) + [1] \beta(1)\alpha(2) = [1] \alpha(1)\beta(2) + [1] \beta(1)\alpha(2)$$

Non e' autofunz di spin xk restituisce la combina di 2 funzioni



So che $\psi_{TOT} = \psi_{SPAZ} \psi_{SPIN}$

- ~~$\psi_+ \sigma_+$~~
- $\psi_+ \sigma_-$
- ~~$\psi_- \sigma_-$~~
- $\psi_- \sigma_+$

} 4 funz d'onda TOT

Sperimentalmente gli unici stati possibili hanno ψ_{TOT} come prodotto di una parte simm per una antisymm

[Quindi ψ_{TOT} e' antisymm rispetto allo scambio di e^-]

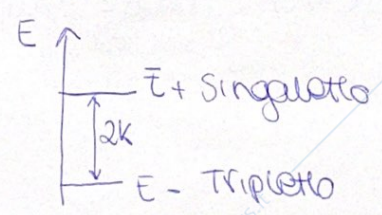
PRINCIPIO DI PAULI O DI ESCLUSIONE DI PAULI

La stessa coppia di e^- non pu' avere lo stesso set di num quantici: un e^- pu' occupare lo stesso orbitale spaziale ma non pu' avere stesso spin; se occupano orbitali spaziali \neq possono avere stesso spin

Per $(He) (1s)^1 (2s)^1$

- $\psi_+ \sigma_- \rightarrow$ Singoletto
- $\psi_- \sigma_+ \rightarrow$ Tripletto

$I_a + I_b + J + K$ correte de 1° ordine

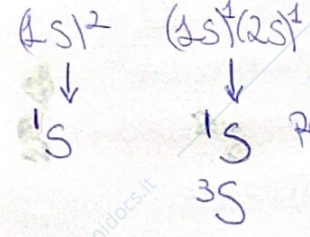


Lo stato di Tripletto e' + basso in energia dello stato di Singoletto

$\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ Singoletto ha autovalore 0

$\left. \begin{matrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \end{matrix} \right\}$ Tripletto
 $\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$ hanno autovalore 2

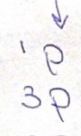
Simboli di termine He



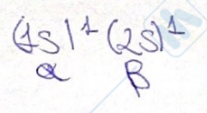
Perche' ho $\psi_{-6-} \rightarrow$ Singoletto $\rightarrow E+$
 $\psi_{-6+} \rightarrow$ Tripletto $\rightarrow E-$

ho 2 simboli di termine e 2 livelli energetici, di cui e' a + bassa energia il tripletto

Se questi $(1s)^1(2p)^1$ quindi He eccitato



Riprendiamo $\psi_{-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$
 tripletto r_1 r_2
 $\psi_{+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$
 Singoletto

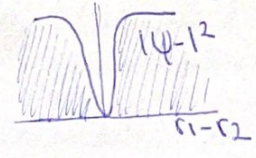
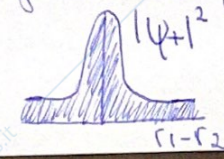


Se la posiz dell'elettrone 1 e' uguale a quella dell'elettrone 2? Hanno grande repulsione

Se $r_1 = r_2$ $\psi_{-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(r_1)\beta(r_2) - \beta(r_1)\alpha(r_2)) = 0$ si annulla la funz d'onda allo stato di Tripletto
 $\psi_{+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(r_1)\beta(r_2) + \beta(r_1)\alpha(r_2)) = \sqrt{2} \alpha(r_1)\beta(r_2)$ non si annulla la funz d'onda spaziale allo stato di Singoletto

Il tripletto e' + basso in energia xk e' + stabile ed e' sconveniente mettere 2 elettroni nella stessa posiz; se annulla generando la buca di Fermi; la funz d'onda

Allo stato di Singoletto la funz d'onda ha un massimo



il principio di antisimmetria ci dà un'indicazione su come costruire la f.d'onda di un sist multielettronico?

Introduciamo 2 spinorbitali $X = a(1)\alpha(1)$ o $X = a(1)\beta(1)$

Sapendo che definiamo gli orbitali $a(1)$ $b(1)$

Sapendo che per e^- He con conf $(1s)^2$, la $\psi^{TOT} = \Phi_A^{TOT} = X_1(1)X_2(2) = a(1)\alpha(1)a(2)\beta(2)$

Ma $\Phi_A(2,1) \neq \Phi_A(1,2)$? $\Rightarrow a(2)\alpha(2)a(1)\beta(1) \neq a(1)\alpha(1)a(2)\beta(2)$? NO
 non soddisfa il princ di antisimmetria e quindi $\Phi_A(2,1)$ lo chiamo Φ_B^{TOT}
 X ottenere la fenz antisymm devo prendere la combiaz delle 2 con segno -

$$\Phi_B^{TOT} = X_2(1)X_1(2) \quad \Phi_A^{TOT} = X_1(1)X_2(2) \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_A - \Phi_B] = \Phi_{ANTISymm} = \frac{1}{\sqrt{2}} [X_1(1)X_2(2) - X_2(1)X_1(2)] =$$

La scrivo come un det di Slater

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) \\ X_1(2) & X_2(2) \end{vmatrix}$$

- La dim è 2x2 quindi pari ai 2e in gioco (se ho n el avor dim n x n)

- ha una riga x ogni e⁻ → scambiano vuol dire scambiano pte
- ha una colonna x ogni spinorbitale

↓
 il det cambia segno

$$\frac{1}{N!} \begin{vmatrix} X_1(x_1) & \dots & X_N(x_1) \\ X_2(x_2) & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \vdots \\ X_1(x_n) & \dots & X_N(x_n) \end{vmatrix}$$

Riprendiamo $\frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)\alpha(1)a(2)\beta(2) - a(1)\beta(1)a(2)\alpha(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1)a(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]]$

$(1s)^2$
 $\Phi_{ANTISymm} = \psi_{SPAZ} \psi_{SPIN} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{SIMM} \cdot \text{ANTISymm} = a(1)a(2) \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$

il det di Slater soddisfa quindi il princ di antisimmetria e quanto riguarda il princ di esclusione?

Se $X_1 = X_2 \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} X_1(1) & X_1(1) \\ X_1(2) & X_1(2) \end{vmatrix} = 0 \quad X_1(1)X_1(2) - X_1(1)X_1(2) = 0$

Si \emptyset soddisfa xk se 2 elettroni occupano lo stesso orbitale il det va a 0

DISPENSA 4

Supponiamo che l'energia degli orb atomici idrogenoidi è identica per tutto gasci, ad es per 2s e 2p $\times k$ dipende solo dal num quantico princ 2...
Ma in realtà l'en dei 2s è + bassa dei 2p... Perché?

nel discutere He ($1s)^2$ abbiamo descritto la ψ come prod di 2 funz d'onda considerando $z=2$. Se voglio descrivere meglio la ψ devo tener conto dell'effetto della repulsione \rightarrow comporterà un ingrossamento dell'orbita $\times k$ un e^- vuole stare il + lontano possibile dall'altro.

Quindi considerando la repulsione + effetto sulla carica nucleare, conviene impiegare quest'ultima con la carica effettiva Z_{eff}

Z_{eff} per e^- He è 1,3 anziché 2 $\times k$ è attratto dal nucleo \times via della repulsione con l'altro $e^- \rightarrow$ in parte annulla il effetto di schermo

N.B!!
Non posso mai trarre la soluzione ma approssimata, quindi il mio obiettivo è di migliorare e se voglio predire una miglior energia e^- + vicino al valore reale \rightarrow APPROCCIO VARIATIONALE

Per un sist a muerelctroni:

$$\hat{H} = T_e + V_{en} + V_{ee} \rightarrow -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

esempio per e^- He

$$-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}}$$

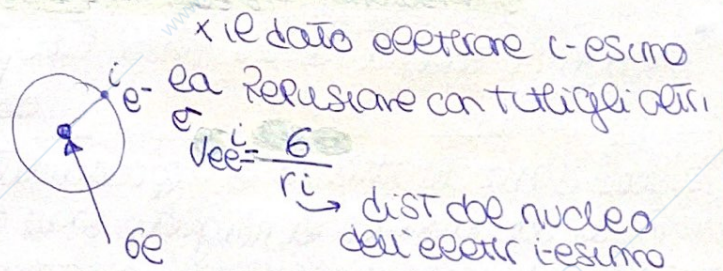
non voglio contare 2 volte la repulsione tra due e^-

Si sostituisce al termine di repulsione interelettronica V_{ee} , un termine di campo

contorno

$$V_{ee} = \sum_i \frac{\sigma}{r_i} \quad \text{interaz repuls}$$

effetto di tutti gli e^- sull' e^- stesso che sto considerando, pari ad una carica $6e$ sul nucleo.



Il vantaggio è che trasformo un termine non separabile in una sommatoria quindi rendo \hat{H} separabile

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \frac{6}{r_i} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{(Z-6)}{r_i} \rightarrow Z_{eff}$$

è l'effetto di tutti gli altri elettroni e^- di ridurre la carica sul nucleo, quindi $Z_{eff} < Z$

ℓ dipende dall'orbitale in cui sono e dalla posiz dell'elettrone, ma considero che dipenda solo dall'orbitale.

Ma ℓ dipende da l ?

La funz di distribuz radiale dell'orbitale $2s$ si avvicina ad un massimo x distanza che sono molto + piccole rispetto a quelle del valore massimo per la funz di distribuz radiale del $2p$.



L'elettrone nel $2s$ si avvicina di + al nucleo di quanto non si avvicini l'elettrone nel $2p$.

Se l'elettrone va vicino al nucleo e meno schermato $\Rightarrow \ell$ per gli orb s e + piccolo di ℓ per gli orb p .

E se $Z_{eff} = Z - \sigma$, se σ e + piccolo Z_{eff} e + grande $\Rightarrow Z_{eff}$ per gli orb s e + grande di Z_{eff} per gli orb p .

Per quanto riguarda l'energia $E = -\frac{Z_{eff}^2}{n^2}$, se Z_{eff} e grande l'energia e sempre + negative

\Rightarrow l'energia non e + degenera per orbitali con stesso n

Penetrazione grande = σ piccolo = Z_{eff} grande = Z bassa

La giustificazione deriva dall'elettrostatica classica...

Se abbiamo



l'interazione che l'elettrone sente e dovuta a tutta la carica che sta nella sfera calcolata di raggio pari alla distanza nucleo elettrone.

Posso descrivere questa interaz andando a sostituire una carica equivalente secondo

La diff di Energia di una stessa riga aumenta sempre di + deve tau periodica

La funz d'onda che ottengo e approssimata e voglio determinare i parametri, in modo da ottenere la migliore soluz possibile x un sist a molti elettroni.

Dato che l'approx degli orbitali e primitiva si usano gli ORBITALI DI SLATER (STO), la cui espressione e $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \text{fattore di normalizz x un'esponenz con } Z_{eff} \times \text{le armoniche sferiche e } Y_{lm}$

Gli STO sono stati i mattoni fondamentali x la costituz di orbitali molecolari.