

Chapter 1

Atomo di idrogeno

1.1 Atomo di Bohr

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

$$E = T + U = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \implies E_n = -\frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \frac{1}{n^2}$$

$$R_H(\infty) = \frac{m}{4\pi c \hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^3 c} \quad \text{Costante di Rydberg}$$

$$\frac{1}{\lambda_{ab}} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{hc} = R_H(\infty) Z^2 \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right)$$

1.2 Struttura fine e modello di Sommerfeld

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad \text{Costante di struttura fine}$$

1.3 Modello quantistico

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{x}}) \implies \hat{H} |\psi\rangle = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{x}}) \right] |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |l, m_l\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |l, m_l\rangle \\ \hat{L}_z |l, m_l\rangle &= \hbar m_l |l, m_l\rangle \end{aligned}$$

Relazioni di commutazione per gli **operatori di momento angolare**:

$$\left[\hat{L}_i, \hat{L}_j \right] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad \left[\hat{L}^2, \hat{L}_j \right] = 0$$

La funzione d'onda si può dividere in una **parte radiale** ed una **parte angolare**. La soluzione della prima è data dai **polinomi di laguerre** mentre quella della seconda è data dai **polinomi di legendre** che danno origine alle armoniche sferiche.

$$\langle \mathbf{x} | \psi \rangle = \psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (1.1)$$

Autovalori energetici di un **atomo di idrogeno**:

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \frac{Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{\hbar^2}$$

La probabilità che un elettrone nello stato quantico n, l si trovi all'interno di una sfera con un raggio pari a quello di Bohr è data da:

$$P = \int_0^{a_0} |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.2)$$

L'argomento dell'integrale è detto densità di probabilità radiale.

Il valore di aspettazione di una misura può essere determinato attraverso il calcolo del seguente integrale:

$$\langle r \rangle_{n,l} = \int_0^{\infty} r P_{n,l}(r) dr \quad (1.3)$$

1.4 Momenti angolari e magnetici nell'atomo di idrogeno

$$\hat{\mu}_l = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{L}} \quad \text{Momento magnetico}$$

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m} && \text{magnetone di Bohr.} \\ g_l & && \text{Fattore di Landé} \end{aligned}$$

1.5 Spin

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |s, m_s\rangle &= \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \\ \hat{S}_z |s, m_s\rangle &= \hbar m_s |s, m_s\rangle \end{aligned}$$

Per gli **operatori di spin** valgono le stesse regole di commutazione degli operatori di momento angolare.

$$\left[\hat{S}_i, \hat{S}_j \right] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} \hat{S}_k \quad \left[\hat{S}^2, \hat{S}_j \right] = 0$$

1.6 Interazione spin-orbita

$$\Delta E = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

Con $\mu = \mu_S$ solo Dio sa perché.

$$\hat{H}_{so} = \frac{g_s \mu_B}{2emc^2 \hbar} \frac{dV(\hat{\mathbf{r}})}{dr} \frac{\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}}{\hat{r}}$$

1.7 Momento angolare totale

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

Momento angolare totale

Possiamo esprimere il potenziale spin orbita nel seguente modo in termini di \hat{J} , il quale commuta con l'hamiltoniana.

$$\hat{H}_{so} = \frac{g_s \mu_B}{2emc^2 \hbar} \frac{dV(\hat{\mathbf{r}})}{dr} \frac{1}{2\hat{r}} \left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \right) \quad [\hat{J}^2, \hat{H}_{so}] = 0 \quad [\hat{J}_z, \hat{H}_{so}] = 0$$

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |j, m_j\rangle &= \hbar^2 j(j+1) |j, m_j\rangle \\ \hat{J}_z |j, m_j\rangle &= \hbar m_j |j, m_j\rangle \end{aligned}$$

Per gli **operatori di momento angolare totale** valgono le stesse regole di commutazione degli operatori di momento angolare e di spin.

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} \hat{J}_k \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_j] = 0$$

I valori di \hat{J} che è possibile ottenere combinando un valore di s ed un valore di l , sono variabili all'interno di un intervallo, e sono dati dalla seguente formula:

$$\begin{aligned} |l - s| \leq j \leq |l + s| \\ m_s + m_l = m_j \end{aligned}$$

1.8 Notazione spettroscopica

$$\begin{aligned} l = 0 &\rightarrow s, \quad l = 1 \rightarrow p, \\ l = 2 &\rightarrow d, \quad l = 3 \rightarrow f, \\ l = 4 &\rightarrow g, \quad l = 5 \rightarrow h. \end{aligned} \tag{1.4}$$

Lo stato dell'elettrone viene scritto indicando il valore di n , seguito dalla lettera associata a l e dal pedice j .

Ad esempio, per rappresentare lo stato $n = 2, l = 0, s = 1/2, j = 1/2$, si scriverà $2s_{1/2}$.

1.9 L'equazione di Dirac

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) - \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{dV(\hat{r})}{dr} \frac{\hat{S} \cdot \hat{L}}{\hat{r}} + \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\hat{r}) \right] |\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.5)$$

Livelli energetici ottenuti dall'equazione di Dirac:

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

Chapter 2

Atomo di Elio

2.1 Il problema dei tre corpi

L'hamiltoniana del sistema dell'atomo di elio è la seguente:

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1|} \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_2|} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|} \quad (2.1)$$

2.2 Approssimazione di ordine zero

Trascuriamo il termine di entanglement che complica la soluzione.

$$\left(\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}_1} \right] + \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hat{r}_2} \right] \right) |\psi^0\rangle = [\hat{H}_1 + \hat{H}_2] |\psi^0\rangle = E |\psi^0\rangle \quad (2.2)$$

otteneniamo così la seguente espressione per lo spettro:

$$E^0 = -\frac{m}{2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2.3)$$

Che prevedono un valore energetico per lo stato fondamentale ($n_1 = n_2 = 1$) di $-108.8eV$ un valore ben lontano dal valore sperimentale di $-79eV$.

2.3 Correzione perturbativa del livello fondamentale

Cercheremo di migliorare le stime precedenti utilizzando un primo metodo di approssimazione, la teoria perturbativa indipendente dal tempo.

$$\Delta E = \langle \Psi^0 | \hat{H}' | \Psi^0 \rangle \quad , \quad \hat{H}' = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \quad (2.4)$$

La seguente equazione fornisce la correzione portata dal termine perturbativo.

$$\Delta E = \frac{5e^2 Z}{32\epsilon_0 \pi a_0} = -\frac{5}{4} Z E_{Bohr} = \frac{5}{8} Z \text{ u.a.} \approx_{Z=2} 34eV \quad (2.5)$$

Attraverso la quale possiamo ottenere una nuova stima per il livello energetico fondamentale dell'atomo di Elio:

$$E \approx -108.8\text{eV} + 34\text{eV} = -74.8\text{eV} \quad (2.6)$$

Questo risultato rappresenta un netto miglioramento, avvicinandosi significativamente al valore sperimentale di -79eV .

2.4 Correzione variazionale del livello fondamentale

Data un'Hamiltoniana \hat{H} , è possibile stimare le autofunzioni $\Psi_n(x)$ associate agli autostati scegliendo una funzione di prova $\phi(\mathbf{x}, \mathbf{a})$, dove \mathbf{a} rappresenta un insieme di parametri liberi, minimizzando il valore del funzionale energetico:

$$E[\phi](\mathbf{a}) = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \quad (2.7)$$

2.5 Notazione spettroscopica

Introduciamo la notazione spettroscopica, che ci sarà utile per descrivere adeguatamente lo stato del sistema. Essa viene utilizzata per rappresentare in modo compatto il sistema attraverso i suoi numeri quantici. Adottiamo quindi la seguente notazione:

$$n^{2S+1}L_J \quad (2.8)$$

2.6 Stati eccitati e regole di selezione

Vogliamo comprendere cosa accade nel sistema quando gli elettroni si eccitano. grazie alla teoria quantistica, possiamo determinare quali transizioni siano più probabili e quali, invece, siano proibite.

Regole di selezione per uno ione idrogenoide

Dati due stati di un elettrone all'interno di uno **ione idrogenoide**, $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$, la probabilità che l'elettrone effettui una transizione tra questi due stati mediante **assorbimento o emissione di fotoni** è significativamente diversa da zero solo se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

$$\begin{aligned} \Delta s &= 0 \\ \Delta l &= \pm 1 & \Delta m_l &= 0, \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 & \Delta m_j &= 0, \pm 1 \end{aligned} \quad (2.9)$$

Nel caso in cui $j_1 = 0$, la variazione Δj non può essere nulla.

Nel caso in cui $m_j = 0$, la variazione Δj non può essere nulla.

Questi concetti si applicano direttamente anche alla trattazione dell'atomo di Elio e degli atomi a molti elettroni, per i quali le regole di selezione devono essere riformulate.

Dati due stati, $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$, di un **atomo multielettronico**, la probabilità che avvenga una transizione tra questi due stati per **assorbimento o emissione di fotoni** è significativamente diversa da zero solo se sono soddisfatte le seguenti condizioni:

$$\begin{aligned}\Delta S &= 0 \\ \Delta L &= \pm 1, & \Delta M_L &= 0, \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 & \Delta M_j &= 0, \pm 1\end{aligned}\tag{2.10}$$

dove L , M_L e S sono i numeri quantici totali.

Nel caso in cui $J_1 = 0$, la variazione ΔJ non può essere nullo.

Nel caso in cui $M_j = 0$, la variazione ΔJ non può essere nullo.

L'assorbimento di fotoni (radiazione EM) non è l'unico modo in cui gli elettroni di un atomo possono essere eccitati. Gli atomi possono modificare la loro energia e gli elettroni possono effettuare transizioni anche a seguito di urti o all'aumento di energia termica.

2.7 Correzione degli stati eccitati

In questa sezione ci occupiamo del calcolo della correzione dei livelli energetici corrispondenti a stati eccitati per un atomo di elio. Per farlo, applichiamo la teoria perturbativa indipendente dal tempo.

La correzione ad un livello energetico è data dalla seguente formula:

$$\Delta E_{\pm} = J_{ab} \pm \kappa_{ab}\tag{2.11}$$

$$J_{ab} = \int d^3x_1 d^3x_2 |\psi_a(\mathbf{x}_1)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} |\psi_b(\mathbf{x}_2)|^2 \quad \text{Integrale di Coulomb}$$

$$\kappa_{ab} = \int d^3x_1 d^3x_2 \psi_a^*(\mathbf{x}_2) \psi_a(\mathbf{x}_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|} \psi_b^*(\mathbf{x}_1) \psi_b(\mathbf{x}_2) \quad \text{Integrale di scambio}$$

L'effetto principale di questa interazione fra elettroni è quindi l'eliminazione della degenerazione rispetto a S.

Chapter 3

Gli atomi a più elettroni

3.1 Approssimazione di campo centrale

Iniziamo scrivendo la sua Hamiltoniana, trascurando per semplicità i termini relativistici. Possiamo pensare che ogni elettrone contribuisca all'energia totale con la propria Hamiltoniana idrogenoide a cui si aggiunge l'interazione tra gli N elettroni, ottenendo così l'espressione finale seguente:

$$\hat{H} = \sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 x_i} \right] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \quad (3.1)$$

In questo caso l'interazione tra gli elettroni è molto più intensa di quella presente nel caso di due soli elettroni, cresce significativamente con l'aumentare del loro numero. Di conseguenza, il termine di interazione non pu'ò essere trattato come una semplice perturbazione.

Per affrontare il problema, si adotta la cosiddetta **approssimazione di campo centrale**, che implica un cambio di prospettiva. Invece di considerare gli elettroni come particelle interagenti tra loro sotto l'influenza di un potenziale Coulombiano, li trattiamo come indipendenti, e immersi in un **campo centrale efficace**, diverso dal campo coulombiano che abbiamo utilizzato per descrivere l'atomo di H.

In un atomo a più elettroni, possiamo approssimare il sistema come un insieme di N elettroni indipendenti, ciascuno soggetto a un campo centrale descritto dall'espressione:

$$V(\mathbf{x}_i) = -\frac{Z}{x_i} + S(\mathbf{x}_i) = -\frac{Z}{x_i} + \left\langle \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{x_{ij}} \right\rangle \quad (3.2)$$

dove $S(\mathbf{x}_i)$, noto come termine di screening, rappresenta le componenti di interazione "centrale" con gli altri elettroni.

Notiamo che il termine di screening e quindi il campo centrale sentito da ogni elettrone non + definito in modo univoco: ogni elettrone avrà il $V(x_i)$ proprio. Distinguiamo questo termine per elettroni vicini ed elettroni lontani:

Elettroni lontani

$$V(\mathbf{x}_i) = -\frac{Z}{x_i} + S(\mathbf{x}_i) = -\frac{Z}{x_i} + \frac{N-1}{x_i} \approx -\frac{Z-(N-1)}{x_i} \quad (3.3)$$

Elettroni vicini

$$V(\mathbf{x}_i) = -\frac{Z}{x_i} + S(\mathbf{x}_i) \approx -\frac{Z}{x_i} + C. \quad (3.4)$$

A questo punto, l'hamiltoniana completa assumerà la seguente forma:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.5)$$

Che possiamo riformulare in modo da esprimerla come una di termini indipendenti e un termine perturbativo.

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 \quad (3.6)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r_i) \right) \quad \hat{H}' = \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \left(V_{\text{eff}}(r_i) + \frac{Z}{r_i} \right) \quad (3.7)$$

Quindi abbiamo ridotto il problema di molti corpi interagenti di un atomo a N elettroni alla risoluzione di un sistema di elementi indipendenti, che possono essere studiati separatamente; e un termine sufficientemente piccolo da poter essere trattato perturbativamente.

3.2 Autofunzioni e metodo iterativo di Hartree

Ci occupiamo di risolvere il problema agli autovalori associato all'hamiltoniana di un atomo multielettronico appena ricavata.

Vogliamo ora risolvere il problema agli autovalori definito per ogni \hat{H}_i come:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{x_i} + S(\mathbf{x}_i) \right] u_i = E_{n_i, l_i} u_i \quad (3.8)$$

Dove u_i è la funzione d'onda associata all'i-esimo elettrone.

Dobbiamo avvalerci di un metodo di approssimazione iterativo sviluppato dal fisico **Douglas Hartree**. Il metodo si basa sul calcolo del termine di screening attraverso la media delle interazioni elettromagnetiche tra gli elettroni. Questa approssimazione è nota come approssimazione di campo medio:

$$S(\mathbf{x}_i) = \sum_{j \neq i}^N \int \psi_j^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{x_{ij}} \psi_j(\mathbf{x}_j) d^3 x_j = \sum_{j \neq i}^N \langle u_j | \frac{1}{x_{ij}} | u_j \rangle \quad (3.9)$$

Da cui otteniamo l'equazione di Hartree:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{x_i} + S(\mathbf{x}_i) \right] u_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{x_i} + \sum_{j \neq i}^N \langle u_j | \frac{1}{x_{ij}} | u_j \rangle \right] u_i = E_i u_i \quad (3.10)$$

Il set di equazioni ottenuto, nonostante non sia risolvibile analiticamente, ha grande potenza, poiché consente di affrontare la soluzione tramite un metodo iterativo, che esponiamo di seguito:

1. Si ipotizza una forma per un potenziale di schermaggio di prova $S_0(\mathbf{x}_i)$;
2. Si inserisce $S_0(\mathbf{x}_i)$ nella Equazione di Hartree (3.10) e si risolve ottenendo gli autostati u_i^0 ;
3. Si utilizzano le u_i^0 all'interno dell'Eq 3.9 per valutare un'approssimazione migliore per il potenziale di schermaggio ottenendo $S_1(\mathbf{x}_i)$;
4. Si inserisce $S_1(\mathbf{x}_i)$ nell'Equazione di Hartree (3.10) per ottenere un'approssimazione migliore delle autofunzioni u_i^1 ;
5. Il ciclo viene ripetuto fino a ottenere $|S_{m+1}(\mathbf{x}_i) - S_m(\mathbf{x}_i)| < \delta$, dove δ è uno scarto predefinito.

Osservazione: Non c'è più degenerazione in l .

3.2.1 Distribuzione di densità radiale

I massimi di probabilità associati ai diversi orbitali elettronici si avvicinano sempre più verso l'origine man mano che Z aumenta, al crescere della carica nucleare, gli elettroni sono attratti maggiormente dal nucleo e gli orbitali elettronici riducono il loro raggio. I medesimi orbitali in atomi a Z crescente risultano più compatti, così come l'atomo nel suo insieme, che mantiene all'incirca le stesse dimensioni dell'ordine dell'Armstrong.

L'effetto di screening da parte degli elettroni più interni, frapposti fra il nucleo e l'ultimo elettrone, il più esterno, può essere interpretato come una vera e propria riduzione della carica nucleare. La carica efficace sentita dall'elettrone più esterno sarà uguale a quella sentita dall'unico elettrone dell'atomo di idrogeno.

3.3 Riempimento dei livelli elettronici

In un atomo con più elettroni, questi riempiono prima i livelli energetici disponibili a energia inferiore, rispettando il principio di Pauli, in modo da raggiungere la configurazione a minima energia.

Regole di Hund

1. Per una data configurazione elettronica, il termine a energia minima corrisponde a quello con il momento angolare di spin S massimo.
2. Per un dato valore di spin, il termine a energia minima è quello con il momento angolare orbitale L massimo;
3. Per un termine in cui è presente l'interazione spin-orbita, dati i valori di S e L , la minima energia corrisponde allo stato con il valore di:

J minimo se la subshell più esterna è più che mezza vuota

J massimo se la subshell più esterna è più che mezza piena

Se invece la shell è completamente piena a metà, la degenerazione in J viene mantenuta.

3.4 Spettroscopia a raggi X

Linee K
Linee L
Linee M

Legge di Moseley

$$\lambda = \frac{K}{(Z - \sigma)^2} \quad (3.11)$$

3.5 Correzioni perturbative all'Hamiltoniana di campo centrale

introduciamo nel modello le correzioni perturbative precedentemente trascurate, ovvero il termine \hat{H}' e l'interazione spin-orbita.

$$\hat{H} = \hat{H}_C + \hat{H}' + \hat{H}_{so} \quad (3.12)$$

Accoppiamento L – S

$$\hat{H}' \gg \hat{H}_{so}$$

In questo caso si considera primaria l'interazione tra gli elettroni, quindi il termine \hat{H}' .

Il potenziale risultante a cui sono sottoposti gli elettroni perde la sua simmetria centrale a causa delle interazioni non centrali fra elettroni. I momenti angolari dei singoli elettroni, l_i e s_i , non si conservano più, mentre rimangono conservati solo i valori totali L e S ;

Questo è il caso più comune, e risulta valido per atomi con valori di Z piccoli e intermedi.

Accoppiamento j – j

$$\hat{H}' \gg \hat{H}_{so}$$

L'interazione spin-orbita è predominante rispetto alle interazioni tra gli elettroni.

L'effetto spin-orbita diventa significativo solo per valori elevati di Z .

Si conservano i momenti angolari orbitali e di spin dei singoli elettroni, l_i e s_i , rendendo particolarmente rilevanti i momenti angolari totali individuali j_i , da cui deriva il nome dell'accoppiamento.

3.5.1 Accoppiamento $L - S$

3.6 Regole di selezione per atomi a N elettroni

Regole di selezione di un atomo multielettronico

Accoppiamento $L - S$, le regole di selezione sono le seguenti:

$$\begin{array}{ll} \Delta S = 0 & \Delta m_s = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 & \Delta m_L = 0, \pm 1 \end{array}$$

Accoppiamento $j - j$, le regole di selezione sono le seguenti:

$$\begin{array}{l} \Delta S = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta m_J = 0, \pm 1 \end{array}$$

In entrambi i casi, una transizione che parte da uno stato con L o J nullo non può mantenere questi numeri quantici invariati.

3.7 Campi magnetici esterni

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar} [\mathbf{L} + 2\mathbf{S}]$$

Momento magnetico totale

$$\begin{aligned} \mu &= g\mu_B \sqrt{J(J+1)} \\ \mu_z &= -g\mu_B m_J \end{aligned}$$

3.7.1 Effetto Zeeman

Si verifica con un **campo magnetico esterno debole** rispetto al campo magnetico interno associato all'interazione spin-orbita. In questo caso, l'accoppiamento tra L e S rimane dominante.

$$\Delta E_Z = \mu_B \left[1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] B_z m_j = \mu_B g_J B_z m_j \quad (3.13)$$

3.7.2 Effetto Paschen-Back

Si manifesta con **campo magnetico esterno intenso** da sovrastare l'accoppiamento spin-orbita, rendendo L e S tra loro indipendenti.

$$\Delta E_{PB} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \frac{\mu_B B}{\hbar} [L_z + 2S_z]. \quad (3.14)$$

$$\Delta E_{PB} = \mu_B B [m_L + 2m_S] \quad (3.15)$$

Chapter 4

L'interazione atomo-radiazione

Chapter 5

Molecole

5.1 Spettri molecolari

Oscillatore Armonico

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \quad (5.1)$$

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.2)$$

Rotatore Rigido

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} \quad (5.3)$$

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (5.4)$$

5.2 Legami molecolari

Potenziale di Morse

$$E_p(R) = E_{\text{diss}} \left(1 - e^{-\zeta(R-R_0)} \right)^2 \quad (5.5)$$

$$E_p(R) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} + \frac{\zeta}{R^9} \quad (5.6)$$

Il secondo rappresenta il potenziale di Morse per molecole ioniche

5.3 Hamiltoniana molecolare

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (5.7)$$

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad V_{nn}(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \quad V_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}$$

Potenziali dati dalle interazioni elettrone-elettrone, nucleo-nucleo e elettrone-nucleo.

Approssimazione di Born-Oppenheimer

Hamiltoniane come quella in Eq. 5.7 possono essere semplificate se valgono le seguenti condizioni:

$m/M \ll 1$ Il rapporto tra le masse di elettrone e nucleo è molto grande

Adiabatico Si possa pensare che il nucleo e l'elettrone non scambino energia

In queste condizioni possiamo disaccoppiare l'Hamiltoniana dividendola in una parte riferita agli elettroni \hat{H}_e e in una per i nuclei \hat{H}_n . Cosicché l'autofunzione del sistema possa essere scritta nel modo seguente:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{R})\psi_e^{(R)}(\mathbf{r}), \quad (5.8)$$

dove R è considerato un parametro all'interno di ψ_e . Dove ψ_e e ψ_n risolvono separatamente le equazioni agli autovalori per \hat{H}_e e \hat{H}_n .

5.4 Metodo LCAO

Per risolvere il problema agli autovalori degli elettroni si utilizza una particolare versione del metodo variazionale detta LCAO, ossia: Linear Combination of Atomic Orbital.

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j = \det |H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (5.9)$$

5.5 Approssimazione armonica

$$E_N = \hbar\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\Theta} + V(R_e). \quad (5.10)$$

5.5.1 Livelli rotazionali

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1) \exp \left[-\frac{BhcJ(J+1)}{k_B T} \right] \quad (5.11)$$

Per questi vale la regola di selezione $\Delta J = \pm 1$ e possono essere emesse lunghezze d'onda solo da salti fatti da livelli adiacenti, che danno il valore:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E_{rot}}{hc} = 2B(J+1) \quad (5.12)$$

La distanza tra due lunghezze d'onda adiacenti è valutabile facilmente attraverso la seguente espressione:

$$\Delta\lambda^{-1} = \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) = 2B = \frac{\hbar}{2\pi\Theta c} \quad (5.13)$$

5.6 Spettro completo e potenziale di Morse

$$E_T = E_e + E_r + E_v = E_e(R_0) + \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1) + \hbar\omega_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (5.14)$$

All'interno di una molecola biatomica, assunta valida l'approssimazione di dipolo, le transizioni tra due stati hanno probabilità massima di avvenire se:

1. Avvengono tra stati che posseggono la stessa distanza intranucleare R ;
2. Avvengono quando l'autofunzione vibrazionale è al suo massimo, ossia al massimo della variazione di R da R_0 .

Chapter 6

Solidi