

Struttura della Materia

Proff. G. Onida e R. Guerra, a.a. 2024-25

Leonardo Cerasi¹, Lucrezia Bioni

GitHub repository: [LeonardoCerasi/notes](#)

¹leo.cerasi@pm.me

Indice

Indice	ii
Introduzione	1
I Atomi e Molecole	4
1 Atomi Idrogenoidi	6
1.1 Principio variazionale di Ritz	6
1.2 Soluzione analitica	7
1.2.1 Funzione d'onda angolare	8
1.2.2 Funzione d'onda radiale	8
1.3 Spettro energetico	9
1.3.1 Atomo di idrogeno	9
1.3.2 Modello di Bohr	9
1.4 Momento magnetico e spin	10
1.4.1 Esperimento di Stern-Gerlach	11
1.4.2 Spin elettronico	11
1.5 Struttura fine	12
1.5.1 Interazione spin-orbita	12
1.5.2 Correzione cinetica relativistica	14
1.5.3 Lamb shift	15
1.6 Struttura iperfine	16
1.7 Transizioni elettroniche	17
1.7.1 Decadimento spontaneo	17
1.7.2 Decadimento stimolato	19
1.8 Campo magnetico esterno	22
1.8.1 Limite Paschen-Back	22
1.8.2 Limite Zeeman	22
1.8.3 Linee spettrali	23
2 Atomi a Più Elettroni	24
2.1 Approssimazione a particelle indipendenti	24
2.1.1 Particelle identiche	24
2.1.2 Elettroni non-interagenti	26
2.2 Atomi a 2 elettroni	27

2.2.1	Stati eccitati	28
2.2.2	Elettroni interagenti	28
2.3	Atomi a N elettroni	29
2.3.1	Atomi idrogenoidi	31
2.3.2	Tavola periodica	31
2.4	Spettroscopia	34
2.4.1	Transizioni di dipolo elettrico	34
2.4.2	Eccitazioni di core	35
2.4.3	Campo magnetico esterno	36
3	Molecole	38
3.1	Separazione adiabatica	38
3.2	Legami	40
3.2.1	H_2^+	40
3.2.2	Legami covalenti e ionici	44
3.2.3	Classificazione	46
3.3	Spettri molecolari	47
3.3.1	Spettro rotazionale e roto-vibrazionale	47
3.3.2	Eccitazioni elettroniche	50
II	Solidi	52
4	Fisica Statistica	54
4.1	Operatore densità	54
4.2	Ensemble all'equilibrio	55
4.2.1	Ensemble microcanonico	55
4.2.2	Ensemble canonico	55
4.2.3	Termodinamica	56
4.3	Sistemi ideali	58
4.3.1	Limite ad alta temperatura	59
4.3.2	Limite a bassa temperatura	64

Introduzione

Il problema generale che si va ad analizzare è il sistema di N_n elettroni ed N_n nuclei atomici, il cui moto non-relativistico è affetto solo dall'interazione elettromagnetica ed è dunque descritto dall'Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{nn} + V_{ee}$$

L'energia cinetica totale dei nuclei è:

$$T_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2}{M_{\alpha}}$$

dove $\mathbf{P}_{\mathbf{R}_{\alpha}}$ è il momento coniugato alla posizione \mathbf{R}_{α} dell' α -esimo nucleo, mentre l'energia cinetica degli elettroni è:

$$T_e = \frac{1}{2m_e} \sum_i \mathbf{P}_{\mathbf{r}_i}^2$$

dove $\mathbf{P}_{\mathbf{r}_i}$ è il momento coniugato alla posizione \mathbf{r}_i dell' i -esimo elettrone. I potenziali d'interazione elettromagnetica sono invece:

$$V_{ne} = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}$$

$$V_{nn} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}|}$$

$$V_{ee} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

La risoluzione analitica di questo problema è possibile solo in un numero limitato di casi, mentre la sua integrazione numerica scala in complessità esponenzialmente con $N = N_e + N_n$.

Nella formulazione di tale Hamiltoniana, si sono applicate alcune approssimazioni:

1. corpi puntiformi: mentre per l'elettrone, in quanto particella fondamentale, questa assunzione è sempre lecita, per il nucleo atomico essa è possibile visto che il rapporto tra raggio nucleare e raggio atomico è dell'ordine di 10^{-3} , oltre al fatto che le energie in gioco nei processi atomici (~ 1 eV) non sono sufficienti ad eccitare i gradi di libertà interni del nucleo (~ 1 MeV);
2. moto non-relativistico: alcune correzioni relativistiche (es.: interazione spin-orbita) possono essere trattate perturbativamente;
3. sistema isolato: si assume il sistema non-interagente con l'ambiente esterno ed in assenza di campi esterni.

Si noti che mentre i sistemi a singola particella godono di determinate simmetrie, quelli a molti corpi possono presentare delle rotture spontanee di simmetria: ciò è particolarmente evidente nei sistemi molecolari, mentre in quelli atomici è presente ma in misura minore, ed avviene poiché nei casi in cui una rottura di simmetria permetta di abbassare l'energia totale del sistema.

Ordini di grandezza Innanzitutto, conviene definire la coupling constant dell'interazione elettromagnetica:

$$e^2 \equiv \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2.3071 \cdot 10^{-28} \text{ J m} = 14.3387 \text{ eV Å}$$

La scala del moto elettronico nell'atomo è data dal *raggio di Bohr*:

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.529177 \text{ Å}$$

Evidenze sperimentali mostrano che gli atomi nella materia sono distanziati nell'ordine di $2a_0 - 10a_0$. La scala delle interazioni elettromagnetiche in ambito atomico/molecolare è dunque data dall'*energia di Hartree*:

$$E_{\text{Ha}} \equiv \frac{e^2}{a_0} = 4.35974 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 27.2114 \text{ eV}$$

La tipica timescale del moto elettronico si ottiene dal principio d'indeterminazione:

$$t_0 = \frac{\hbar}{E_{\text{Ha}}} = 2.4189 \cdot 10^{-17} \text{ s}$$

Ciò permette di calcolare la scala delle velocità elettroniche, confermando l'approssimazione non-relativistica:

$$v_0 = \frac{a_0}{t_0} = 2.1877 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1} \simeq 0.01c$$

La scala dei fenomeni relativistici nella dinamica elettronica è data dalla *costante di struttura fine*:

$$\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{e^2}{\hbar c} = 7.29734 \cdot 10^{-3} \simeq \frac{1}{137.036}$$

Comparando con le onde elettromagnetiche, la scala delle distanze interatomiche ($\sim 1 \text{ Å}$) corrisponde alla regione dei raggi X, mentre quella delle frequenze elettroniche (e dunque di E_{Ha}) corrisponde alla fascia UV ($\lambda \sim 10^3 a_0$); le frequenze tipiche (e dunque le energie) del moto nucleare sono invece associate alla regione IR ($\nu \sim 5 \text{ THz}$).

Spettroscopia Gli esperimenti spettroscopici sono quelli in cui una proprietà caratterizzante l'interazione tra radiazione e materia è misurata in funzione della frequenza della radiazione incidente sul campione che si vuole studiare. I principali tipi di spettroscopia sono due:

1. assorbimento: un fascio collimato di luce monocromatica incide sul bersaglio; se la frequenza della radiazione coincide con quella di una transizione specifica del campione, ci sarà un importante assorbimento di fotoni: questo sarà visibile plottando l'intensità della radiazione emergente dal campione $I(\omega)$, ottenendo il cosiddetto spettro d'assorbimento;
2. emissione: il campione viene portato in uno stato eccitato (es.: bombardandolo di elettroni o fotoni alto-energetici), dunque emetterà della radiazione ad ogni transizione di diseccitamento, la quale va a formare il cosiddetto spettro d'emissione.

Gli spettri atomici e molecolari sono dunque caratterizzati da picchi monocromatici, detti linee, associate a transizioni risonanti tra stati $|i\rangle, |f\rangle$ che determinano linee a $\omega_{if} = \frac{1}{\hbar} |E_i - E_f|$. Sebbene a livello teorico queste linee sarebbero delle δ di Dirac, sperimentalmente si misurano sempre delle righe più o meno strette; le cause dell'allargamento delle linee spettrali sono sia intrinseche che estrinseche, e principalmente sono:

1. risoluzione sperimentale: tipicamente determinata da vari effetti aleatori, dunque determina una forma gaussiana; può essere migliorata con accorgimenti tecnici;
2. allargamento naturale: dovuto al fatto che gli stati eccitati, sebbene stazionari in prima approssimazione, vengono resi instabili dall'interazione con le fluttuazioni di punto-zero del campo elettromagnetico (quantistico); si determina dunque un decadimento spontaneo di tutti gli autostati d'energia (eccetto il ground state) che, sebbene randomico per un singolo atomo, segue una legge statistica per un sistema a molti atomi:

$$N(t) = N_0 e^{-\gamma t} = N_0 e^{-t/\tau}$$

dove γ è la costante di decadimento e τ la vita media dello stato eccitato, la quale setta la durata tipica della spettroscopia. Dal principio d'indeterminazione, si trova che l'energia di uno stato eccitato non è misurabile con precisione migliore di:

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau} = \hbar\gamma$$

Ciò causa dunque l'allargamento naturale delle linee spettrali secondo la Lorentziana:

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma^2}{(\omega - \omega_{if})^2 + \gamma^2}$$

Gli stati atomici eccitati hanno $\tau \sim 1$ ns, dunque l'allargamento è di $\Delta E \sim 1$ μ eV.

3. allargamento Doppler: nel caso di un campione in fase gassosa, il moto termico randomico degli atomi/molecole determina un red/blue-shift delle frequenze di transizione, a seconda della velocità casuale dell'atomo/molecola che decade; si ha un allargamento gaussiano delle righe spettrali, che determina:

$$\Delta\omega_{\text{Doppler}} = \omega_{if} \sqrt{8 \ln(2) \frac{k_B T}{Mc^2}}$$

A temperatura fissata, gli atomi/molecole più leggeri si muoveranno più velocemente, determinando un allargamento maggiore (sempre nell'ordine dei μ eV).

Si ha dunque un allargamento totale pari alla somma in quadratura di questi allargamenti singoli.

Parte I

Atomi e Molecole

Atomi Idrogenoidi

1.1 Principio variazionale di Ritz

Per lo studio di un sistema quantistico, è utile dimostrare un principio variazionale sul valore di aspettazione dell'Hamiltoniana \mathcal{H} del sistema, ovvero sull'energia:

$$E[\psi] := \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \in \mathbb{R} \quad (1.1)$$

Proposizione 1.1.1

Il valore di aspettazione di una Hamiltoniana su un suo autostato è stazionario.

Dimostrazione. Prendendo una variazione infinitesima $|\psi + \delta\psi\rangle$ ed usando $\mathcal{H}|\psi\rangle = E[\psi]|\psi\rangle$:

$$\begin{aligned} \delta E &= E[\psi + \delta\psi] - E[\psi] = \frac{\langle \psi + \delta\psi | \mathcal{H} | \psi + \delta\psi \rangle}{\langle \psi + \delta\psi | \psi + \delta\psi \rangle} - \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &\simeq \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathcal{H} | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \mathcal{H} | \psi \rangle - E[\psi] \langle \psi | \delta\psi \rangle - E[\psi] \langle \delta\psi | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{2\Re \langle \delta\psi | (\mathcal{H} - E[\psi]) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle} = 0 \end{aligned}$$

□

Teorema 1.1.1: Principio variazionale di Ritz

Detto $|\psi_0\rangle$ lo stato fondamentale di \mathcal{H} , allora $E[\psi] \geq E[\psi_0] \equiv E_0 \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}$.

Dimostrazione. Data una base di autostati $\{u_n\} : \mathcal{H}|u_n\rangle = E_n|u_n\rangle \wedge \langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm}$, dove u_0 è il ground state con $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$, per il generico stato $|\psi\rangle = \sum_n A_n |u_n\rangle$:

$$E[\psi] - E_0 = \frac{|A_0|^2 E_0 + \sum_{i \neq 0} |A_i|^2 E_i}{|A_0|^2 + \sum_{i \neq 0} |A_i|^2} - E_0 = \frac{\sum_{i \neq 0} (E_i - E_0) |A_i|^2}{|A_0|^2 + \sum_{i \neq 0} |A_i|^2} \geq 0$$

□

Questo risultato è utile poiché permette di trovare il ground state minimizzando l'energia: se si parametrizza la funzione d'onda, il ground state sarà dato dal set di parametri per cui si ha il minimo dell'energia.

Una possibile applicazione è quella di ottimizzare i coefficienti di uno sviluppo di una funzione d'onda su una base di funzioni d'onda fissate: vedendo i coefficienti della combinazione lineare come parametri, minimizzando l'energia si ottiene un sistema lineare di equazioni la cui risoluzione fornisce i parametri che meglio approssimano la funzione d'onda reale. Questo è il caso, ad esempio, della Linear Combination of Atomic Orbital, nel quale si esprime la funzione d'onda di una molecola come combinazione lineare delle funzioni d'onda dei suoi atomi costituenti.

Questo metodo può essere ulteriormente generalizzato facendo variare parametricamente anche le funzioni d'onda di base sulle quali si effettua lo sviluppo (es.: metodo di Hartree-Fock).

1.2 Soluzione analitica

L'atomo a singolo elettrone (o idrogenoide) è uno dei pochi casi in cui l'equazione di Schrödinger può essere risolta analiticamente. Essendo il potenziale coulombiano un potenziale radiale a simmetria sferica, si può separare il problema in moto del centro di massa e moto radiale: essendo la massa nucleo M migliaia di volte quella dell'elettrone m_e , il centro di massa può essere approssimato con la posizione stessa del nucleo. La correzione di massa ridotta diventa importante quando si considerano atomi esotici, come ad esempio l'idrogeno muonico (sistema legato protone-muone).

Concentrandosi sull'Hamiltoniana di moto relativo (quella del centro di massa è semplicemente l'Hamiltoniana di particella libera):

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Ze}{r} \quad (1.2)$$

dove $\mathbf{r} \equiv \mathbf{R} - \mathbf{r}_e$ e $\mu \equiv (M^{-1} + m_e^{-1})^{-1}$. In coordinate sferiche si trova:

$$\nabla^2 = \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}$$

Dato che $[\mathcal{H}, \hat{L}^2] = 0$, si può cercare una soluzione $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi)$ in funzione delle autofunzioni di \hat{L}^2 : questi sono le armoniche sferiche $Y_{\ell,m} : \hat{L}^2 Y_{\ell,m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell,m}$, con $\ell \in \mathbb{N}_0$ e $-\ell \leq m \leq \ell$. Scrivendo $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$ si ha:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} \right) + V_{\ell}(r) \right] R(r) = ER(r) \quad V_{\ell}(r) \equiv -\frac{Ze}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \quad (1.3)$$

Risolvendo questa equazione si trova che la funzione d'onda radiale dipende da un numero quantico, il *numero quantico radiale* n_r , tale per cui:

$$E_{n_r, \ell} = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2 (n_r + \ell + 1)^2}$$

Questo numero quantico rappresenta il numero di nodi nella funzione d'onda radiale $R_{n_r, \ell}(r)$, nel caso di un potenziale radiale a simmetria sferica. Conviene definire un numero quantico equivalente, il *numero quantico principale* $n \equiv n_r + \ell + 1$, così che:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 \mu}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2}{2} E_{\text{Ha}} \frac{\mu}{m_e} \frac{1}{n^2} \quad (1.4)$$

Vale inoltre che $0 \leq \ell \leq n - 1$.

Degenerazione Dallo spettro energetico Eq. 1.4 si vede che l'energia non dipende né da m né da ℓ : nel primo caso si parla di *degenerazione necessaria*, in quanto è una degenerazione dovuta alla simmetria sferica del problema e comporta $d(\ell) = 2\ell + 1$, mentre nel secondo caso si ha una *degenerazione accidentale*, legata alla forma particolare del potenziale coulombiano. La presenza di quest'ultima degenerazione accidentale permette di definire il numero quantico principale, e si ha una degenerazione overall di $d(n) = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$.

1.2.1 Funzione d'onda angolare

L'armonica sferica $Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)$ contiene informazione esatta sul momento angolare totale e sulla sua proiezione sull'asse z , in quanto $\hat{L}^2 Y_{\ell,m} = \hbar^2 \ell(\ell + 1)$ e $\hat{L}_z Y_{\ell,m} = \hbar m$, mentre quella sul momento angolare lungo le altre direzioni è di natura probabilistica, poiché $[\hat{L}_x, \hat{L}_z], [\hat{L}_y, \hat{L}_z] \neq 0$. Si noti, però, che grazie alla simmetria sferica la definizione di \mathbf{e}_z è arbitraria.

La forma generica di un'armonica sferica è data da:

$$Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) = \mathcal{N} e^{im\varphi} P_{\ell}^{|m|}(\cos \vartheta) \quad (1.5)$$

dove $P_{\ell}^{|m|}(\cos \vartheta)$ è la funzione di Legendre. Si vede dunque che $|Y_{\ell,m}|^2$ è indipendente da φ , dunque la probabilità $|\langle \vartheta, \varphi | n, \ell, m \rangle|^2$ dipende solo da ϑ . Inoltre, si trova che $\ell - |m|$ è pari al numero di nodi della funzione di Legendre, e che sotto operatore di parità $\mathcal{P} Y_{\ell,m} = (-1)^{\ell} Y_{\ell,m}$.

Data la simmetria necessaria rispetto ad m , si possono combinare orbitali con $\pm m$ per ottenere degli orbitali reali: $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ e $Y_{\ell,0} \propto \cos \vartheta$ sono sempre reali, mentre ad esempio si definiscono gli orbitali reali p_x, p_y come:

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1,-1} - Y_{1,1}) \quad \psi_{p_y} = \frac{i}{2} (Y_{1,-1} + Y_{1,1})$$

1.2.2 Funzione d'onda radiale

Per quanto riguarda la funzione d'onda radiale $R_{n,\ell}(r)$, essa ha la forma generica:

$$R_{n,\ell}(r) = \mathcal{N} (kr)^{\ell} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(kr) e^{-\frac{1}{2}kr} \quad k \equiv \frac{2Z}{a} \frac{1}{n} \quad (1.6)$$

dove $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(kr)$ è il polinomio di Laguerre, un polinomio di grado $n - \ell - 1$ (con termine noto non-nullo) che presenta un numero di nodi pari a $n - \ell - 1$, ed $a \equiv \frac{m_e}{\mu} a_0$ è la mass-rescaled atomic length. Si vedono subito i due limiti:

$$\lim_{r \rightarrow 0} R_{n,\ell}(r) \sim r^{\ell} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} R_{n,\ell}(r) \sim r^{n-1} e^{-\frac{1}{2}kr}$$

La distribuzione di probabilità spaziale è data dunque da:

$$P_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) d^3r = |R_{n,\ell}(r)|^2 |Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)|^2 r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \quad (1.7)$$

La probabilità $P_{n,0,0}(\mathbf{r})$ ha un massimo assoluto in $\mathbf{r} = \mathbf{0}$: la posizione più probabile per l'elettrone nello stato s è il centro del potenziale, dove esso è più attrattivo. Per $\ell \neq 0$, invece, $P_{n,\ell,m}(\mathbf{0}) = 0$, e ciò evidenzia l'impossibilità per una particella dotata di momento angolare di cadere nel centro di un potenziale centrale.

Si osserva inoltre che, all'aumentare di Z , il massimo di $|R_{n,\ell}(r)|^2$ e dunque di $P_{n,\ell,m}(\mathbf{r})$ si sposta

verso l'origine¹: ciò implica che la distanza elettrone-nucleo è $\propto Z^{-1}$, dunque, dato che $V \propto Z/r$, si trova l'andamento dell'energia $E \propto Z^2$.

La funzione d'onda più semplice, quello dello stato 1s, si trova essere:

$$\psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-Zr/a} \quad (1.8)$$

1.3 Spettro energetico

Quando si parla di spettro d'eccitazione si intende lo spettro delle differenze di autovalori di energia: dati due stati $|i\rangle, |f\rangle$, si ha $\Delta E = E_f - E_i$. Dall'Eq. 1.4 si trova:

$$\Delta E = -\frac{\mu}{m_e} \frac{E_{\text{Ha}}}{2} Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (1.9)$$

Queste sono quantità misurabili spettroscopicamente.

1.3.1 Atomo di idrogeno

Per l'atomo di idrogeno si ha il ground state $E_1 = -\frac{1}{2} E_{\text{Ha}} \frac{\mu}{m_e} = -13.5983 \text{ eV}$. Le transizioni $n_i \rightarrow n_f$ si raggruppano in serie, ciascuna caratterizzata dallo stesso stato finale n_f ad energia più bassa: per l'atomo di idrogeno, ciascuna serie è osservata in una precisa regione caratteristica dello spettro elettromagnetico, ed in particolare le serie di Lyman ($n_f = 1$) e Balmer ($n_f = 2$) non presentano alcun overlap con altre serie, dato che la distanza energetica tra $E_1 \simeq -13.60 \text{ eV}$ o $E_2 \simeq -3.39 \text{ eV}$ ed il successivo stato eccitato supera l'intero range energetico tra quest'ultimo e l'ionization threshold ($E = 0$).

Ricordando che i fotoni nel visibile si trovano nel range $1.8 \text{ eV} - 3 \text{ eV}$ ($400 \text{ nm} - 700 \text{ nm}$), si trova che la serie di Lyman ($10 \text{ eV} < E < 10 \text{ eV}$) è nell'ultravioletto, la serie di Balmer ($1.8 \text{ eV} < E < 3.2 \text{ eV}$) è nel visibile e quella di Paschen ($E < 1.5 \text{ eV}$) nell'infrarosso.

Come da Eq. 1.9, lo spettro atomico risente di un prefattore μ/m_e che determina una debole dipendenza dalla massa del nucleo M : di conseguenza, miscele di isotopi presenteranno delle duplicazioni di linee spettrali, sebbene energeticamente estremamente vicine. Inoltre, la dipendenza dell'energia da Z^2 può portare a sovrapposizioni parziali degli spettri di elementi diversi: ad esempio, metà delle righe di metà delle serie dell'elio si sovrappongono a quelle dell'idrogeno.

1.3.2 Modello di Bohr

Gli spettri atomici furono osservati prima della formulazione della meccanica quantistica, dunque Bohr propose un modello per spiegarli.

Il modello di Bohr assume soltanto che gli elettroni si muovano attorno al nucleo in orbite circolari e che il loro momento angolare sia quantizzato in unità di \hbar : $mvr = n\hbar$, con $n \in \mathbb{N}_0$. La circolarità dell'orbita fa sì che la forza coulombiana sia di natura centripeta, ovvero:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \Rightarrow \quad r = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e Z e} = \frac{a_0}{Z} n^2$$

¹In particolare $R_{n,\ell}^{[Z]}(r) = Z^{3/2} R_{n,\ell}^{[1]}(rZ)$, quindi $P_{n,\ell,m}^{[Z]}(r) = Z P_{n,\ell,m}^{[1]}(rZ)$.

Si vede dunque che la distanza dell'elettrone dal nucleo è anch'essa quantizzata da n , ed inoltre dipende da Z^{-1} . L'energia cinetica e quella potenziale dell'elettrone sono:

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{a_0} \frac{1}{n^2} = \frac{1}{2} E_{\text{Ha}} \frac{Z^2}{n^2} \quad U = -\frac{Ze^2}{r^2} = -E_{\text{Ha}} \frac{Z}{n^2}$$

Ciò è consistente col teorema del viriale², e per l'energia dell'elettrone si trova quindi:

$$E = T + U = -\frac{1}{2} E_{\text{Ha}} \frac{Z}{n^2} \equiv E_n$$

Si ha dunque un accordo perfetto con lo spettro energetico osservato. Risulta però errato lo spettro del momento angolare: ad esempio, nel ground state il modello di Bohr richiede un momento angolare pari a \hbar , mentre un elettrone nello stato 1s ha momento angolare nullo. Ciò è anche evidente considerando che l'elettrone ha una probabilità non-nulla di trovarsi in $\mathbf{r} = \mathbf{0}$, ovvero all'interno del nucleo (es.: cattura elettronica), il che sarebbe impossibile se esso fosse dotato di momento angolare non-nullo.

1.4 Momento magnetico e spin

Il momento angolare di una particella carica in un'orbita periodica è associato ad un momento di dipolo magnetico. Da un punto di vista puramente classico, considerando una particella di massa m e carica q in un'orbita circolare di raggio r con velocità v , il suo momento angolare è $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = mrv\hat{\mathbf{n}}$; inoltre, si può associare ad essa una corrente $i = \frac{q}{T} = \frac{qv}{2\pi r}$, così che il momento magnetico ad esso associato sia:

$$\boldsymbol{\mu} = i\pi r^2 \hat{\mathbf{n}} = \frac{q}{2} vr \hat{\mathbf{n}} = \frac{q}{2m} \mathbf{L}$$

Si dimostra che questa relazione è indipendente dalla forma dell'orbita e che vale, sotto forma operatoriale ($\mathbf{L} \equiv \hbar \boldsymbol{\ell}$), anche in ambito quantistico:

$$\boldsymbol{\mu} = g_\ell \mu_m \boldsymbol{\ell} \quad (1.10)$$

dove $\mu_m \equiv \frac{\hbar q}{2m}$ e g_ℓ è detto coefficiente giromagnetico, che nel caso del momento angolare orbitale vale $g_\ell = 1$.

Esempio 1.4.1: Momento magnetico orbitale dell'elettrone

Nel caso dell'elettrone si ha:

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \boldsymbol{\ell} \quad \mu_B \equiv \frac{\hbar q_e}{2m_e} = 9.27401 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$$

dove μ_B è detto *magnetone di Bohr*.

Ciò permette di misurare il momento angolare atomico facendo interagire il momento magnetico di un atomo con un campo magnetico esterno: in un campo magnetico uniforme, $\boldsymbol{\mu}$ subirà una precessione attorno alla direzione di \mathbf{B} con frequenza $\omega = \frac{q_e B}{2m_e}$ (frequenza di Larmor).

²Il teorema del viriale stabilisce che, se $U \propto r^\alpha$, allora $\langle T \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle U \rangle$.

1.4.1 Esperimento di Stern-Gerlach

L'energia d'interazione di un momento magnetico con un campo magnetico è data da:

$$\mathcal{H}_B = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (1.11)$$

In assenza di fattori che alterino l'angolo tra $\boldsymbol{\mu}$ e \mathbf{B} , questa energia è conservata nel tempo. In presenza di un campo magnetico non uniforme, sul momento magnetico agisce una forza:

$$\mathbf{F} = -\nabla \mathcal{H}_B = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \quad (1.12)$$

Assumendo che la componente z sia dominante, si ha $F_z \simeq \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$.

Questa forza è alla base del funzionamento dell'apparato di Stern-Gerlach, che può essere visto come un dispositivo per misurare la componente z del momento magnetico atomico. Si consideri un fascio collimato di atomi neutri a velocità termiche emesso all'interno di una camera a vuoto: applicando un campo magnetico fortemente inhomogeneo lungo l'asse z , si va a deviare la traiettoria di ogni singolo atomo proporzionalmente al suo μ_z .

Classicamente, ci si aspetterebbe di osservare una distribuzione continua di atomi deviati, a seconda di vari valori di μ_z distribuiti continuamente (assumendo $\boldsymbol{\mu}$ distribuito casualmente nello spazio): si osserva, però, che essi si dispongono in due picchi discreti ben definiti, suggerendo dunque che μ_z sia quantizzato. Questo risultato va a confermare la predizione quanto-meccanica della quantizzazione del momento angolare.

Effettuando l'esperimento di Stern-Gerlach con atomi di idrogeno, però si trovano comunque due picchi discreti: questo non è spiegabile tramite la quantizzazione del momento angolare orbitale, dato che H ha $\ell = 0$, dunque L_z dovrebbe avere $2\ell + 1 = 1$ possibili autovalori. Ciò suggerisce l'esistenza di un ulteriore grado di libertà negli atomi a singolo elettrone.

1.4.2 Spin elettronico

Il grado di libertà aggiuntivo suggerito dall'esperimento di Stern-Gerlach è lo *spin*, introdotto da Pauli come grado di libertà interno non-classico dell'elettrone. In particolare, lo spin può essere visto (in maniera imprecisa) come il momento angolare intrinseco dell'elettrone: matematicamente, esso si comporta come un momento angolare, ed in particolare \hat{S}^2 ha autovalori $\hbar^2 s(s+1)$, mentre \hat{S}_z ha autovalori $\hbar m_s$, con $-s \leq m_s \leq s$.

Dall'esperimento di Stern-Gerlach con l'idrogeno si evince che $2s+1 = 2$, ovvero per l'elettrone $s = \frac{1}{2}$: si indicano i due stati $m_s = +\frac{1}{2}$ ed $m_s = -\frac{1}{2}$ come \uparrow e \downarrow . La funzione d'onda totale dell'elettrone in un atomo idrogenoide sarà dunque:

$$\psi_{n,\ell,m,\sigma}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma) \quad (1.13)$$

con $\sigma \in \{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\}$ variabile relativo al grado di libertà di spin, così che $\chi_{m_s}(\sigma) = \langle \sigma | m_s \rangle = \delta_{m_s, \sigma}$. Inoltre, si trova che la separazione dei due fasci in un apparato di Stern-Gerlach è compatibile con $g_s = 2$, che si trova essere vero per tutte le particelle fondamentali (structure-less): al momento magnetico orbitale va aggiunto un momento magnetico di spin.

Proposizione 1.4.1: Momento magnetico totale

Detto $\mathbf{j} = \mathbf{\ell} + \mathbf{s}$ il momento angolare totale, si ha:

$$\boldsymbol{\mu} = g_j \mu_m \mathbf{j} \quad g_j = \frac{1}{2} (g_\ell + g_s) + \frac{1}{2} \frac{\ell(\ell+1) - s(s+1)}{j(j+1)} (g_\ell - g_s) \quad (1.14)$$

Dimostrazione. Per il momento magnetico totale si definisce^a:

$$\boldsymbol{\mu} = g_\ell \mu_m \mathbf{\ell} + g_s \mu_m \mathbf{s} =: g_j \mu_m \mathbf{j}$$

Ricordando che $\mathbf{\ell} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2} (\mathbf{j}^2 - \mathbf{\ell}^2 - \mathbf{s}^2)$, si ha:

$$g_j J^2 = g_\ell \mathbf{\ell} \cdot (\mathbf{\ell} + \mathbf{s}) + g_s \mathbf{s} \cdot (\mathbf{\ell} + \mathbf{s}) = g_\ell \mathbf{\ell}^2 + g_s \mathbf{s}^2 + (g_\ell + g_s) \mathbf{\ell} \cdot \mathbf{s}$$

Promuovendo $\mathbf{\ell}$, \mathbf{s} e \mathbf{j} ad operatori e sostituendoli con $\langle \hat{A} \rangle \equiv \langle j, m_j | \hat{A} | j, m_j \rangle$:

$$\begin{aligned} g_j j(j+1) &= g_\ell \ell(\ell+1) + g_s s(s+1) + \frac{1}{2} (g_\ell + g_s) (j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)) \\ &= \frac{1}{2} (g_\ell + g_s) j(j+1) + \frac{1}{2} (\ell(\ell+1) - s(s+1)) (g_\ell - g_s) \end{aligned}$$

□

^aQuesto è un caso specifico del teorema di Wigner-Eckardt: le quantità vettoriali medie di un oggetto a simmetria sferica liberamente rotante nello spazio sono proporzionali al suo momento angolare totale medio.

Definizione 1.4.1: Fattori di Landé

Nel caso dell'elettrone ($g_\ell = 1$, $g_s = 2$) si definisce il *fattore di Landé* come:

$$g_j = \frac{3j(j+1) + s(s+1) - \ell(\ell+1)}{2j(j+1)} \quad (1.15)$$

1.5 Struttura fine

Osservando sperimentalmente lo spettro dell'idrogeno, si osservano degli splitting delle linee spettrali molto piccoli (< 0.1 meV) riconducibili a delle correzioni di natura relativistica.

1.5.1 Interazione spin-orbita

Considerando l'elettrone in orbita circolare attorno al nucleo con raggio \mathbf{r} e velocità \mathbf{v} , nel RF dell'elettrone il nucleo si muoverà con velocità $-\mathbf{v}$, dunque gli sarà associata una corrente $-Zq_e \mathbf{v}$. Per la legge di Biot-Savart, l'elettrone sarà quindi soggetto ad un campo magnetico:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\mathbf{r} \times (-Zq_e \mathbf{v})}{r^3} = \frac{Zq_e}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{r^3} = \frac{Zq_e}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} r^{-3} \mathbf{L}$$

Si vede che questo è un effetto relativistico di ordine $(v/c)^2$.

Per descrivere l'interazione tra lo spin dell'elettrone e questo campo magnetico, bisogna apportare

una correzione all'Eq. 1.11, dovuta al fatto che l'RF dell'elettrone è accelerato, il che determina un fattore di $\frac{1}{2}$. Si ottiene dunque:

$$\mathcal{H}_{s-o} = -\frac{1}{2}\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}g_s\mu_B\mathbf{s} \cdot \left(\frac{Ze\hbar}{4\pi\epsilon_0 c^2 m_e} r^{-3} \boldsymbol{\ell} \right) = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m_e^2 c^2} r^{-3} \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\ell}$$

Questo operatore d'interazione *spin-orbita* presenta dei termini off-diagonal piccoli ma non-nulli del tipo $\langle n, \ell, m, m_s | \mathcal{H}_{s-o} | n', \ell, m', m'_s \rangle \neq 0$ tra stati con stesso ℓ : gli stati con $n' \neq n$ hanno energie non-relativistiche molto diverse, dunque le perturbazioni alla diagonale di \mathcal{H}_{s-o} da essi indotte possono essere ignorate.

Proposizione 1.5.1: Interazione spin-orbita

L'operatore d'interazione spin-orbita può essere scritto come:

$$\mathcal{H}_{s-o} = \sum_{n \in \mathbb{N}} \sum_{\ell=1}^{n-1} \xi_{n,\ell} |n, \ell\rangle \langle n, \ell| \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\ell} \quad (1.16)$$

dove il fattore $\xi_{n,\ell}$ è dato da:

$$\xi_{n,\ell} = Z^4 \alpha^2 E_{\text{Ha}} \frac{(\mu/m_e)^3}{n^3 \ell(\ell+1)(2\ell+1)} \quad (1.17)$$

Dimostrazione. L'operatore d'interazione spin-orbita può quindi essere riscritto come:

$$\mathcal{H}_{s-o} = \frac{Ze^2\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \sum_{n,\ell} |n, \ell\rangle \langle n, \ell| r^{-3} |n, \ell\rangle \langle n, \ell| \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\ell}$$

Per $\ell > 0$ si ha:

$$\langle n, \ell | r^{-3} | n, \ell \rangle = \int_0^\infty r^{-3} |R_{n,\ell}(r)|^2 r^2 dr = \left(\frac{Z}{a} \right)^3 \frac{2}{n^3 \ell(\ell+1)(2\ell+1)}$$

La tesi segue ricordando le definizioni di E_{Ha} ed α . □

Con questa scrittura, si vedono immediatamente le caratteristiche dell'interazione spin-orbita:

- $\xi_{n,\ell} > 0$, dunque \mathcal{H}_{s-o} favorisce le configurazioni con \mathbf{S} ed \mathbf{L} antiparalleli;
- $\mathcal{H}_{s-o} \sim \alpha^2$, dunque è una correzione relativistica di ordine $(v/c)^2$, ed è $\alpha^2 \simeq 5.3 \cdot 10^{-5}$ volte più piccola delle tipiche energie orbitali (es.: primo stato su cui influisce ha $\xi_{2p} = 0.0301 \text{ meV}$);
- $\mathcal{H}_{s-o} \sim Z^4$, dato che il campo generato dal nucleo va come $\sim Z$ e la distanza nucleo-elettrone media va come $\sim Z^{-1}$;
- $\mathcal{H}_{s-o} \sim n^{-3}$, dato che la distanza nucleo-elettrone media va come $\sim n$;
- $\mathcal{H}_{s-o} \sim \ell^{-3}$, a causa dell'andamento $R_{n,\ell} \sim r^\ell$ per $r \rightarrow 0$, regime in cui l'interazione spin-orbita è dominante.

Data la piccola energy scale, l'interazione spin-orbita può essere trattata perturbativamente al prim'ordine in α^2 . A tal fine, è utile ricordare gli elementi di matrice di $\mathbf{s} \cdot \mathbf{l}$ nella coupled basis:

$$\langle \ell, s, j, m_j | \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} | \ell, s, j', m_{j'} \rangle = \frac{1}{2} (j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)) \delta_{j,j'} \delta_{m_j, m_{j'}} \quad (1.18)$$

Nella coupled basis, dunque, l'interazione spin-orbita è diagonale e determina una correzione al prim'ordine dell'energia pari a:

$$\Delta E_{s-o}^{(1)}(n, \ell, s, j) = Z^4 \alpha^2 E_{\text{Ha}} \left(\frac{\mu}{m_e} \right)^3 \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2n^3 \ell(\ell+1)(2\ell+1)} \quad (1.19)$$

Si introduce la *notazione spettroscopica* $n^{2s+1}[\ell]_j \equiv |n, \ell, s, j, m_j\rangle \quad \forall m_j \in [-j, +j]$, la quale lascia indeterminato m_j : l'interazione spin-orbita porta ad uno splitting degli orbitali $^{2s+1}[\ell]$ in dei multipletti $^{2s+1}[\ell]_j$ con $j = \ell \pm \frac{1}{2}$, spiegando dunque lo sdoppiamento delle linee spettrali osservato sperimentalmente. Si trova facilmente che i livelli energetici splittati $j \pm \frac{1}{2}$ hanno separazione energetica $\Delta E_{s-o} = \xi_{n,\ell} (\ell + \frac{1}{2})$.

Esempio 1.5.1: Splitting di orbitali p

Per un orbitale 2P si trova:

$$\langle 1, \frac{1}{2}, j, m_j | \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} | 1, \frac{1}{2}, j, m_j \rangle = \begin{cases} -1 & j = \frac{1}{2} \\ +\frac{1}{2} & j = \frac{3}{2} \end{cases}$$

Questo viene dunque splittato in un doppietto $^2P_{1/2}$ (energia più bassa) ed un quartetto $^2P_{3/2}$ (energia più alta), energeticamente separati da $\frac{3}{2}\xi_{n,1}$. Ad esempio, l'orbitale 2P dell'idrogeno subisce uno splitting di $45.2 \mu\text{eV}$.

1.5.2 Correzione cinetica relativistica

Un'ulteriore correzione relativistica di ordine $(v/c)^2$ deriva dall'energia cinetica, con $p \ll \mu c$:

$$T = \sqrt{\mu^2 c^4 + p^2 c^2} - \mu c^2 = \mu c^2 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{\mu^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{\mu^4 c^4} + \dots - 1 \right] = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{p^4}{8\mu^3 c^2} + \dots$$

Anche questa correzione può essere trattata come una perturbazione al prim'ordine.

Proposizione 1.5.2: Correzione cinetica

Indipendentemente dalla base (coupled o uncoupled), si ha:

$$\langle n, \ell | -\frac{p^4}{8\mu^3 c^2} | n, \ell \rangle = -\frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} E_{\text{Ha}} \left(\frac{\mu}{m_e} \right)^3 \left(\frac{1}{2\ell+1} - \frac{3}{8n} \right) \quad (1.20)$$

Dimostrazione. Dall'Eq. 1.2 si può riscrivere:

$$\frac{p^4}{4\mu^2} = \left(\mathcal{H} + \frac{Ze^2}{r} \right)^2$$

Ciò permette di riscrivere l'elemento di matrice di p^2 in termini degli elementi di matrice di r^{-1} ed r^{-2} ; questi sono integrali radiali, dunque indipendenti dalla parte angolare (ovvero dalla scelta della base coupled o uncoupled). \square

La correzione relativistica di ordine α^2 risulta essere quindi:

$$\mathcal{H}_{\text{rel}} = \mathcal{H}_{\text{s-o}} - \frac{p^4}{8\mu^3 c^2} \quad (1.21)$$

Proposizione 1.5.3: Correzione relativistica

Al prim'ordine, la correzione all'energia determinata dalla perturbazione relativistica in Eq. 1.21 è:

$$\Delta E_{\text{rel}}^{(1)}(n, j) = -\frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} E_{\text{Ha}} \left(\frac{\mu}{m_e} \right)^3 \left(\frac{1}{2j+1} - \frac{3}{8n} \right) \quad (1.22)$$

Dimostrazione. Dalle Eqq. 1.19-1.20:

$$\Delta E_{\text{rel}}^{(1)} = \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} E_{\text{Ha}} \left(\frac{\mu}{m_e} \right)^3 \left[\frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\ell(\ell+1)(2\ell+1)} - \frac{1}{2\ell+1} + \frac{3}{8n} \right]$$

Ricordando che per l'elettrone $s = \frac{1}{2}$ e $j = \ell \pm \frac{1}{2}$, si ha:

$$\begin{aligned} \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2\ell(\ell+1)(2\ell+1)} - \frac{1}{2\ell+1} &= \frac{1}{2\ell+1} \left[\frac{\pm \frac{1}{2}(2\ell+1) - \frac{1}{2}}{2\ell(\ell+1)} - 1 \right] \\ (j = \ell + \frac{1}{2}) &= \frac{\ell - 2\ell^2 - 2\ell}{2\ell(\ell+1)(2\ell+1)} = -\frac{1}{2(\ell+1)} = -\frac{1}{2j+1} \\ (j = \ell - \frac{1}{2}) &= -\frac{2\ell^2 + 3\ell + 1}{2\ell(\ell+1)(2\ell+1)} = -\frac{1}{2\ell} = -\frac{1}{2j+1} \end{aligned}$$

da cui la tesi. \square

Data questa correzione relativistica, gli autovalori d'energia all'ordine α^2 sono (Eqq. 1.4-1.22):

$$E_{n,j} = -\frac{E_{\text{Ha}}}{2} \frac{\mu}{m_e} \frac{Z^2}{n^2} \left[1 + \left(Z\alpha \frac{\mu}{m_e} \right)^2 \frac{1}{n} \left(\frac{2}{2j+1} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (1.23)$$

Si noti che, fissati n e j , si ritrova la degenerazione accidentale in ℓ : risolvendo l'equazione di Dirac per un elettrone in un atomo idrogenoide, esatta a tutti gli ordini di α , si conferma la presenza di questa degenerazione, caratteristica del potenziale coulombiano ($^2\text{S}_{1/2}$ e $^2\text{P}_{1/2}$ sono degeneri).

1.5.3 Lamb shift

Come si può vedere in Fig. 1.1, in realtà la degenerazione accidentale in ℓ viene rotta da fattori esterni: i principali sono la dimensione finita del nucleo atomico e le fluttuazioni di punto-zero del campo elettromagnetico. In ogni caso, lo splitting così determinato, denominato *Lamb shift*, è estremamente piccolo e difficile da rilevare: seguendo l'esempio in Fig. 1.1, si vede che lo splitting tra $^2\text{S}_{1/2}$ e $^2\text{P}_{1/2}$ è dell'ordine di $\sim 10 \mu\text{eV}$.

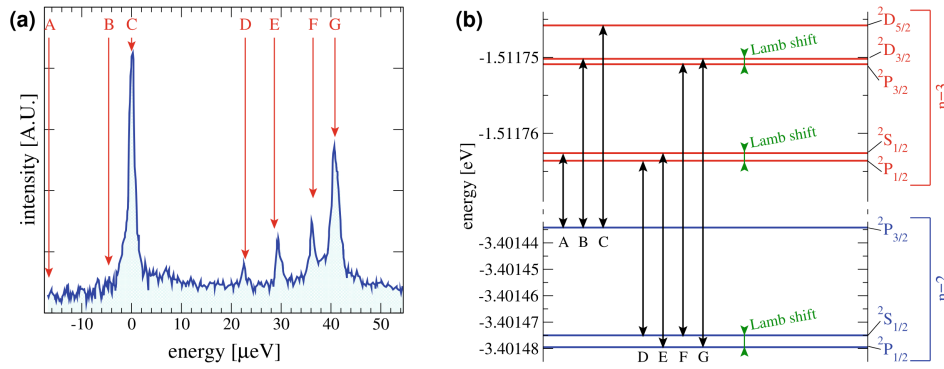


Figura 1.1: Lamb shift, both theoretical (b) and experimental (a), in the Balmer H α line.

1.6 Struttura iperfine

Al pari degli elettroni, anche i nuclei hanno un momento angolare di spin \mathbf{I} , e per molte specie nucleari esso è non-nullo (es.: per il protone $i = \frac{1}{2}$). Per il momento magnetico nucleare sussiste la relazione:

$$\boldsymbol{\mu}_n = g_n \mu_N \mathbf{i} \quad (1.24)$$

dove $\mu_N \equiv \frac{\hbar q_e}{2m_p}$ è il *magnetone nucleare*. Il valore di g_n dipende dalla struttura interna del nucleo: ad esempio, per il protone $g_n \simeq 5.58569$.

Sebbene il campo magnetico nucleare, a parità di distanza, risulti soppresso di $m_e/m_p \simeq 1/1836$ rispetto a quello elettronico, attraverso questi i momenti magnetici nucleare ed elettronico interagiscono. Dato il fattore r^ℓ in Eq. 1.6, elettroni con $\ell > 0$ hanno probabilità basse di trovarsi vicino al nucleo, dunque l'interazione con essi può essere ignorata; per quanto riguarda gli orbitali S, il campo magnetico elettronico è interamente generato dallo spin elettronico \mathbf{S} e, analogamente all'interazione spin-orbita, l'interazione tra spin elettronico e spin nucleare è descritta da:

$$\mathcal{H}_{s-n} = -C \boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_e = C g_n g_s \mu_N \mu_B \mathbf{i} \cdot \mathbf{s} \quad C = \frac{2}{3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} |R_{n,0}(0)|^2 = \frac{2}{3\pi\epsilon_0 c^2} \left(\frac{Z}{an} \right)^3$$

Ricordando che per l'elettrone $g_s = 2$, la coupling energy caratteristica risulta essere:

$$\xi_N = \frac{4}{3} g_n \frac{Z^3 \alpha^2}{n^3} \frac{m_e}{m_n} E_{\text{Ha}} \simeq g_n \frac{Z^3}{n^3} \times 1.05 \mu\text{eV} \quad (1.25)$$

Secondo le regole del momento angolare, \mathbf{I} ed \mathbf{S} si accoppiano in un *momento angolare atomico* $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{S}$, così che per il fattore $\mathbf{i} \cdot \mathbf{s}$ valga, nella coupled basis (F^2 ed F_z diagonali), una relazione analoga ad Eq. 1.18. Ricordando che $s = \frac{1}{2}$, l'interazione tra momenti magnetici nucleare ed elettronico determina uno splitting tra i livelli iperfini $f = i \pm \frac{1}{2}$ pari energeticamente a $\xi_N(i \pm \frac{1}{2})$.

Esempio 1.6.1: Riga 21 cm dell'idrogeno

Per ^1H si ha $i = \frac{1}{2}$, quindi $\langle \mathbf{i} \cdot \mathbf{s} \rangle = -\frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ per $f = 0, 1$ rispettivamente. Nel ground state $n = 1$, dunque i due stati iperfini $f = 0$ ed $f = 1$ risulteranno separati di $\xi_N \simeq 5.88 \mu\text{eV}$: la transizione tra questi livelli sarebbe proibita, poiché $\Delta\ell = 0$, ma ha una probabilità non-nulla di avvenire tramite emissione di un fotone con $\lambda = 2\pi\hbar c \xi_N \simeq 21 \text{ cm}$ e frequenza $\nu = \xi_N(2\pi\hbar)^{-1} \simeq 1.42 \text{ GHz}$.

Questa riga spettrale ha valenza storica, in quanto la lunga vita media della transizione (poiché proibita) ne ha permesso la misura della frequenza molto precisa, tant'è che per un periodo è stata usata come standard per l'unità di tempo.

Esempio 1.6.2: Struttura iperfine del cesio-137

Il ^{137}Cs è un nuclide con tutte le shell complete ed un elettrone ottico esterno, dunque può essere trattato come un atomo idrogenoide con $i = \frac{7}{2}$ (nuclide dispari-pari). Di conseguenza, per il momento angolare atomico sono possibili solo due valori, dato che $3 \leq f \leq 4$: la transizioni tra di essi produce un fotone di frequenza $\nu = 9.192631770 \text{ GHz}$, e questa riga spettrale è al momento utilizzata come standard per l'unità di tempo.

1.7 Transizioni elettroniche

1.7.1 Decadimento spontaneo

Quando un atomo viene eccitato, esso tenderà a decadere spontaneamente: sperimentalmente, si osserva che non tutte le transizioni procedono allo stesso rate, e ciò può essere spiegato da un'analisi quanto-meccanica dell'interazione del sistema col campo elettromagnetico ambientale. Nell'*approssimazione di dipolo elettrico*³, si trova che la probabilità di decadimento radiativo nell'unità di tempo da uno stato iniziale $|i\rangle$ ad uno finale $|f\rangle$ è:

$$\gamma_{if} = \frac{1}{3\pi\epsilon_0\hbar^4c^3} \mathcal{E}_{if}^3 |\langle f|\mathbf{d}|i\rangle|^2 \quad (1.26)$$

con $\mathcal{E}_{if} \equiv \hbar\omega_{if} := E_i - E_f$ e $\mathbf{d} \equiv -q_e\mathbf{r}$ l'operatore dipolo elettrico. La dipendenza dall'elemento di matrice $\langle f|\mathbf{d}|i\rangle$ impone delle selection rules: le transizioni proibite avvengono con probabilità estremamente inferiori, dato che sono associate a termini di ordine superiore (in α) nell'espansione in multipolo (dipolo magnetico, quadrupolo elettrico, ...).

Teorema 1.7.1: Electric-dipole selection rule

Nell'approssimazione di dipolo elettrico per un atomo idrogenoide, le transizioni spontanee ammesse soddisfano:

$$\Delta\ell = \pm 1 \quad (1.28)$$

Dimostrazione. Esplicitando l'elemento di matrice di $\mathbf{d} \equiv -q_e\mathbf{r}$ in funzione di quello di \mathbf{r} :

$$|\langle f|\mathbf{r}|i\rangle|^2 = |\langle f|r_x|i\rangle|^2 + |\langle f|r_y|i\rangle|^2 + |\langle f|r_z|i\rangle|^2$$

³Approssimazione valida nel caso in cui la sorgente della radiazione abbia dimensioni molto minori della lunghezza d'onda della radiazione emessa. Essendo $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ e $\lambda = \frac{hc}{E}$, si ha $k = \frac{E}{\hbar c}$, dunque tale approssimazione è valida, per $E \sim 10 - 30 \text{ eV}$, se $k \sim (100 \text{ \AA})^{-1}$. Inoltre, si noti che:

$$|\langle f|\mathbf{p}|i\rangle|^2 = \left| \langle f|\frac{m}{i\hbar}[\mathbf{r}, \mathcal{H}]|i\rangle \right|^2 = \frac{m^2}{\hbar^2} (E_i - E_f)^2 |\langle f|\mathbf{r}|i\rangle|^2 = \frac{m^2}{\hbar^2 q_e^2} \mathcal{E}_{if}^2 |\langle f|\mathbf{d}|i\rangle|^2 \quad (1.27)$$

In funzione delle armoniche sferiche:

$$\begin{aligned} r_x &= r \sin \vartheta \cos \varphi = r \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_{1,-1}(\vartheta, \varphi) - Y_{1,1}(\vartheta, \varphi)] \\ r_y &= r \sin \vartheta \sin \varphi = r i \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [Y_{1,-1}(\vartheta, \varphi) + Y_{1,1}(\vartheta, \varphi)] \\ r_z &= r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) \end{aligned}$$

Ne segue che:

$$|\langle f | \mathbf{r} | i \rangle|^2 = |\langle f | r | i \rangle|^2 \frac{4\pi}{3} [|\langle f | Y_{1,-1} | i \rangle|^2 + |\langle f | Y_{1,0} | i \rangle|^2 + |\langle f | Y_{1,1} | i \rangle|^2]$$

Esplicitando in termini della funzione d'onda elettronica:

$$\begin{aligned} |\langle n_f, \ell_f, m_f | \mathbf{d} | n_i, \ell_i, m_i \rangle|^2 &= q_e^2 \left| \int_0^\infty dr r^2 R_{n_f, \ell_f}(r) r R_{n_i, \ell_i}(r) \right|^2 \times \\ &\times \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1,0,1} \left| \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{\ell_f, m_f}^*(\vartheta, \varphi) Y_{1, m}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell_i, m_i}(\vartheta, \varphi) \right|^2 \end{aligned}$$

L'integrale spaziale contribuisce soltanto allo smorzamento delle transizioni con $|n_i - n_f|$ grande, mentre la selection rule è imposta dall'integrale angolare: si noti che esso rappresenta l'overlap angolare tra Y_{ℓ_f, m_f} e $Y_{1, m} Y_{\ell_i, m_i}$, ma quest'ultimo può essere scomposto (secondo la decomposizione di Clebsch-Gordan) nella somma di stati con $\ell = |\ell_i - 1|, \ell_i, \ell_i + 1$, dunque l'elemento di matrice è non-nullo sono per $\ell_f = \ell$. Inoltre, si noti che l'integrale si annulla per $\ell_f = \ell_i$: in tal caso, la parità dell'integranda sarebbe $(-1)^{\ell_i} (-1)^1 (-1)^{\ell_i} = -1$, dunque il suo integrale su tutto l'angolo solido è nullo. Gli unici valori possibili sono dunque $\ell_f = \ell_i \pm 1$, ovvero la selection rule cercata. \square

Essendo l'operatore dipolo elettrico associato a $\ell = 1$, si ha che $m = -1, 0, 1$; di conseguenza, si ottiene una selection rule anche sulla proiezione del momento angolare orbitale:

$$\Delta m = 0, \pm 1 \quad (1.29)$$

Inoltre, dato che \mathbf{d} agisce come l'identità sullo spazio degli spin, si hanno:

$$\Delta s = 0 \quad \Delta m_s = 0 \quad (1.30)$$

È anche possibile esprimere la selection rule sulla base accoppiata, ottenendo:

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (1.31)$$

Una volta determinate le transizioni possibili, si può dare una stima del decay rate dall'Eq. 1.26, usando $\mathcal{E}_{if} \simeq Z^2 E_{\text{Ha}}$ e $|\langle f | \mathbf{d} | i \rangle| = q_e a_0 / Z$:

$$\gamma_{if} = \frac{\mathcal{E}_{if}^3 |\langle f | \mathbf{d} | i \rangle|^2}{3\pi \epsilon_0 \hbar^4 c^3} \simeq \frac{Z^4 E_{\text{Ha}}^2}{\epsilon_0 \hbar^4 c^3} \hbar \omega_{if} \frac{q_e^2 a_0^2}{Z^2} \simeq \frac{e^2 Z^2}{(\hbar c)^3} e^4 \omega_{if} = Z^2 \alpha^3 \omega_{if} \quad (1.32)$$

dato che $E_{\text{Ha}} a_0 = e^2$ e $\alpha = e^2/(\hbar c)$. Per un atomo idrogenoide $\omega_{\text{if}} \simeq Z^2 \cdot 10^{16}$ Hz, dunque si trova un tempo di decadimento dell'ordine $\gamma_{\text{if}}^{-1} \simeq Z^{-4}$ ns.

Esempio 1.7.1: Doppietto giallo del sodio

L'atomo di sodio presenta 11 elettroni: 10 interni in shell complete ed 1 esterno in 3s. Come in tutti gli altri atomi alcalini, l'elettrone esterno si trova più lontano dal nucleo rispetto alle shell interne ed è chiamato *elettrone ottico*, poiché tipicamente le sue transizioni cadono nel visibile. Il potenziale a cui è soggetto l'elettrone ottico può essere visto come Coulombiano con un Z_{eff} efficace: a grandi distanze dal nucleo $Z_{\text{eff}} \simeq Z - (Z - 1) = 1$, mentre avvicinandosi ad esso $Z_{\text{eff}} = Z_{\text{eff}}(r)$, il che rompe la degenerazione accidentale (l'energia è $E = E(n, \ell)$).

Nel caso del sodio, il tipico doppietto giallo del suo spettro d'emissione è dovuto alla transizione ottica ($\Delta \ell = \pm 1$) più piccola possibile per l'elettrone ottico, ovvero $3p \rightarrow 3s$ ($\Delta E \sim 2$ eV). In particolare, sono presenti due righe a causa dell'interazione spin-orbita ($\Delta E \sim 2.1$ meV), poiché le transizioni possibili sono due: $^3P_{3/2} \rightarrow ^3S_{1/2}$ ($\lambda = 589.0$ nm) e $^3P_{1/2} \rightarrow ^3S_{1/2}$ ($\lambda = 589.6$ nm).

1.7.2 Decadimento stimolato

In generale, un sistema immerso in un campo elettromagnetico descritto dai potenziali ϕ ed \mathbf{A} è descritto dall'Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\phi \quad (1.33)$$

Nel caso dell'atomo idrogenoide:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m_e} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \frac{1}{2M} \left(\mathbf{P} - \frac{Ze}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{Ze}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (1.34)$$

Trascurando $\frac{1}{M} \ll \frac{1}{m_e}$, ponendo $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ e scegliendo un gauge $[\nabla, \mathbf{A}] = 0$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &\simeq \frac{1}{2m_e} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{Ze}{r} = \frac{1}{2m_e} \left[-\hbar^2 \nabla^2 - i \frac{\hbar e}{c} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right] - \frac{Ze}{r} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[-\nabla^2 - 2i \frac{\alpha}{e} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{\alpha^2}{e^2} \mathbf{A}^2 \right] - \frac{Ze}{r} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze}{r}}_{\mathcal{H}_0} \underbrace{-i \frac{\hbar^2}{m_e e} \mathbf{A} \cdot \nabla}_V + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\alpha^2}{e^2} \mathbf{A}^2}_{\sim \alpha^2} \end{aligned}$$

L'ultimo termine può essere trascurato, dunque il problema può essere trattato perturbativamente al prim'ordine (nell'approssimazione di campo debole). Per semplificare la trattazione, si adottano le unità atomiche $\hbar = m_e = e = 1, c = \alpha^{-1} \simeq 137$:

$$\mathcal{H} \simeq -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} - i\alpha \mathbf{A} \cdot \nabla \quad (1.35)$$

La dipendenza temporale degli autostati di \mathcal{H} non è più banale, in quanto la perturbazione determina una dipendenza temporale:

$$\psi(t, r) = \sum_{n \in \mathbb{N}} c_n(t) e^{-iE_n t} \psi_n(r) \quad (1.36)$$

dove $\psi_n(r)$ sono gli stati stazionari di \mathcal{H}_0 e al prim'ordine:

$$c_n(t) \simeq c_n^{(0)} + c_n^{(1)}(t) \quad (1.37)$$

Proposizione 1.7.1: Coefficienti perturbativi

Per un potenziale del tipo:

$$\mathbf{A}(t, \mathbf{r}) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t + \varphi_0)} + \text{c.c.} = 2\mathbf{A}_0 \cos(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega_0 t + \varphi_0) \quad (1.38)$$

i coefficienti nello sviluppo perturbativo per una transizione tra due stati stazionari $|n\rangle, |m\rangle$ sono:

$$c_n^{(1)}(t) = -\alpha t \mathbf{A}_0 \cdot \left[\mathbf{M}_{nm}(\mathbf{k}_0) \exp\left(i \frac{\omega_{nm} - \omega_0}{2} t + i\varphi_0\right) \text{sinc}\left(\frac{\omega_{nm} - \omega_0}{2} t\right) + \right. \\ \left. - \mathbf{M}_{mn}^*(\mathbf{k}_0) \exp\left(i \frac{\omega_{nm} + \omega_0}{2} t + i\varphi_0\right) \text{sinc}\left(\frac{\omega_{nm} + \omega_0}{2} t\right) \right] \quad (1.39)$$

con $\mathbf{M}_{nm}(\mathbf{k}_0) \equiv \langle n | e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \nabla | m \rangle$.

Dimostrazione. L'equazione di Schrödinger per l'autofunzione 1.36 diventa:

$$\sum_{m \in \mathbb{N}} c_m(t) e^{-iE_m t} \mathcal{H} \psi_m(r) = i \sum_{m \in \mathbb{N}} \left[\frac{dc_m(t)}{dt} - iE_m c_m(t) \right] e^{-iE_m t} \psi_m(r)$$

Moltiplicando a sinistra per $\psi_n^*(r)$ ed integrando su tutto lo spazio:

$$\sum_{m \in \mathbb{N}} c_m(t) e^{-iE_m t} (\delta_{nm} + \langle n | V | m \rangle) = \sum_{m \in \mathbb{N}} \left[i \frac{dc_m(t)}{dt} + E_m c_m(t) \right] e^{-iE_m t} \delta_{nm}$$

Semplificando, si trova:

$$\frac{dc_n(t)}{dt} = -i \sum_{m \in \mathbb{N}} c_m(t) e^{i\mathcal{E}_{nm} t} \langle n | V | m \rangle$$

Dall'Eq. 1.37, dato che $c_n^{(1)} \ll c_n^{(0)}$:

$$\frac{dc_n^{(1)}(t)}{dt} = -i \sum_{k \in \mathbb{N}} c_k^{(0)}(t) e^{i\mathcal{E}_{nk} t} \langle n | V | k \rangle$$

Per uno stato iniziale stazionario $|m\rangle$ si ha $c_k^{(0)} = \delta_{km}$, dunque:

$$\frac{dc_n^{(1)}(t)}{dt} = -ie^{i\mathcal{E}_{nm} t} \langle n | V | m \rangle = -e^{i\mathcal{E}_{nm} t} \alpha \mathbf{A}_0 \cdot [\langle n | e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \nabla | m \rangle e^{-i\omega_0 t + \varphi_0} + \text{c.c.}]$$

Essendo ∇ anti-hermitiano, $\mathbf{M}_{nm}^*(\mathbf{k}_0) = -\mathbf{M}_{mn}(\mathbf{k}_0)$, ovvero:

$$\frac{dc_n^{(1)}(t)}{dt} = -\alpha \mathbf{A}_0 \cdot [\mathbf{M}_{nm}(\mathbf{k}_0) e^{i(\omega_{nm} - \omega_0)t + i\varphi_0} - \mathbf{M}_{mn}^*(\mathbf{k}_0) e^{i(\omega_{nm} + \omega_0)t - i\varphi_0}]$$

Integrando:

$$\int_0^t dt' e^{i\beta t'} = \frac{e^{i\beta t} - 1}{i\beta} = \frac{i(1 - \cos \beta t) + \sin \beta t}{\beta} = \frac{2}{\beta} e^{i\beta \frac{t}{2}} \sin\left(\beta \frac{t}{2}\right) = \frac{te^{i\beta \frac{t}{2}} \sin\left(\beta \frac{t}{2}\right)}{\beta \frac{t}{2}}$$

Utilizzando questo risultato per risolvere l'ODE per $c_n^{(1)}(t)$ si ottiene la tesi. \square

Si ottiene quindi che, per un sistema inizialmente in uno stato stazionario $|m\rangle$:

$$\psi(t, r) = \psi_m(r) + \sum_{n \in \mathbb{N}} c_{nm}(t) e^{-iE_n t} \psi_n(r) \quad (1.40)$$

con $c_{nm}(t) \equiv c_n^{(1)}(t)$ come in Eq. 1.39. La probabilità di transizione da $|m\rangle$ a $|n\rangle$, con $n \neq m$, sarà dunque $P_{nm}(t) = |c_{nm}(t)|^2$.

Risonanza Essendo ω_0 la pulsazione della radiazione incidente, in base al valore di ω_{nm} (differenza tra i due livelli energetici) si hanno due possibili risonanze (a seconda di quale termine domina in Eq. 1.39):

- $\omega_{nm} \approx \omega_0$: domina il primo termine, ovvero si ha risonanza per il processo di assorbimento (eccitamento) con transizione da ω_m a $\omega_n = \omega_m + \omega_0$;
- $\omega_{nm} \approx -\omega_0$: domina il secondo termine, ovvero si ha risonanza per il processo di emissione (decadimento) con transizione da ω_m a $\omega_n = \omega_m - \omega_0$.

Inoltre, si noti che $\text{sinc } x \rightarrow 0$ per $x \rightarrow \infty$, dunque col passare del tempo le probabilità di transizione per $n \neq m$ tendono ad annullarsi; ciò è legato alla natura della radiazione emessa: inizialmente essa è non-monocromatica, ma col passare del tempo tende a diventare sempre più monocromatica.

Golden rule di Fermi È possibile definire la probabilità di transizione per unità di tempo sia nel caso dell'assorbimento che in quello dell'emissione:

$$P_a(t) = |c_{nm}(t)|^2 \simeq \alpha^2 t^2 A_0^2 |\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{M}_{nm}(\mathbf{k}_0)|^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\omega_{nm} - \omega_0}{2} t\right) \sim 2\pi \alpha^2 t A_0^2 |\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{M}_{nm}(\mathbf{k}_0)|^2 \delta\left(\frac{\omega_{nm} - \omega_0}{2}\right)$$

$$P_e(t) = |c_{nm}(t)|^2 \simeq \alpha^2 t^2 A_0^2 |\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{M}_{mn}^*(\mathbf{k}_0)|^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\omega_{nm} + \omega_0}{2} t\right) \sim 2\pi \alpha^2 t A_0^2 |\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{M}_{mn}^*(\mathbf{k}_0)|^2 \delta\left(\frac{\omega_{nm} + \omega_0}{2}\right)$$

dove $\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{A}_0/A_0$ è la polarizzazione della radiazione incidente e $\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} t \text{sinc}^2(xt)$. Definendo l'intensità della radiazione incidente come $I_0 \equiv A_0^2 \omega_0^2 / (2\pi c)$, si ottiene la golden rule di Fermi:

$$P_a(t) \simeq 4\pi \alpha^2 t |\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{M}_{nm}(\mathbf{k}_0)|^2 \frac{I_0}{\omega_0^2} \delta(\omega_{nm} - \omega_0)$$

$$P_e(t) \simeq 4\pi \alpha^2 t |\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{M}_{mn}^*(\mathbf{k}_0)|^2 \frac{I_0}{\omega_0^2} \delta(\omega_{nm} + \omega_0)$$

Si noti che l'unico termine distinto è la δ di conservazione dell'energia, la quale può essere scritta in maniera unificata come $\delta(\omega_f - \omega_i)$. Inoltre, si vede che la probabilità di transizione diverge alla risonanza: questo però non è un problema, in quanto non esistono sorgenti puramente monocromatiche, in quanto dovrebbero emettere per un tempo infinito; più realisticamente, si ha una distribuzione d'intensità attorno a ω_0 , così da scrivere:

$$\frac{I_0}{\omega_0^2} \delta(\omega_{nm} \pm \omega_0) \longrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{I(\omega)}{\omega^2} \delta(\omega_{nm} \pm \omega_0) = \frac{I(\omega_{nm})}{\omega_{nm}^2}$$

Utilizzando l'approssimazione di dipolo elettrico Eq. 1.27, si trova che il rate di transizione $\gamma_{if} \equiv P_{if}/t$ può essere scritto come:

$$\gamma_{if} = 4\pi \alpha^2 |\langle f | e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \nabla | i \rangle|^2 \frac{I(\omega_{if})}{\omega_{if}^2} \simeq 4\pi \alpha^2 |\langle f | \mathbf{p} | i \rangle|^2 \frac{I(\omega_{if})}{\omega_{if}^2} = 4\pi \alpha^2 \omega_{if}^2 |\langle f | \mathbf{d} | i \rangle|^2 \frac{I(\omega_{if})}{\omega_{if}^2}$$

Si trova dunque:

$$\gamma_{if} = 4\pi\alpha^2 I(\omega_{if}) |\langle f|\mathbf{d}|i\rangle|^2 \quad (1.41)$$

A differenza dell'emissione spontanea, che è $\sim \mathcal{E}_{if}^3$, quella stimolata è $\sim \mathcal{E}_{if}^2$, dunque l'emissione spontanea diventa più probabile di quella stimolata all'aumentare della differenza energetica.

1.8 Campo magnetico esterno

Maggiori informazioni su una specie atomica possono essere ricavate immergendo il campione in un campo magnetico uniforme e studiandone lo spettro. Il momento magnetico atomico totale può essere scritto come:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_\ell + \boldsymbol{\mu}_s = -\mu_B(g_\ell \boldsymbol{\ell} + g_s \mathbf{s}) \simeq -\mu_B(\boldsymbol{\ell} + 2\mathbf{s}) \quad (1.42)$$

L'Hamiltoniana di coupling con un campo magnetico esterno, WLOG $\mathbf{B} = B\hat{e}_z$, è:

$$\mathcal{H}_{\text{magn}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_B B(\ell_z + 2s_z) \quad (1.43)$$

Si vede che $\mathcal{H}_{\text{magn}}$ è diagonalizzabile nella uncoupled basis $|\ell, m, s, m_s\rangle$, mentre \mathcal{H}_{s-o} lo è nella coupled basis $|\ell, s, j, m_j\rangle$: dato che $[\mathcal{H}_{\text{magn}}, \mathcal{H}_{s-o}] \neq 0$, essi non sono simultaneamente diagonalizzabili, ma vanno diagonalizzati di volta in volta in ogni sottospazio $(2\ell+1)(2s+1)$ -dimensionale a n, ℓ, s fissati. È però possibile studiare i casi limite per le energie caratteristiche $\mu_B B$ e ξ .

1.8.1 Limite Paschen-Back

Nel limite $\mu_B B \gg \xi$ in cui domina il campo magnetico esterno, la diagonalizzazione è diretta poiché si usa la uncoupled basis:

$$\Delta E_{\text{magn}}(m, m_s) = \langle m, m_s | \mathcal{H}_{\text{magn}} | m, m_s \rangle = \mu_B B(m + 2m_s) \quad (1.44)$$

mentre la correzione dovuta a \mathcal{H}_{s-o} può essere trattata perturbativamente.

Il valore di B per cui si può effettuare questa approssimazione dipende dall'atomo considerato e dal livello energetico: ad esempio, considerando la shell 2p, per H si ha $B \gg 0.5$ T, mentre per He^+ si ha $B \gg 8$ T, a causa della dipendenza da Z^4 in Eq. 1.17.

1.8.2 Limite Zeeman

Il limite $\mu_B B \ll \xi$ in cui domina l'interazione spin-orbita è quello più comune e in esso la simmetria sferica subisce solo una debole perturbazione. Gli stati $|\ell, s, j, m_j\rangle$ nella coupled basis sono dunque autostati approssimati di $\mathcal{H}_{s-o} + \mathcal{H}_{\text{magn}}$, mentre la correzione al prim'ordine dell'energia è:

$$\Delta E_{\text{magn}}(j, m_j) \simeq \langle j, m_j | \mathcal{H}_{\text{magn}} | j, m_j \rangle = g_j \mu_B B m_j \quad (1.45)$$

dove g_j è il fattore di Landé (Eq. 1.15).

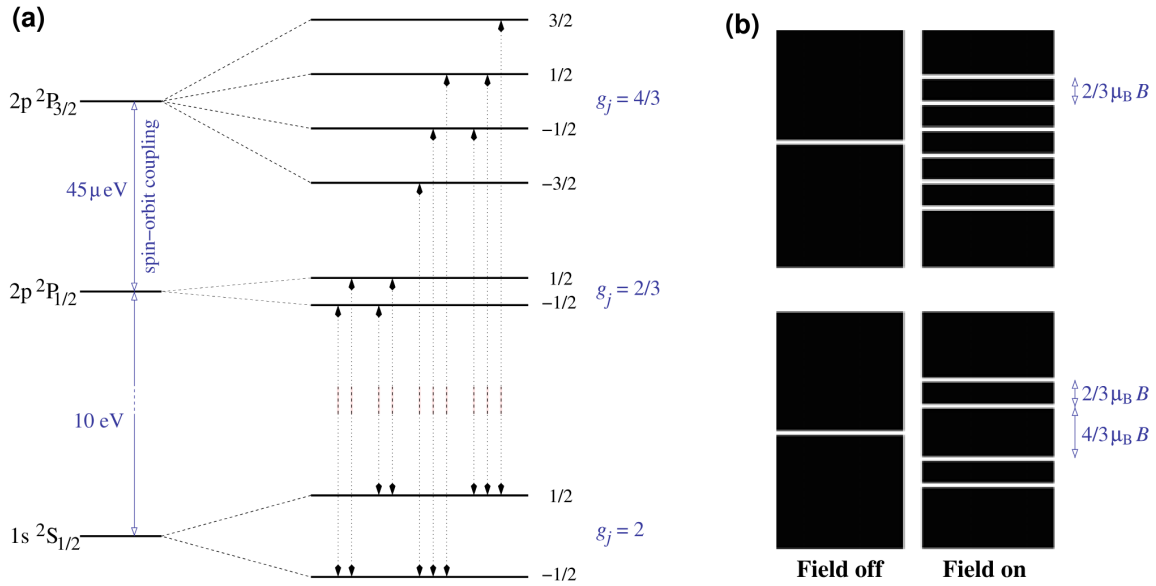
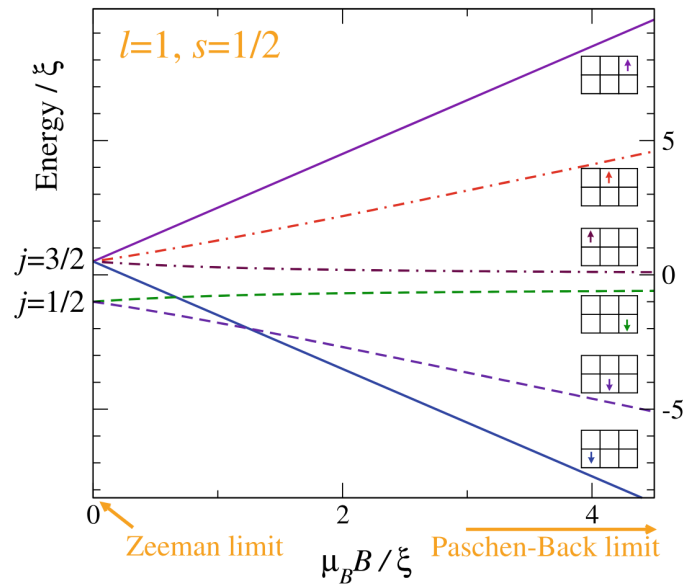


Figura 1.2: Zeeman split of the lowest Lyman line of H.

1.8.3 Linee spettrali

Sperimentalmente, si confermano le considerazioni teoriche sia esatte che approssimate. Prendendo ad esempio un campione di H, applicando un campo magnetico sufficientemente potente si osserva una triplicazione delle linee spettrali ($\Delta m = 0, \pm 1$), in accordo con l'effetto Paschen-Back, mentre applicando un campo magnetico debole si osserva l'effetto Zeeman (Fig. 1.2).

Nel regime intermedio $\mu_B B \sim \xi$, nessuna delle due basi riesce a dare una descrizione accurata dei livelli energetici. Ad esempio, Fig. 1.3 mostra lo splitting pattern dei 6 stati 2P in funzione dell'intensità del campo magnetico.

Figura 1.3: Combined spin-orbit and magnetic splittings of 2P .

Atomi a Più Elettroni

La trattazione degli atomi a molti elettroni (Many-Electron Atoms) è resa non banale dall'interazione elettrone-elettrone, la quale rende impossibile la risoluzione esatta del problema¹. È dunque necessario adottare alcune semplificazioni.

2.1 Approssimazione a particelle indipendenti

È possibile trovare soluzioni approssimate per MEAs costruendo il relativo spazio di Hilbert a partire dagli stati single-particle.

2.1.1 Particelle identiche

Gli elettroni sono particelle indistinguibili tra loro, dunque è necessario ricordare le proprietà dei sistemi quantistici di particelle identiche.

Dato un sistema di N particelle identiche, ciascuna descritta da uno spazio di Hilbert \mathcal{H} , il sistema totale sarà descritto da un sottospazio del prodotto diretto di tali spazi. In particolare, definendo l'operatore di scambio π_{ij} che scambia le particelle $i \leftrightarrow j$, dato che π_{ij}^2 si ha che i suoi autovalori possibili sono ± 1 : stati $\pi_{ij}|\psi\rangle = +|\psi\rangle$ sono detti *stati bosonici*, sono simmetrici per scambio di particelle e descrivono sistemi di spin intero; stati $\pi_{ij}|\psi\rangle = -|\psi\rangle$ sono detti *stati fermionici*, sono antisimmetrici per scambio di particelle e descrivono sistemi di spin semi-intero. La definizione degli stati bosonici/fermionici a partire dagli stati single-particle è dunque data rispettivamente da:

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle^{(s)} := \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi \in S^N} |\alpha_{\pi(1)}, \dots, \alpha_{\pi(N)}\rangle \quad (2.1)$$

$$|\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle^{(a)} := \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi \in S^N} (-1)^{\{\pi\}} |\alpha_{\pi(1)}, \dots, \alpha_{\pi(N)}\rangle \quad (2.2)$$

dove $\{\pi\}$ è il carattere della permutazione e α_n indica il set completo di quantum numbers dell' n -esima particella. Come si può vedere, il principio d'esclusione di Pauli discende banalmente da queste definizioni: un sistema bosonico non ha restrizioni sui quantum numbers dei singoli bosoni

¹La funzione d'onda di ciascun elettrone dipende da tre variabili spaziali, dunque discretizzando ciascuna di esse in una griglia di 10 numeri reali, la descrizione di un sistema a N elettroni richiede di trattare $(10^3)^N$ numeri reali: già per $N = 4$ ciò necessiterebbe di qualche Tb, mentre per $N = 27$ si raggiunge l'ordine di grandezza del numero totale di atomi nell'Universo. La trattazione numerica del problema è dunque impossibile.

che lo compongono, mentre un sistema fermionico, dato il fattore $(-1)^{\{\pi\}}$, risulta avere $|\psi\rangle = 0$ se si considerano due fermioni con gli stessi quantum numbers.

Esempio 2.1.1: Identicità degli atomi

Si consideri un atomo di ${}^3\text{He}$: esso è composto da 2 protoni, 1 neutrone e 2 elettroni, dunque overall è un sistema fermionico: se si scambiano tra loro due tali atomi, si ottiene un fattore $(-1) \cdot (-1) = +1$ per i protoni, idem per gli elettroni, e (-1) per i neutroni, risultando in un fattore totale (-1) .

D'altro canto, un atomo di ${}^{238}\text{U}$, composto da 92 protoni, 146 neutroni e 92 elettroni, è un sistema bosonico per un ragionamento analogo.

In generale, atomi con $A + Z$ pari sono bosoni, mentre atomi con $A + Z$ dispari sono fermioni.

L'antisimmetria per scambio dei sistemi a molti elettroni ne condiziona fortemente la dinamica, in quanto la repulsione tra elettroni data dall'antisimmettrizzazione della funzione d'onda è spesso più efficace della repulsione elettromagnetica tra di essi: senza antisimmetria, gli elettroni nel ground state occuperebbero tutti la shell $1s$.

2.1.1.1 Funzione d'onda fermionica

Si consideri un sistema di N fermioni, ciascuno descritto da uno spazio di Hilbert con ket base $|w_n\rangle = |\mathbf{r}_n, \sigma_n\rangle$ di posizione e spin.

Teorema 2.1.1: Determinante di Slater

La base dello spazio di Hilbert di un sistema di N fermioni è data dal *determinante di Slater*:

$$\Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(w_1, \dots, w_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(w_1) & \dots & \psi_{\alpha_1}(w_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\alpha_N}(w_1) & \dots & \psi_{\alpha_N}(w_N) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Dimostrazione. Essendo lo spazio di Hilbert totale $\mathcal{H}^{(a)}$, la funzione d'onda dello stato fermionico generico $|\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle^{(a)}$ sarà:

$$\begin{aligned} \Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(w_1, \dots, w_N) &= {}^{(a)}\langle w_1, \dots, w_N | \alpha_1, \dots, \alpha_N \rangle^{(a)} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\pi, \rho \in S^N} (-1)^{\{\pi\}} (-1)^{\{\rho\}} \langle w_{\rho(1)}, \dots, w_{\rho(N)} | \alpha_{\pi(1)}, \dots, \alpha_{\pi(N)} \rangle \\ &= \sum_{\pi \in S^N} (-1)^{\{\pi\}} \frac{1}{N!} \sum_{\rho \in S^N} (-1)^{\{\rho\}} \psi_{\alpha_{\pi(1)}}(w_{\rho(1)}) \dots \psi_{\alpha_{\pi(N)}}(w_{\rho(N)}) \\ &= \sum_{\pi \in S^N} (-1)^{\{\pi\}} \psi_{\alpha_{\pi(1)}}(w_1) \dots \psi_{\alpha_{\pi(N)}}(w_N) \end{aligned}$$

Questa è proprio la definizione di determinante della matrice $A_{ij} = \psi_{\alpha_i}(w_j)$. Aggiungendo un fattore di normalizzazione $(N!)^{-1/2}$ si ottiene la tesi^a. \square

^aCiò permette di usare come dominio d'integrazione tutto lo spazio di definizione delle w_n , e non solo l'iper-triangolo $w_1 > \dots > w_n$.

In questo modo diventa possibile trattare numericamente il problema². La complessità del problema viene relegata ai coefficienti dell'espansione dello stato generico su tale base:

$$|\Psi\rangle = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} c_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} |\alpha_1, \dots, \alpha_N\rangle^{(a)} \quad (2.4)$$

con $c_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \in \mathbb{C}$. In questo modo, dunque, si ottiene lo stato del sistema totale a partire dagli stati single-particle: da qui l'*approssimazione a particelle indipendenti*.

2.1.2 Elettroni non-interagenti

Si consideri il potenziale d'interazione elettrone-elettrone V_{ee} completamente trascurabile: in tal caso, il problema ad N elettroni si fattorizza completamente, poiché ciascun elettrone si muove indipendentemente dagli altri nel potenziale V_{ne} . Trascurando gli effetti relativistici, gli autostati dei singoli elettroni sono rappresentati dalla funzione d'onda idrogenoide³: si ha dunque $\alpha_i \equiv \{n_i, \ell_i, m_i, m_{s_i}\}$.

Esempio 2.1.2: Notazione spettroscopica

In notazione spettroscopica si perde l'informazione su m_i ed m_{s_i} . Ad esempio:

$$|1, 0, 0, \uparrow; 3, 1, -1, \uparrow; 3, 1, 0, \uparrow; 3, 1, 1, \downarrow\rangle^{(a)} \equiv 1s^1 3p^3$$

2.1.2.1 Energia totale

La binding energy di un atomo è definita come il lavoro necessario a separare l'atomo in un nucleo isolato e nei suoi N elettroni, tutti a riposo e all'infinito. La sua energia totale è invece $E = -E_{\text{bind}}$. Nel caso di elettroni non-interagenti, l'energia totale è semplicemente la somma delle loro singole energie (che sono negative).

Esempio 2.1.3

L'energia dello stato $1s^1 3p^3$ è (dall'Eq. 1.4:

$$E[1s^1 3p^3] = E_1 + 3E_3 = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{1^2} + 3 \cdot \frac{1}{3^2} \right) Z^2 E_{\text{Ha}} = -\frac{2}{3} Z^2 E_{\text{Ha}}$$

Gli stati ad energia minima per un sistema di $N = 4$ elettroni sono però quelli con 2 elettroni in $n = 1$ (massimo numero nell'unica shell con $n = 1$, ovvero $1s$) e 2 elettroni in $n = 2$; ad esempio:

$$E[1s^2 2s^2] = 2E_1 + 2E_2 = -\frac{5}{4} Z^2 E_{\text{Ha}}$$

2.1.2.2 Elettroni reali

In sistemi reali, l'approssimazione $V_{ee} \equiv 0$ può risultare estremamente fallace: ad esempio, per un atomo neutro in cui $N = Z$ si ha che V_{ee} è dello stesso ordine di grandezza, ma di segno opposto,

²I ket di base ottenuti tramite il determinante di Slater contengono una quantità d'informazione che, seguendo l'esempio della nota precedente, scala come $N \cdot 10^3$, dunque linearmente.

³Nel caso dei MEAs, si può ignorare la dimensione finita del nucleo, assumendo $\mu \equiv m_e$ e $a \equiv a_0$.

di V_{ne} , così da cancellarne gli effetti: in tal caso, trascurare V_{ee} porterebbe a risultati fisicamente insensati.

2.2 Atomi a 2 elettroni

Gli atomi polielettronici più semplici sono quelli con $N = 2$ (es.: He, Li^+ , Be^{2+} , ...). L'Hamiltoniana di questo sistema è:

$$\mathcal{H} = T + V_{ne} + V_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + V_{ee}$$

Questa Hamiltoniana è resa non-fattorizzabile dal termine V_{ee} , il quale può però essere trattato perturbativamente nel caso $N = 2$; per $N \geq 3$, invece, bisogna tener conto della schermatura del potenziale V_{ne} da parte di quello V_{ee} .

La funzione d'onda per elettroni indipendenti ($V_{ee} \equiv 0$) in questo è:

$$\Psi_{\alpha_1, \alpha_2}(w_1, w_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha_1}(w_1)\psi_{\alpha_2}(w_2) - \psi_{\alpha_1}(w_2)\psi_{\alpha_2}(w_1)]$$

con:

$$\psi_{\alpha_i}(w_i) = R_{n_i, \ell_i}(r_i)Y_{\ell_i, m_i}(\vartheta_i, \varphi_i)\chi_{m_{s_i}}(\sigma_i) \equiv \psi_{n_i, \ell_i, m_i}(\mathbf{r}_i)\chi_{m_{s_i}}(\sigma_i)$$

Si nota però che gli stati $\Psi_{\alpha_1, \alpha_2}$ così definiti non sono necessariamente autostati dello spin totale S^2 (con $\mathbf{S} := \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$): è utile lavorare con autostati di S^2 , poiché la perturbazione $V_{ee} \equiv V_{ee} \otimes \text{id}_{\text{spin}}$ agisce solo sullo spazio orbitale, dunque il suo elemento di matrice si annulla tra stati con S diverso. Per ottenere tali autostati, è utile separare la parte spaziale della funzione d'onda da quella di spin: si ottengono così un singoletto $S = 0$ (con funzione d'onda di spin antisimmetrica) ed un tripletto simmetrico $S = 1$ (con funzione d'onda di spin simmetrica). Si definiscono i relativi spinori \mathcal{X}^{S, M_S} :

$$\begin{aligned}\mathcal{X}^{0,0}(\sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) - \chi_{\uparrow}(\sigma_2)\chi_{\downarrow}(\sigma_1)] \\ \mathcal{X}^{1,-1}(\sigma_1, \sigma_2) &= \chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) \\ \mathcal{X}^{1,0}(\sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) + \chi_{\uparrow}(\sigma_2)\chi_{\downarrow}(\sigma_1)] \\ \mathcal{X}^{1,1}(\sigma_1, \sigma_2) &= \chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2)\end{aligned}$$

Le parti spaziali devono essere coerentemente (anti)simmetrizzate, così da ottenere:

$$\begin{aligned}\Psi_{n_1, \ell_1, m_1; n_2, \ell_2, m_2}^{0,0}(w_1, w_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1, \ell_1, m_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2, \ell_2, m_2}(\mathbf{r}_2) + \psi_{n_1, \ell_1, m_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2, \ell_2, m_2}(\mathbf{r}_1)] \mathcal{X}^{0,0}(\sigma_1, \sigma_2) \\ \Psi_{n_1, \ell_1, m_1; n_2, \ell_2, m_2}^{1, M_S}(w_1, w_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{n_1, \ell_1, m_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2, \ell_2, m_2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{n_1, \ell_1, m_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2, \ell_2, m_2}(\mathbf{r}_1)] \mathcal{X}^{1, M_S}(\sigma_1, \sigma_2)\end{aligned}$$

Gli stati dello spin-singlet non hanno condizioni sui quantum numbers orbitali, ma devono necessariamente avere $m_{s_1} = -m_{s_2}$, mentre, al contrario, gli stati dello spin-triplet non hanno condizioni sui quantum numbers di spin, ma devono avere $(n_1, \ell_1, m_1) \neq (n_2, \ell_2, m_2)$.

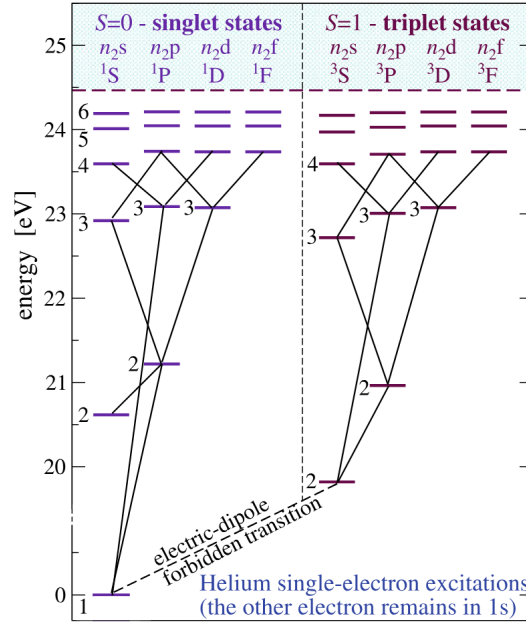


Figura 2.1: Energy levels and electric-dipole transitions of atomic He.

2.2.1 Stati eccitati

Trascurando l'interazione elettronica, le energie non-perturbate dipendono solo da n_1, n_2 :

$$E_{n_1, n_2}^{(0)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) Z^2 E_{\text{Ha}}$$

Si vede che il ground state è uno stato dello spin-singlet: infatti esso ha entrambi gli elettroni in 1s, dunque $\uparrow\downarrow$ o $\downarrow\uparrow$, ovvero descritti da $\mathcal{X}^{0,0}$.

Ricordando le selection rules sullo spin per le transizioni di dipolo elettrico (Eq. 1.30), si vede che queste avvengono soltanto tra stati appartenenti entrambi al singoletto o entrambi al tripletto, come si può vedere in Fig. 2.1 nel caso dell'elio: storicamente, si pensava ci fossero due specie distinte di elio, l'orto-elio ($S = 1$) ed il para-elio ($S = 0$).

2.2.2 Elettroni interagenti

Trattando in maniera perturbativa il potenziale d'interazione V_{ee} , al prim'ordine si ha una correzione all'energia (nelle configurazioni para- o orto-) data da:

$$\begin{aligned} \Delta E_{k_1, k_2}^{(p,o)} &= \langle \Psi_{k_1, k_2}^{(p,o)} | V_{ee} | \Psi_{k_1, k_2}^{(p,o)} \rangle = \frac{e^2}{2} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{d^3 r_1 d^3 r_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{k_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{k_2}(\mathbf{r}_1)|^2 \\ &= \frac{e^2}{2} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{d^3 r_1 d^3 r_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} [|\psi_{k_1}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{k_2}(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_{k_1}(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_{k_2}(\mathbf{r}_1)|^2] \\ &\quad \pm \frac{e^2}{2} \int_{\mathbb{R}^6} \frac{d^3 r_1 d^3 r_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} [\psi_{k_1}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{k_2}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{k_1}(\mathbf{r}_2) \psi_{k_2}(\mathbf{r}_1) + \psi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \psi_{k_1}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{k_2}^*(\mathbf{r}_1)] \\ &\equiv E_{k_1, k_2}^{(c)} \pm E_{k_1, k_2}^{(s)} \end{aligned}$$

dove $k_i \equiv \{n_i, \ell_i, m_i\}$. $E^{(c)}$ è l'energia dovuta all'interazione Coulombiana, mentre $E^{(s)}$ è dovuta all'interazione di scambio: si dimostra che $E^{(s)} \geq 0$, dunque la configurazione para- ha un'energia superiore a quella orto- (come si vede in Fig. 2.1).

Il fatto che la configurazione orto- sia energeticamente inferiore a quella para- può anche essere dedotto intuitivamente dalla simmetria della funzione d'onda: nel caso orto-, poiché la funzione d'onda spaziale è antisimmetrica, si ha $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 0$, dunque è molto meno probabile che i due elettroni si trovino vicini rispetto al caso para-. Poiché $V_{ee} \sim |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1}$, ciò significa che la correzione al prim'ordine dell'energia sarà maggiore nel caso para- rispetto a quello orto-.

Gli stati $(n_1[\ell_1])(n_2[\ell_2])$ subiscono dunque uno splitting energetico pari a $2E_{n_1, \ell_1; n_2, \ell_2}^{(s)}$ (la dipendenza da m c'è solo in presenza di campi elettromagnetici esterni che perturbano la simmetria sferica), noto come *splitting da scambio*. Questo splitting è molto importante, poiché sta alla base della *prima regola di Hund*: lo stato energeticamente più basso è sempre quello che massimizza lo spin⁴.

2.3 Atomi a N elettroni

L'approccio perturbativo non dà un buon accordo coi dati sperimentali per $N \geq 3$: di conseguenza, è necessario adottare un altro metodo. Un'opzione è sfruttare il principio di Ritz (Th. 1.1.1): supponendo di avere un set di autofunzioni single-particle $\{\phi_{\alpha_i}(w_i)\}_{i=1, \dots, N}$ note, è possibile cercare un set di autofunzioni che fungono da base per lo spazio di Hilbert del sistema considerato andando a minimizzare il funzionale energia:

$$E[\phi_{\alpha_1}, \dots, \phi_{\alpha_N}] = \frac{\langle \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} | \mathcal{H}_{\text{MEA}} | \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \rangle}{\langle \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} | \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \rangle} \quad (2.5)$$

dove $\Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}$ è il determinante di Slater delle $\phi_{\alpha_i, i=1, \dots, N}$, le quali sono dette *orbitali atomici*. Essendo $\mathcal{H}_{\text{MEA}} = T + V_{ne} + V_{ee}$, si può esplicitare il funzionale come:

$$\begin{aligned} E[\phi_{\alpha_1}, \dots, \phi_{\alpha_N}] &= \sum_{i=1}^N \langle \alpha_i | \mathcal{H}_0 | \alpha_i \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int dw dw' |\phi_{\alpha_i}(w)|^2 v_{ee}(w, w') |\phi_{\alpha_j}(w')|^2 \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int dw dw' \phi_{\alpha_i}^*(w) \phi_{\alpha_i}(w') v_{ee}(w, w') \phi_{\alpha_j}^*(w') \phi_{\alpha_j}(w) \end{aligned} \quad (2.6)$$

dove si è assunta l'ortonormalità $\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta_{ij}$ e si sono definiti:

$$\mathcal{H}_0(w) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \otimes \text{id}_{\text{spin}} \quad v_{ee}(w, w') \equiv \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \otimes \text{id}_{\text{spin}} \quad (2.7)$$

Il primo termine del funzionale energia contiene il moto indipendente di ogni elettrone nel potenziale generato dal nucleo, il secondo termine contiene l'interazione Coulombiana tra ciascun elettrone ed la distribuzione di carica media dovuta a tutti gli elettroni, e il terzo termine è un termine di

⁴Ciò nel caso dell'atomo a 2 elettroni non ha alcun effetto sul ground state, poiché esso ha configurazione elettronica $1s^2$, dunque necessariamente $S = 0$.

natura non-classica e non-locale dovuto all'antisimmetria per scambio: si noti che il secondo termine contiene anche un'interazione di ciascun elettrone con sé stesso, la quale non ha senso fisico, che viene giustamente cancellata da un addendo nel terzo termine.

Teorema 2.3.1: Equazione di Hartree-Fock

Il set di autofunzioni $\{\psi_{\alpha_i}\}_{i=1,\dots,N}$ che minimizza il funzionale energia soddisfa:

$$\mathcal{H}_0(w)\psi_{\alpha}(w) + V_{\text{Ha}}(w)\psi_{\alpha}(w) - \int dw' V_{\text{Fock}}(w, w')\psi_{\alpha}(w') = E_{\alpha}\psi_{\alpha}(w) \quad (2.8)$$

dove i potenziali di Hartree e Fock sono definiti come:

$$V_{\text{Ha}}(w) := \int dw' \sum_{\beta} |\phi_{\beta}(w')|^2 v_{ee}(w, w') \quad (2.9)$$

$$V_{\text{Fock}}(w, w') := \sum_{\beta} \phi_{\beta}^*(w')\phi_{\beta}(w)v_{ee}(w, w') \quad (2.10)$$

Dimostrazione. Partendo dall'Eq. 2.5, si noti che in generale:

$$\frac{\partial E(p)}{\partial p_i} = \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{N(p)}{D(p)} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{D(p)} \frac{\partial N(p)}{\partial p_i} - \frac{N(p)}{D^2(p)} \frac{\partial D(p)}{\partial p_i} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial N(p)}{\partial p_i} = E(p) \frac{\partial D(p)}{\partial p_i}$$

Applicando la derivata funzionale $\frac{\delta}{\delta \phi_{\alpha}^*(w)}$:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_{\alpha}^*(w)} \langle \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} | \mathcal{H}_{\text{MEA}} | \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \rangle = E[\alpha_1, \dots, \alpha_N] \frac{\delta}{\delta \phi_{\alpha}^*(w)} \langle \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} | \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \rangle = E_{\alpha} \phi_{\alpha}(w)$$

Si calcola la derivata funzionale per ogni termine dell'Eq. 2.6:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \phi_{\alpha}^*(w)} \sum_{i=1}^N \langle \alpha_i | \mathcal{H}_0 | \alpha_i \rangle &= \sum_{i=1}^N \delta_{\alpha_i, \alpha} \mathcal{H}_0(w) \phi_{\alpha_i}(w) = \mathcal{H}_0 \phi_{\alpha}(w) \\ \frac{\delta}{\delta \phi_{\alpha}^*(w)} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int dw dw' |\phi_{\alpha_i}(w)|^2 v_{ee}(w, w') |\phi_{\alpha_j}(w')|^2 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int dw' \left[\delta_{\alpha_i, \alpha} \phi_{\alpha_i}(w) |\phi_{\alpha_j}(w')|^2 + |\phi_{\alpha_i}(w)|^2 \delta_{\alpha_j, \alpha} \phi_{\alpha_j}(w) \right] v_{ee}(w, w') \\ &= \sum_{i=1}^N \int dw' |\phi_{\alpha_i}(w')|^2 v_{ee}(w, w') \phi_{\alpha}(w) \\ \frac{\delta}{\delta \phi_{\alpha}^*(w)} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \int dw dw' \phi_{\alpha_i}^*(w) \phi_{\alpha_i}(w') v_{ee}(w, w') \phi_{\alpha_j}^*(w') \phi_{\alpha_j}(w) &= \sum_{i=1}^N \int dw' \phi_{\alpha_i}^*(w') \phi_{\alpha_i}(w) v_{ee}(w, w') \phi_{\alpha}(w') \end{aligned}$$

Rinominando $\phi_{\alpha} \equiv \psi_{\alpha}$ e $\phi_{\alpha_i} \equiv \phi_{\beta}$ di ottiene la tesi. □

Si vede che l'equazione HF dipende comunque da un set di autofunzioni $\{\phi_\beta\}$ ignoto: la strategia di risoluzione consiste nell'assumere che $\{\phi_\beta\}$ sia un set arbitrario di N autofunzioni single-particle, risolvere l'equazione HF, scegliere come autofunzioni $\{\psi_\alpha\}$ le N soluzioni con autovalore energetico E_α più basso (*regola dell'Aufbau*) e confrontare i sets $\{\phi_\beta\}$ e $\{\psi_\alpha\}$: se essi non variano in maniera apprezzabile (autoconsistenza), si è trovata una soluzione (approssimata) del problema, altrimenti si reitera il processo, assumendo ora $\{\phi_\beta\} \equiv \{\psi_\alpha\}$. Generalmente si raggiunge l'autoconsistenza in 10 – 100 iterazioni.

Si noti che non si possono fare assunzioni a priori sul potenziale autoconsistente V_{HF} : in generale, esso non avrà simmetria sferica. Ciò significa che E_α non avranno l'andamento dell'Eq. 1.4, ma in generale $E_\alpha = E_{n,\ell}$: ciò spiega l'ordinamento energetico $ns < np < nd < \dots$ osservato per gli orbitali atomiche.

Esempio 2.3.1: Ground state dell'Argon

La configurazione elettronica del ground state dell'Ar ($N = Z = 18$) è data dalla regola dell'Aufbau e derivata dall'equazione HF: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

2.3.1 Atomi idrogenoidi

Il metodo HF è applicabile anche al caso di un atomo idrogenoide. In tal caso, si considera una generica combinazione di autofunzioni single-particle e si cercano i coefficienti che danno la miglior stima:

$$\Psi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \phi_{\alpha} \quad E[\{c_{\alpha}\}] = \frac{\sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha}^* c_{\beta} \langle \phi_{\alpha} | \mathcal{H} | \phi_{\beta} \rangle}{\sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha}^* c_{\beta} \langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle} = \frac{\sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha}^* c_{\beta} \langle \phi_{\alpha} | \mathcal{H} | \phi_{\beta} \rangle}{\sum_{\alpha} |c_{\alpha}|^2}$$

assumendo autofunzioni ortonormali $\langle \phi_{\alpha} | \phi_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta}$. Applicando lo stesso ragionamento della dimostrazione del Th. 2.3.1:

$$\frac{\partial}{\partial c_k^*} \sum_{\alpha,\beta} c_{\alpha}^* c_{\beta} \langle \phi_{\alpha} | \mathcal{H} | \phi_{\beta} \rangle = E[\{c_{\alpha}\}] \frac{\partial}{\partial c_k^*} \sum_{\alpha} |c_{\alpha}|^2 \quad \Leftrightarrow \quad \langle \phi_k | \mathcal{H} | \Psi \rangle = E_k c_k = E_k \langle \phi_k | \Psi \rangle$$

L'equazione HF si riduce dunque all'equazione di Schrödinger $\mathcal{H} |\phi_k\rangle = E_k |\phi_k\rangle$.

2.3.2 Tavola periodica

L'equazione HF permette di predire le configurazioni elettroniche degli elementi della tavola periodiche e le relative proprietà periodiche.

2.3.2.1 Configurazioni elettroniche

Negli elementi fino al Be ($N \leq 4$) il campo HF gode di simmetria sferica, poiché gli elettroni si dispongono su orbitali s perfettamente simmetrici. Per gli elementi successivi, la simmetria sferica è presente soltanto nei gas nobili.

Fino all'Ar ($Z = N = 18$) gli orbitali vengono riempiti nel consueto ordine, ed infatti la sua configurazione elettronica è $[\text{Ar}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Da questo valore di Z , però, la dipendenza di $E_{n,\ell}$ da ℓ si fa così forte da rendere $E_{3d} > E_{4s}$: ciò è sperimentalmente confermato dalla configurazione atomica del potassio $[\text{Na}] = [\text{Ar}] 4s^1$. Dopo il riempimento della shell 4s e prima di quello della 4p avviene il riempimento della 3d: alcune inversioni (es.: Cr, Cu) mostrano come 3d e 4s siano energeticamente

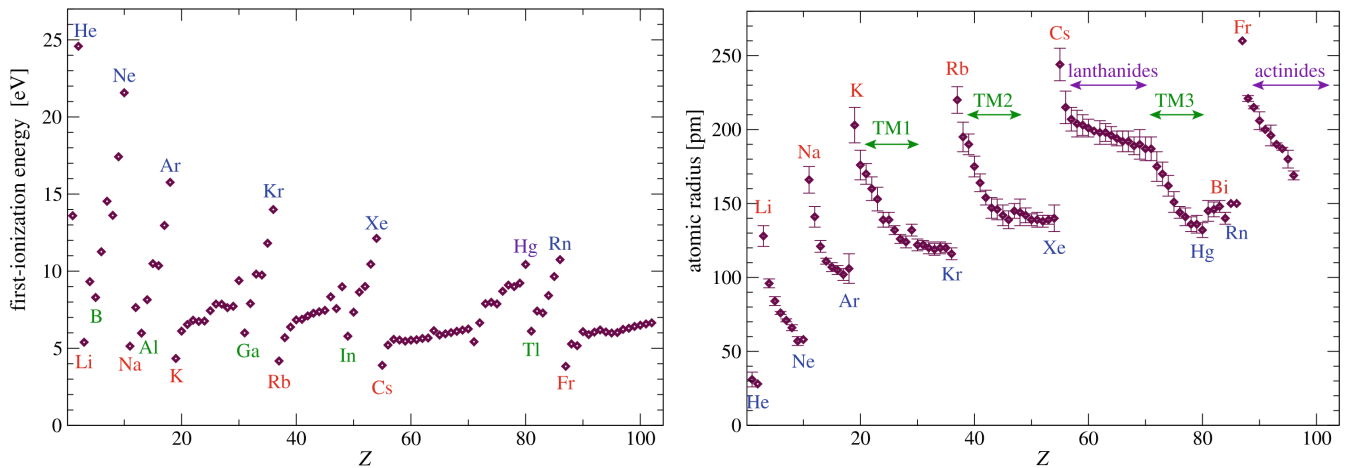


Figura 2.2: First ionization energy and atomic radius across the periodic table.

molto vicini, così da rendere importanti fenomeni di correlazione elettronica; fenomeni analoghi sono messi in luce anche nel riempimento delle shell 4d, 4f, 5d e 5f.

2.3.2.2 Proprietà periodiche

L'andamento dell'energia di prima ionizzazione e del raggio atomico degli atomi neutri conferma l'organizzazione in gruppi della tavola periodica: infatti, atomi con gli stessi elettroni di valenza tendono a comportarsi analogamente.

Come si può vedere in Fig. 2.2, sperimentalmente viene confermato il fatto che i gas nobili hanno shell di valenza complete, poiché presentano energia di prima ionizzazione massima e raggio atomico minimo rispetto agli elementi del loro gruppo. Al contrario, i metalli alcalini hanno un solo elettrone di valenza, per di più molto distante dalle shell interne, come si evince da considerazioni analoghe. Si vede inoltre che gli atomi con shell d o f incomplete tendono ad avere proprietà (a basse energie) piuttosto uniformi: vengono perciò raggruppati in metalli di transizione (3d, 4d e 5d), lantanidi (4f) ed attinidi (5f).

Esempio 2.3.2: Energia di prima ionizzazione dell'elio

Se si considera l'He, dallo studio della sua energia di ionizzazione si vede come sia necessario considerare l'interazione tra elettroni. Mentre l'energia del catione He^+ è calcolabile usando lo spettro idrogenoide (Eq. 1.4), trovando $E(\text{He}^+) = -54 \text{ eV}$, se si usasse quest'ultimo per calcolare anche l'energia di He si troverebbe $E(\text{He}) = 2E(\text{He}^+) = -108 \text{ eV}$, per un'energia di prima ionizzazione $E_1(\text{He}) = 54 \text{ eV}$ in contrasto col dato sperimentale $E_1(\text{He}^+) \simeq 24 \text{ eV}$. Tenendo conto dell'interazione elettronica, ovvero della correzione in Sec. 2.2.2, si trova $E(\text{He}) = -77.8 \text{ eV}$, ovvero $E_1(\text{He}) = 24.2 \text{ eV}$, dunque in perfetto accordo con le osservazioni.

2.3.2.3 Regole di Hund

Per ottenere la configurazione elettronica del ground state (o degli stati eccitati) di un atomo è necessario svolgere la trattazione HF completa. È però possibile approssimare il risultato utilizzando delle regole semi-empiriche, dette regole di Hund, per stabilire quale, tra tutti gli stati possibili⁵, è il ground state; in ordine di importanza:

1. massimizzare lo spin totale \mathbf{S} ;
2. massimizzare il momento angolare orbitale totale \mathbf{L} ;
3. per il momento angolare totale \mathbf{J} , in base al riempimento della shell:
 - se è meno di semipiena, minimizzare \mathbf{J} ;
 - se è più di semipiena, massimizzare \mathbf{J} .

Queste regole si basano sul minimizzare l'energia del sistema. Per quanto riguarda la prima regola, gli stati atomici a spin più basso hanno energia maggiore poiché, essendo il moto degli elettroni poco correlato, questi tendono a trovarsi in media vicini gli uni agli altri più spesso rispetto agli stati atomici a spin più alto, risultando in una maggiore energia Coulombiana.

La seconda regola, invece, deriva dal fatto che, a parità di spin, gli elettroni si evitano più efficientemente quando ruotano in maniera coordinata, ovvero in stati atomici ad alto momento angolare orbitale (a parità di spin, massimizzato dalla prima regola).

Infine, massimizzati \mathbf{S} ed \mathbf{L} , rimane da determinare \mathbf{J} (poiché \mathbf{S} ed \mathbf{L} vengono accoppiati dall'interazione spin-orbita): lo stato ad energia minore viene determinato dal segno del coefficiente spin-orbita. Se si considera una shell meno che semipiena, questo sarà naturalmente positivo, ma, se si considera una shell più che semipiena, gli elettroni mancanti possono essere interpretati come particelle di carica opposta, così da avere:

$$\mathcal{H}_{s-o} = \xi_{n,\ell} \sum_{i=1}^{n_e} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i = \xi_{n,\ell} \underbrace{\sum_{i=1}^t \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i}_0 - \xi_{n,\ell} \sum_{i=n_e+1}^t \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i = -\xi_{n,\ell} \sum_{i=n_e+1}^t \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i$$

Dunque, si vede che nelle shell meno che semipiene va minimizzato \mathbf{J} , mentre in quelle più che semipiene esso va massimizzato.

Si noti che queste regole hanno natura fenomenologica e, sebbene risultino alquanto accurate nel predire i ground states atomici, risultano molto spesso fallaci nella trattazione degli stati eccitati.

Coupling schemes Le regole di Hund si basano sul cosiddetto *Russell-Saunders coupling*, il quale prevede che vengano prima accoppiati i vari \mathbf{s}_i a dare \mathbf{S} ed i vari \mathbf{l}_i a dare \mathbf{L} , e successivamente \mathbf{S} ed \mathbf{L} vengano accoppiati a dare \mathbf{J} . Questo coupling scheme risulta efficace in atomi a basso Z , in cui il potenziale HF (Coulombiano + scambio) è dominante rispetto a quello spin-orbita. Al contrario, per atomi con $Z \geq 50$ il potenziale spin-orbita diventa dominante⁶: in questo caso, è necessario prima accoppiare i vari \mathbf{s}_i e \mathbf{l}_i , ottenendo i \mathbf{j}_i individuali, e poi accoppiare quest'ultimi per ottenere \mathbf{J} . Questo è noto come *jj coupling*.

Mentre la base LS è quasi-diagonale per basso Z e quella jj lo è per alto Z , a Z intermedi è necessario diagonalizzare opportunamente sia il termine Coulombiano che quello di spin-orbita.

⁵In questo caso, si considerano solo i microstati associati all'ultima shell non completamente riempita: detti t il numero massimo di elettroni allocabili in tale shell ed n_e il numero di elettroni da collocarvi, il numero totale di microstati possibili è $\binom{t}{n_e}$.

⁶Mentre l'energia d'interazione spin-orbita cresce all'aumentare di Z , l'energia d'interazione Coulombiana rimane pressoché costante, risultando addirittura attenuata dal progressivo allontanamento degli elettroni di valenza dal nucleo.

2.4 Spettroscopia

2.4.1 Transizioni di dipolo elettrico

Nel caso di un sistema ad N elettroni, l'operatore dipolo elettrico è definito come la somma degli operatori single-particle:

$$\mathbf{d} := \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i = -q_e \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \quad (2.11)$$

Proposizione 2.4.1: Transizioni di dipolo elettrico

Nei sistemi ad N elettroni, le transizioni di dipolo elettrico sono realizzate da un *singolo elettrone* che transiziona, mentre gli altri rimangono nello stato single-particle iniziale.

Dimostrazione. Nell'approssimazione HF di campo medio:

$$\begin{aligned} {}^{(a)}\langle \beta_1, \dots, \beta_N | \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i | \alpha_1, \dots, \alpha_N \rangle^{(a)} &= \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{\pi, \rho \in S^N} (-1)^{\{\pi\} + \{\rho\}} \langle \beta_{\pi(1)} | \alpha_{\rho(1)} \rangle \dots \langle \beta_{\pi(i)} | \mathbf{d}_i | \alpha_{\rho(i)} \rangle \dots \langle \beta_{\pi(N)} | \alpha_{\rho(N)} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{\pi, \rho \in S^N} (-1)^{\{\pi\} + \{\rho\}} \langle \beta_{\pi(i)} | \mathbf{d}_i | \alpha_{\rho(i)} \rangle \prod_{j \neq i} \delta_{\beta_{\pi(j)}, \alpha_{\rho(j)}} \end{aligned}$$

Si noti che queste $N - 1$ delta di Kronecker fissano completamente la permutazione $\rho \equiv \pi$, dunque:

$$\begin{aligned} {}^{(a)}\langle \beta_1, \dots, \beta_N | \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i | \alpha_1, \dots, \alpha_N \rangle^{(a)} &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{\pi \in S^N} \langle \beta_{\pi(i)} | \mathbf{d}_i | \alpha_{\pi(i)} \rangle \prod_{i \neq j} \delta_{\beta_{\pi(j)}, \alpha_{\pi(j)}} \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \beta_i | \mathbf{d}_i | \alpha_i \rangle \prod_{j \neq i} \delta_{\beta_j, \alpha_j} \end{aligned}$$

Ciò equivale alla tesi. □

Dato che le transizioni di dipolo-elettrico di un sistema ad N elettroni si riducono a quelle single-particle, si ha che le transizioni ammesse sono quelle in cui la configurazione elettronica dell'atomo cambia per un solo elettrone, tale per cui $\Delta \ell_i = \pm 1$ (più le altre condizioni in Eq. 1.29-1.30).

Esempio 2.4.1: Transizioni di dipolo elettrico del berillio

La configurazione elettronica del ground state del berillio è $[\text{Be}] = 1s^2 2s^2$. Possibili transizioni di dipolo elettrico ammesse sono $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 2p^1$ o $1s^1 2s^2 2p^1 \rightarrow 1s^1 2s^2 4d^1$; transizioni proibite sono invece $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s^1 3d^1$ o $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^1 2s^1 2p^1 3p^1$.

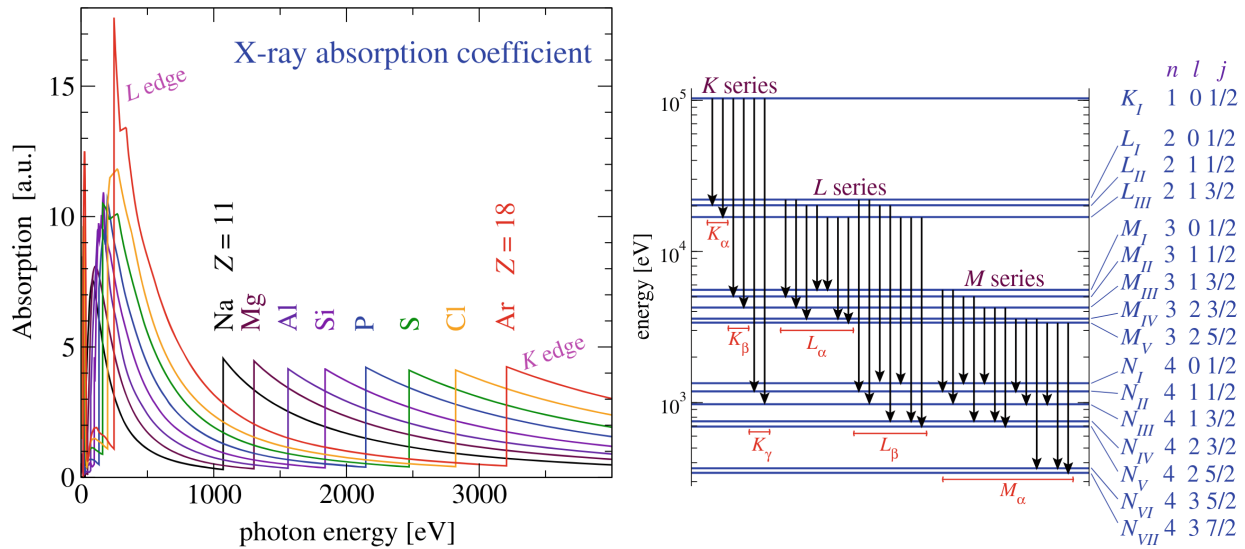


Figura 2.3: Observed X-ray absorption for third-period elements and observed core-level structure of U.

2.4.2 Eccitazioni di core

Secondo la teoria HF, gli stati di core (single-particle), ovvero tutti gli elettroni non di valenza, subiscono una schermatura del potenziale del nucleo trascurabile, dunque la loro energia è molto negativa ($\propto -Z^2$): ciò è confermato dal fatto che, se per esempio si considera un'eccitazione del Na del tipo $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \rightarrow 1s^1 2s^2 2p^6 3s^2$, sono necessarie energie dell'ordine ~ 1 keV per eccitare gli stati di core al primo stato eccitato disponibile (a causa del principio d'esclusione).

Ne consegue che, data la dipendenza del decay rate da E_{if}^3 , le eccitazioni di core presentano delle linee spettrali estremamente allargate, oltre $\hbar\gamma \sim 1$ eV. Inoltre, dall'Eq. 1.32, si vede che $\gamma \sim Z^4$.

Le eccitazioni di core sono molto studiate a livello sperimentale: ad esempio, i dati relativi all'assorbimento di raggi X (Fig. 2.3) mostrano una certa regolarità per $E_\gamma > 50$ eV, con un andamento sistematico rispetto a Z . In particolare, si vede che negli spettri d'assorbimento di raggi X i picchi hanno una forma asimmetrica: per quanto riguarda l'estremità energeticamente inferiore, non può avvenire alcun assorbimento, in quanto l'energia non sarebbe sufficiente ad eccitare l'elettrone di core al primo stato eccitato libero (e, per il principio d'esclusione, esso non può essere eccitato a nessuno stato al di sotto di questo); superata la soglia d'assorbimento, invece, l'elettrone può essere eccitato a vari stati non-occupati, sia legati che non, risultando in uno spettro d'assorbimento continuo.

Si noti, inoltre, che all'aumentare dell'energia del fotone assorbito aumenta anche l'energia cinetica dell'elettrone ($K_e = E_\gamma - E_{exc}$): conseguentemente, lo stato eccitato finale diventa progressivamente più ortogonale a quello iniziale. Ciò determina una rapida diminuzione di $\gamma_{if} \propto \langle i|\mathbf{d}|f\rangle$, ovvero un rallentamento del decadimento. Per lo stesso motivo, inoltre, si capisce perché l'assorbimento di raggi X genera eccitazioni di core: se il fotone fosse assorbito da un elettrone di valenza, il quale è debolmente legato, la sua energia cinetica sarebbe molto alta, rendendo lo stato eccitato molto ortogonale rispetto a quello iniziale e rendendo γ trascurabile.

2.4.2.1 Legge di Moseley

Per quanto riguarda le transizioni tra stati di core, si adotta la seguente notazione: un *hole* (elettrone mancante) in una shell $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ è indicato da K, L, M, N, \dots , mentre il numero di salti di

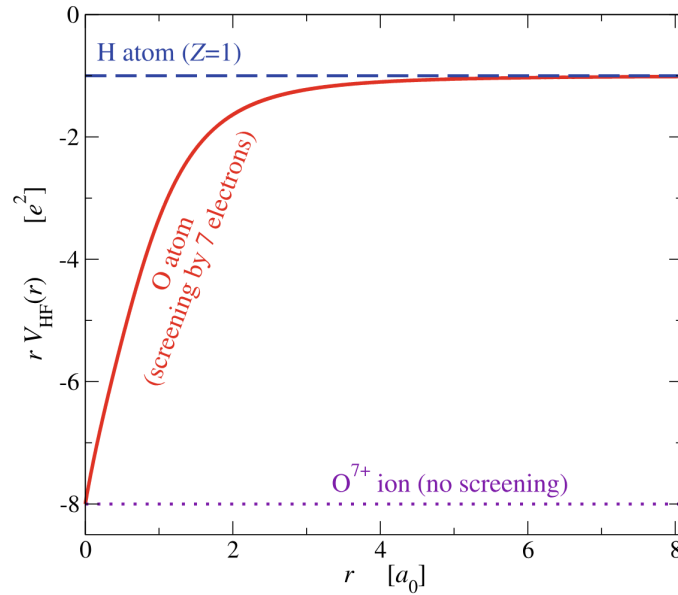


Figura 2.4: HF effective potential for atomic O ($N = Z = 8$).

shell è indicato da $\alpha, \beta, \gamma, \dots$

Esempio 2.4.2: Transizioni di core

Una transizione del tipo $1s^1 2s^2 2p^6 \dots \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^5 \dots$ è indicata come $K_\alpha \equiv K \rightarrow L$. Una transizione del tipo $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 4s^2 \dots \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 \dots$ è $L_\beta \equiv L \rightarrow N$.

Per quanto riguarda le linee spettrali K_α , dai dati sperimentali si evince una legge fenomenologica, detta *legge di Moseley*:

$$\frac{1}{\lambda_{K_\alpha}} \approx C (Z - a)^2 \quad (2.12)$$

dove $C \approx \frac{3}{8} \frac{E_{\text{Ha}}}{2\pi\hbar c} \simeq 8.25 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ ed a è il *parametro di screening*. Quest'ultimo tiene conto dello screening che la carica nucleare subisce a causa degli elettroni di core (vedere Fig. 2.4): non c'è una definizione ben precisa di a , in quanto è un parametro fenomenologico, ma un buon accordo coi dati sperimentali è dato dal numero di elettroni nelle shell più interne a quelle considerate, includendo anche quella in esame (dunque $(n, a) = (1, 2), (2, 10), (3, 28), \dots$).

2.4.3 Campo magnetico esterno

Quando viene applicato un campo magnetico ad un MAE, si osserva un comportamento diverso in base alla presenza o meno di un momento magnetico.

Se si considera un atomo con $J = 0$, esso non ha alcun momento magnetico permanente: il campo esterno induce un piccolo momento magnetico $\mu \sim \mu_B \frac{\mu_B B}{\Delta}$, dove Δ è la differenza energetica tra il ground state ed il primo stato eccitato con $J \neq 0$, ma questi effetti sono trascurabili.

Al contrario, atomi con $J \neq 0$ hanno un momento magnetico permanente:

$$\mu = -g_J \mu_B \mathbf{J} \quad (2.13)$$

dove g_J è il fattore di Landé (Eq. 1.15 con S, L, J , nel LS coupling). Questo momento magnetico è rilevante nel limite Zeeman di campo esterno debole, che nella pratica è quello più importante in quanto difficilmente in laboratorio di riescono a produrre campi magnetici tali da dominare sull'interazione spin-orbita.

Per quanto riguarda lo splitting delle linee spettrali, si distingue tra *regular Zeeman splitting*, nel caso in cui esse vengano splittate regolarmente in $2J + 1$ linee spettrali (quando i fattori di Landé dello stato iniziale e finale sono uguali), e *anomalous Zeeman splitting*, nel caso in cui lo splitting pattern sia più complesso (quando i fattori di Landé dello stato iniziale e finale sono diversi).

Un'importante strumento sperimentale per studiare la degenerazione dei ground states dei MAE è l'apparato di Stern-Gerlach, nel quale gli atomi vengono deflessi (Eq. 1.12) secondo:

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = -g_J \mu_B M_J \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

Il numero di sotto-fasci in cui viene splittato il fascio iniziale dà dunque una misura diretta dei possibili valori di M_J , ovvero della degenerazione $2J + 1$ del ground state.

Molecole

Lo studio delle molecole, ed in particolare delle molecole diatomiche, permette di illustrare due concetti fondamentali nello studio della fisica della materia: la separazione adiabatica del moto elettronico da quello nucleare ed il legame chimico.

3.1 Separazione adiabatica

L'Hamiltoniana per un sistema generico di M nuclei ed N elettroni è:

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{nn} + V_{ee} \quad (3.1)$$

Sebbene la funzione d'onda totale del sistema $\Psi(r, R)$ dipenda dalle coordinate r di tutti gli elettroni ed R di tutti i nuclei, è possibile semplificare il problema. Infatti, essendo le masse dei nuclei e quelle degli elettroni diverse di circa tre ordini di grandezza, si può considerare che anche le time-scales dei moti dei nuclei siano tre ordini di grandezza maggiori rispetto a quelle dei moti degli elettroni: c'è dunque un disaccoppiamento dei due moti¹, in quanto si può assumere che il moto nucleare non induca alcuna transizione sugli stati elettronici (poiché le energie dei moti nucleari sono troppo piccole per colmare i gap energetici tra stati elettronici), da cui il nome di *separazione adiabatica* (o di Born-Oppenheimer).

Definizione 3.1.1: Fattorizzazione adiabatica

La funzione d'onda totale del sistema si fattorizza come:

$$\Psi(r, R) = \Phi(R)\psi_e(r, R) \quad (3.2)$$

dove $\Phi(R)$ è la *funzione d'onda nucleare* e $\psi_e(r, R)$ è la *funzione d'onda elettronica*, la quale è soluzione dell'equazione d'onda elettronica:

$$[T_e + V_{ne}(r, R) + V_{ee}(r)]\psi_e^{(a)}(r, R) = E_e^{(a)}(R)\psi_e^{(a)}(r, R) \quad (3.3)$$

con (a) set di autovalori.

La funzione d'onda $\psi_e^{(a)}(r, R)$ descrive un autostato elettronico per una geometria fissata dei nuclei: la dipendenza da R di $\psi_e^{(a)}(r, R)$ ed $E_e^{(a)}(R)$ è puramente parametrica.

¹In maniera approssimativa, si può dire che gli elettroni percepiscono i nuclei come fermi, mentre i nuclei risentono solo degli effetti medi del moto elettronico.

Proposizione 3.1.1: Equazione d'onda nucleare

La funzione d'onda nucleare $\Phi(R)$ è soluzione dell'equazione d'onda nucleare:

$$[T_n + V_{\text{ad}}^{(a)}(R)]\Phi(R) = E_{\text{tot}}\Phi(R) \quad (3.4)$$

dove il *potenziale adiabatico totale* è:

$$V_{\text{ad}}^{(a)}(R) \equiv E_e^{(a)}(R) + V_{nn}(R) \quad (3.5)$$

Dimostrazione. Partendo dall'Eq. 3.1:

$$[T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee}]\Phi(R)\psi_e(r, R) = E_{\text{tot}}\Phi(R)\psi_e(r, R)$$

e notando che, essendo $T_e \sim \nabla_r^2$, si ha $T_e[\Phi(R)\psi_e(r, R)] = \Phi(R)T_e\psi_e(r, R)$:

$$-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 [\Phi(R)\psi_e(r, R)] + \underbrace{\Phi(R)[T_e + V_{nn} + V_{ne}]\psi_e(r, R)}_{\text{equazione elettronica}} + \Phi(R)V_{nn}\psi_e(r, R) = E_{\text{tot}}\Psi(r, R)$$

Il primo termine diventa:

$$\begin{aligned} -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 [\Phi(R)\psi_e(r, R)] &= -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} [\Phi(R)\nabla_{R_{\alpha}}^2 \psi_e(r, R) + 2\nabla_{R_{\alpha}} \Phi(R) \cdot \nabla_{R_{\alpha}} \psi_e(r, R)] \\ &\quad - \psi_e(r, R) \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \Phi(R) \end{aligned}$$

I primi due termini (non-adiabatici) possono essere ignorati in approssimazione adiabatica, così da rimanere solo col terzo:

$$\psi_e^{(a)}(r, R)[T_n + E_e^{(a)}(R) + V_{nn}(R)]\Phi(R) = E_{\text{tot}}\Phi(R)\psi_e^{(a)}(r, R)$$

Moltiplicando per $\psi_e^{(a)}(r, R)$ da sinistra ed integrando su tutte le r si ottiene infine la tesi. \square

L'equazione elettronica presenta, nel caso $N > 1$, le stesse complicazioni della trattazione dei MEAs, ed è ugualmente risolvibile col metodo HF (con l'ulteriore complicazione che ora bisogna considerare varie geometrie molecolari date dalle R): una volta selezionato lo stato elettronico a , esso segue adiabaticamente il moto nucleare, non transizionando ad altri stati $a' \neq a$ (questa è un'approssimazione della realtà).

Per quanto riguarda l'equazione nucleare, essa esprime il moto dei nuclei all'interno del potenziale adiabatico totale, composto da un termine Coulombiano repulsivo ed un contributo elettronico attrattivo (è ciò che permette alle molecole di esistere come stati legati). $V_{\text{ad}}^{(a)}(R)$, funzione di $3M$ variabili, presenta una simmetria roto-traslazionale: ciò suggerisce che esso dipenda dalle distanze relative tra i nuclei atomici. Un esempio di andamento di $V_{\text{ad}}^{(a)}(R)$ è riportato in Fig. 3.1 (per il ground state di una molecola diatomica): si vede che il potenziale ha un minimo R_m finito, attorno al quale avvengono le oscillazioni del moto nucleare a bassa temperatura.

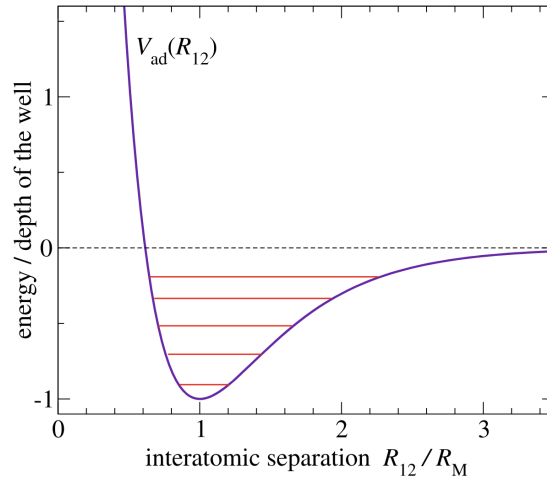


Figura 3.1: Adiabatic potential for a diatomic molecule.

3.2 Legami

L'andamento del potenziale adiabatico in Fig. 3.1 è alquanto generale, anche per molecole con $M > 2$, e pone le basi per lo studio di strutture molecolari complesse.

3.2.1 H_2^+

Si consideri ad esempio la più semplice molecola diatomica: H_2^+ . In questo caso non è presente alcuna repulsione elettrone-elettrone, dunque sull'unico elettrone agisce esclusivamente $V_{ne} = V_L + V_R$, dove L, R si riferiscono rispettivamente al nucleo sinistro o destro (arbitrariamente scelto il verso dell'asse molecolare $\hat{\mathbf{e}}_z$): questi possono essere assunti fissi e posti a $\pm R_{12}/2$ lungo $\hat{\mathbf{e}}_z$, dove $\mathbf{R}_{12} \equiv |\mathbf{R}_L - \mathbf{R}_R|$. Con riferimento alla Fig. 3.2, si noti che per $-R_{12}/2 < r_z < R_{12}/2$ il potenziale $V_{ne}(r, R_{12})$ è circa doppiamente negativo rispetto al caso atomico, suggerendo che l'elettrone potrebbe abbassare la propria energia potenziale media avendo una distribuzione di probabilità piccata nel mezzo dei due nuclei. Per verificare se ciò permette la formazione di un legame, bisogna confrontare che

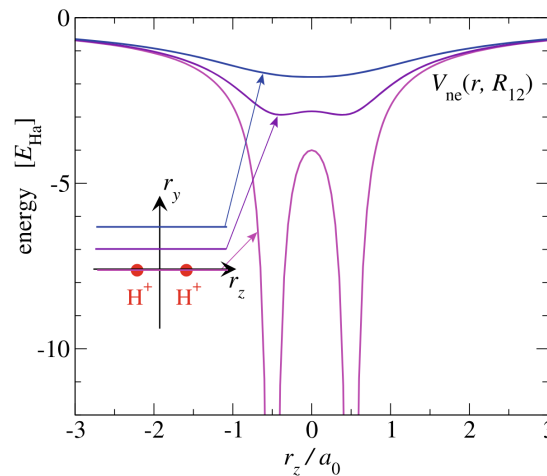


Figura 3.2: V_{ne} potential for the H_2^+ molecule.

$V_{\text{ad}}(R_{12}) < V_{\text{ad}}(\infty) = E_{1s} = -\frac{1}{2}E_{\text{Ha}}$ (poiché in tale limite si hanno praticamente un protone ed un atomo di idrogeno infinitamente separati, e $\mu/m_e \approx 1$). A tal fine, si adotta un approccio variazionale per verificare il valore dell'energia tramite la LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals): si considerino i due ground state atomici $|1s; L\rangle \equiv |L\rangle$ e $|1s; R\rangle \equiv |R\rangle$, assumendo $\langle L|R\rangle > 0$, e, data la simmetria assiale (cilindrica attorno \hat{e}_z) del problema, si considerino le combinazioni lineari opportunamente normalizzate (plottate in Fig. 3.3):

$$|S\rangle = [2(1 + \langle L|R\rangle)]^{-1/2}(|L\rangle + |R\rangle) \quad |A\rangle = [2(1 - \langle L|R\rangle)]^{-1/2}(|L\rangle - |R\rangle) \quad (3.6)$$

Per il principio variazionale, per l'energia del ground state vale $E_e^{(\text{gs})}(R_{12}) \leq \langle S/A|T_e + V_{ne}|S/A\rangle \equiv \mathcal{E}_{S,A} \forall R_{12} \in \mathbb{R}_+$.

Proposizione 3.2.1

A grande distanza $R_{12} \gg a_0$ si ha:

$$\mathcal{E}_{S,A} + \frac{E_{\text{Ha}}}{2} \simeq -\frac{e^2}{R_{12}}(1 \pm \langle L|R\rangle) \quad (3.7)$$

Dimostrazione. Per calcolo diretto:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{S,A} &= \langle S/A|T_e + V_{ne}|S/A\rangle = \frac{\langle L|T_e + V_{ne}|L\rangle \pm \langle R|T_e + V_{ne}|L\rangle + (L \leftrightarrow R)}{2(1 \pm \langle L|R\rangle)} \\ &= \frac{\langle L|T_e + V_L|L\rangle + \langle L|V_R|L\rangle \pm \langle R|T_e + V_L|L\rangle \pm \langle R|V_R|L\rangle}{1 \pm \langle L|R\rangle} = -\frac{E_{\text{Ha}}}{2} + \frac{\langle L|V_R|L\rangle \pm \langle R|V_R|L\rangle}{1 \pm \langle L|R\rangle} \end{aligned}$$

essendo $|L\rangle$ autostato di $T_e + V_L$ con autovalore $-E_{\text{Ha}}/2$. I due elementi di matrice di V_R sono entrambi funzioni reali e negative di R_{12} : il termine $\langle L|V_R|L\rangle$ rappresenta l'attrazione che il nucleo destro esercita sull'elettrone orbitante attorno al nucleo sinistro, dunque per R_{12}

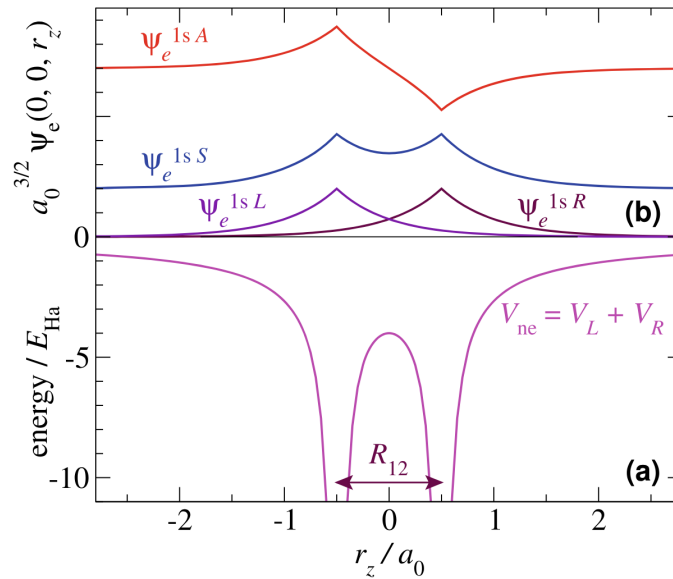


Figura 3.3: Symmetric and antisymmetric LCAO for the ground state of H_2^+ .

abbastanza grande si ha:

$$\langle L|V_R|L \rangle \simeq -\frac{e^2}{R_{12}}$$

Il termine $\langle R|V_R|L \rangle$, d'altro canto, può essere approssimato considerando che la distribuzione $\psi_L(\mathbf{r})\psi_R(\mathbf{r})$ è piccata nella regione assiale tra i due nuclei, al centro della quale $V_R \simeq -\frac{e^2}{R_{12}/2}$, così che:

$$\langle R|V_R|L \rangle \simeq -\frac{e^2}{R_{12}} 2 \langle L|R \rangle$$

Si può quindi espandere l'espressione totale considerando $\langle L|R \rangle$ sufficientemente piccolo:

$$\mathcal{E}_{S,A} + \frac{E_{\text{Ha}}}{2} \simeq -\frac{e^2}{R_{12}} \frac{1 \pm 2 \langle L|R \rangle}{1 \pm \langle L|R \rangle} \simeq -\frac{e^2}{R_{12}} (1 \pm \langle L|R \rangle)(1 \mp \langle L|R \rangle) \simeq -\frac{e^2}{R_{12}} (1 \pm \langle L|R \rangle)$$

che è il risultato cercato. \square

L'Eq. 3.7 mostra come $\mathcal{E} + \frac{E_{\text{Ha}}}{2} + V_{nn}$, con $V_{nn} = \frac{e^2}{R_{12}}$, sia negativo per $|S\rangle$ e positivo per $|A\rangle$: ciò significa che la repulsione tra i due nuclei è vinta solo dalla LCAO simmetrica, nel qual caso di forma effettivamente un *legame*.

Si può anche considerare il risultato esatto per R_{12} generico (plottato in Fig. 3.4):

$$\mathcal{E}_{S,A} = -\frac{E_{\text{Ha}}}{2} + \frac{\langle L|V_R|L \rangle \pm \langle R|V_R|L \rangle}{1 \pm \langle L|R \rangle} \quad (3.8)$$

Si possono fare alcune osservazioni:

1. $V_{\text{ad}}^{(S)}(R_{12})$ presenta un minimo per $R_{12} = R_m \simeq 2.5a_0$, e questa buca di potenziale è abbastanza profonda da legare i due protoni, pertanto $|S\rangle$ è detto *stato legante*;
2. $V_{\text{ad}}^{(A)}(R_{12})$ è monotonamente decrescente, ovvero è un potenziale puramente repulsivo, dunque $|A\rangle$ è detto *stato anti-legante*;

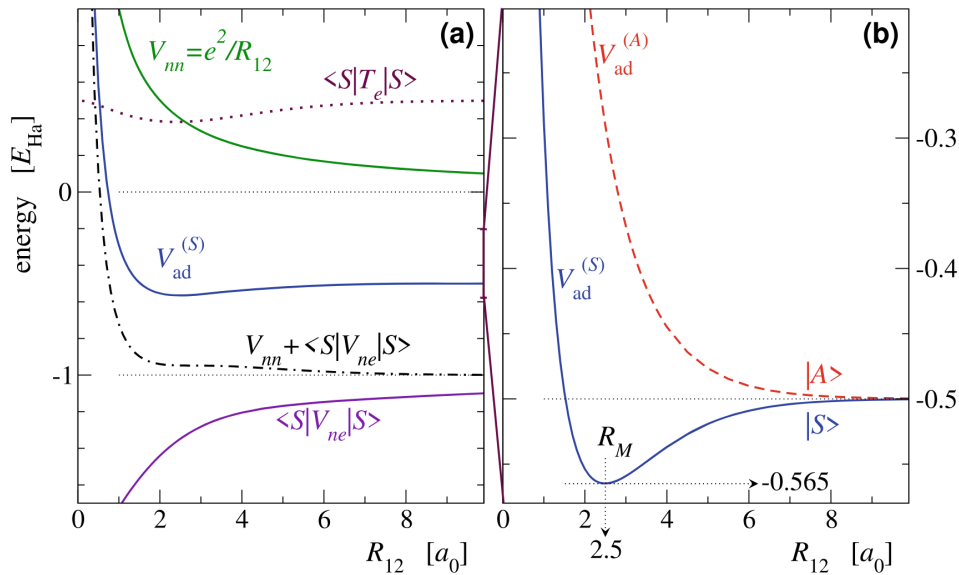


Figura 3.4: Total adiabatic potential for $|S\rangle$ and $|A\rangle$.

3. per $R_{12} < R_m$ entrambi i potenziali adiabatici divergono a causa di una singolarità in V_{nn} , il quale non è più efficacemente schermato, ed anche perché gli elettroni sono costretti a muoversi in una buca di potenziale più stretta, dunque con un'energia cinetica maggiore (per il principio d'indeterminazione).

In definitiva, il legame in H_2^+ è dovuto sia ad un abbassamento dell'energia cinetica elettronica (poiché l'elettrone si muove in una buca di potenziale più larga) e ad un abbassamento dell'energia potenziale del sistema (poiché l'elettrone scherma la repulsione tra i due nuclei tramite una distribuzione di probabilità piccata nel mezzo).

Questo modello variazionale è valido per $\langle L|R \rangle \ll 1$, ovvero $R_{12} \gg a_0$, ma diventa particolarmente inaccurato per R_{12} piccolo, poiché in tal caso nella LCAO vanno considerati anche gli stati diversi da $1s$: il modello variazionale dà energia di legame molecolare $V_{ad}^{(S)}(\infty) - V_{ad}^{(S)}(R_m) \simeq 1.76 \text{ eV}$ con $R_m = 2.50a_0$, mentre il valore sperimentale è 2.79 eV con $R_m = 2.00a_0$.

Numeri quantici La simmetria di H_2^+ è cilindrica, dunque soltanto L_z può essere diagonalizzato²: l'unico numerico quantico “buono” è m . In base al valore di $|m| = 0, 1, 2, \dots$ si indicano gli stati con $\sigma, \pi, \delta, \dots$; inoltre, gli stati anti-leganti acquistano un asterisco. Si noti che, a parte gli stati σ , tutti questi stati sono doppiamente degeneri³($\pm m$).

Esempio 3.2.1: Stati $|S\rangle, |A\rangle$ in H_2^+

Gli stati $|S\rangle, |A\rangle$, definiti in Eq. 3.6, sono LCAO di soli stati $1s$, dunque sono stati σ : in particolare, $|S\rangle \equiv 1\sigma$ e $|A\rangle \equiv 1\sigma^*$.

3.2.1.1 Derivazione alternativa

Si consideri la generica combinazione lineare $\psi_e(r_1, r_2, R) = c_1\psi_{1s}^{(1)}(r_1) + c_2\psi_{1s}^{(2)}(r_2)$, con $\mathbf{r}_{1,2} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{R}_{1,2}$ e dipendenza parametrica da $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ (ricordare che $\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{2}{a_0^{3/2}} \exp -r/a_0$). Il metodo variazionale impone:

$$\delta(\langle \psi_e | \mathcal{H} | \psi_e \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle) = 0 \quad (3.9)$$

Innanzitutto, si calcola:

$$\begin{aligned} \langle \psi_e | \psi_e \rangle &= |c_1|^2 + |c_2|^2 + c_1^* c_2 \int d^3r \psi_{1s}^{(1)*}(r_1) \psi_{1s}^{(2)}(r_2) + c_1 c_2^* \int d^3r \psi_{1s}^{(1)}(r_1) \psi_{1s}^{(2)*}(r_2) \\ &\equiv |c_1|^2 + |c_2|^2 + c_1^* c_2 S_{12}(R) + c_1 c_2^* S_{12}^*(R) \end{aligned}$$

Inoltre, si trova:

$$\langle \psi_e | \mathcal{H} | \psi_e \rangle = |c_1|^2 H_{11} + |c_2|^2 H_{22} + c_1^* c_2 H_{12} + c_1 c_2^* H_{12}^*$$

²In coordinate cilindriche $\mathbf{r} = (\rho \cos \varphi, \rho \sin \varphi, z)$ e $\hat{L}_z := -i\hbar(x\partial_y - y\partial_x) = -i\hbar\partial_\varphi$, quindi le sue autofunzioni sono $f(\varphi) = \mathcal{N}e^{im\varphi}$. La condizione di periodicità $f(\varphi) = f(\varphi + 2\pi)$ impone $m \in \mathbb{Z}$.

³Questa degenerazione è dovuta ad una simmetria dell'Hamiltoniana. In particolare, in assenza di campi magnetici esterni, essa è simmetrica per $\sigma_v : \varphi \mapsto -\varphi$, la quale implica che l'energia sia $E = E(|m|)$. Nel caso di molecole diatomiche omonucleari si ha un'ulteriore simmetria $\sigma_h : x \mapsto -x, y \mapsto -y$, ovvero una rotazione di π , la quale combinata con σ_v dà l'inversione $\sigma_i \equiv \sigma_h \circ \sigma_v : \mathbf{r} \mapsto -\mathbf{r}$: in base all'autovalore di σ_i si distingue tra stati g (gerade, con $+1$) e u (ungerade, con -1).

con:

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= \int d^3r \psi_{1s}^{(1)*}(r_1) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \right] \psi_{1s}^{(1)}(r_1) = -\frac{E_{\text{Ha}}}{2} + \int d^3r \psi_{1s}^{(1)*}(r_1) \left(-\frac{e^2}{r_2} \right) \psi_{1s}^{(1)}(r_1) \\
 &\equiv -\frac{E_{\text{Ha}}}{2} + J_1(R) \\
 H_{12} &= \int d^3r \psi_{1s}^{(1)*}(r_1) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} \right] \psi_{1s}^{(2)}(r_2) = -\frac{E_{\text{Ha}}}{2} S_{12}(R) + \int d^3r \psi_{1s}^{(1)*}(r_1) \left(-\frac{e^2}{r_1} \right) \psi_{1s}^{(2)}(r_2) \\
 &\equiv -\frac{E_{\text{Ha}}}{2} S_{12}(R) + K_{12}(R)
 \end{aligned}$$

Per molecole omonucleari si trova $H_{22} = H_{11}$, mentre in generale essi saranno diversi. La variazione in Eq. 3.9 avviene rispetto a c_1 e c_2 , dunque imponendo le derivate parziali rispetto ad entrambi nulle si trova:

$$\begin{cases} c_1^* H_{11} + c_2^* H_{12}^* - E(c_1^* + c_2^* S_{12}^*) = 0 \\ c_2^* H_{22} + c_1^* H_{12} - E(c_2^* - c_1^* S_{12}) = 0 \end{cases} \iff \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12}^* - E S_{12}^* \\ H_{12} - E S_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

Questa matrice ha due autovalori (e due autovettori), che nel caso omonucleare sono:

$$E_{\pm} = \frac{H_{12} \mp H_{12}}{1 \mp S_{12}} \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$$

In maniera esplicita:

$$E_{\pm}(R) = -\frac{E_{\text{Ha}}}{2} + \frac{J_1(R) \mp K_{12}(R)}{1 \mp S_{12}(R)} \quad (3.10)$$

che equivale all'Eq. 3.7. Si vede che il legame non è dovuto all'integrale Coulombiano $J_1(R)$, bensì all'integrale di risonanza $K_{12}(R)$, il quale non ha un'interpretazione classica). Ovviamente tale modello è solo approssimato, ed una maggiore sovrapposizione coi dati sperimentali si potrebbe ottenere considerando altri stati oltre 1s nella LCAO.

3.2.2 Legami covalenti e ionici

3.2.2.1 Dimeri

Il legame in H_2^+ non è un vero e proprio legame chimico, in quanto non c'è una coppia di elettroni che occupa lo stesso orbitale legante (legame covalente): questo è invece il caso di H_2 , le cui autofunzioni per gli orbitali vanno determinate con metodi che considerino la repulsione elettrone-elettrone (come il metodo HF). Ad ogni modo, si trova un potenziale simile al potenziale adiabatico in Fig. 3.1; un tale potenziale ammette anche elettroni in stati eccitati: se entrambi si trovano nello stesso orbitale legante, allora la molecola esiste in uno stato legato, sebbene con binding energy minore rispetto a 1σ .

Considerando atomi con Z via via maggiore, si vengono a formare molecole diatomiche omonucleari (o *dimeri*) con un maggior numero di orbitali leganti/anti-leganti. Si evidenziano alcune proprietà:

1. gli orbitali leganti sono sempre energeticamente inferiori rispetto ai corrispettivi anti-leganti;

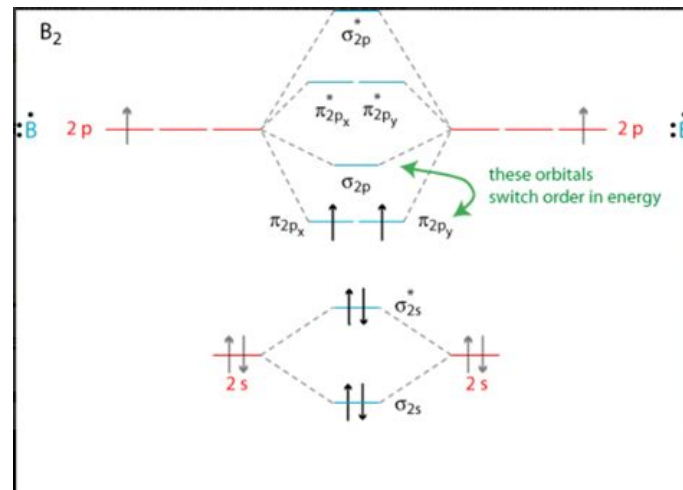


Figura 3.5: Bonding orbitals (only for valence electrons) for B_2 .

- la forza di un legame covalente aumenta all'aumentare dell'ordine di legame, ovvero del numero di coppie di elettroni (di spin opposto, per il principio d'esclusione⁴) presenti nell'orbitale legante ed assenti nel corrispettivo orbitale anti-legante (il più forte è N_2 , con 10 eV);
- nel riempimento della shell 2p, si ha un'inversione per la quale gli orbitali 2π sono energeticamente inferiori a quelli 2σ (nonostante ci sia più overlap tra gli orbitali $2p_z$ (lungo l'asse molecolare) che formano 2σ rispetto agli orbitali $2p_x, 2p_y$ che formano 2π); l'ordinamento "normale" viene ristabilito da O_2 in poi.

Prendendo il caso di B_2 (o anche O_2), gli ultimi due elettroni di valenza vanno disposti per l'Aufbau su un orbitale π (o π^*), il quale può però ospitare quattro elettroni: di conseguenza, per la prima regola di Hund essi occupano l'orbitale con spin paralleli.

Vengono osservati anche dimeri come Be_2 e Ne_2 che, nonostante un ordine di legame nullo, manifestano un debole legame non chimico (legame di van der Waals).

Potenziali analitici È possibile formulare alcuni modelli analitici per approssimare il potenziale adiabatico. Un esempio è il *potenziale di Lennard-Jones*:

$$V_{LJ}(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (3.11)$$

con $\varepsilon \sim 1 - 100$ meV e $\sigma \sim 1 - 3$ Å. Questo potenziale descrive i dimeri di atomi i cui orbitali sono completamente pieni (ovvero i gas nobili): essi infatti non formano legami covalenti, ma legami dovuti a deboli fluttuazioni indotte sui dipoli elettrici⁵ (che altrimenti sarebbero nulli). Ponendo $V'_{LJ} = 0$ si trova la distanza d'equilibrio $R_m = \sqrt[6]{2}\sigma$ e la profondità della buca di potenziale $V_{LJ}(R_m) = -\varepsilon$ (si noti che questi valori valgono per soli dimeri, in quanto molecole poliatomiche hanno geometrie più complesse).

Per descrivere legami covalenti si utilizza invece il *potenziale di Morse*:

$$V_M(R) = \mathcal{E}_d \left[1 - e^{-\beta(R-R_m)} \right]^2 \quad (3.12)$$

⁴Si noti che, considerando lo spin, gli orbitali σ possono contenere 2 elettroni, tutti gli altri orbitali 4 (poiché già doppiamente degeneri per $\pm m$).

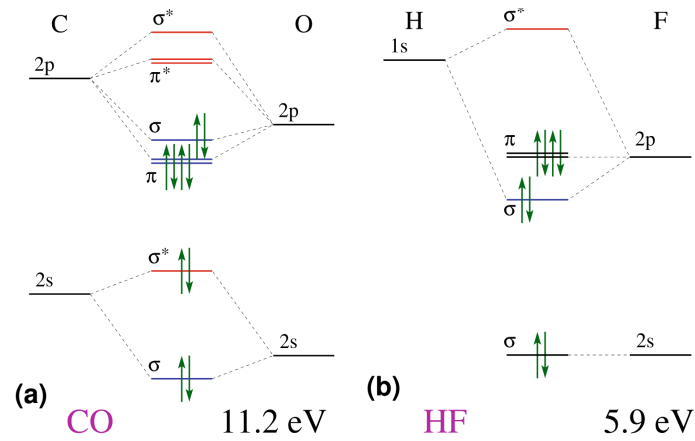


Figura 3.6: Bonding orbitals for eteronuclear diatomic molecules.

dove \mathcal{E}_d è l'energia di dissociazione della molecola e β è un parametro legato alla frequenza caratteristica delle oscillazioni attorno al minimo di potenziale da $\kappa = 2\mathcal{E}_d\beta$. A differenza di $V_{LJ}(R)$, il potenziale di Morse ha un valore finito per $R = 0$.

3.2.2.2 Molecole diatomiche eteronucleari

Sebbene i dimeri godano di una particolare simmetria per riflessioni, esistono anche molecole diatomiche eteronucleari. In questi casi, c'è un'asimmetria nella distribuzione di carica, poiché gli elettroni saranno maggiormente attratti da uno dei due atomi: come si vede in Fig. 3.6, gli orbitali leganti si trovano energeticamente più vicini agli orbitali dell'atomo che li ha energeticamente più bassi, fino a casi limite come HF in cui gli orbitali coincidono energeticamente. Si distingue quindi tra legami covalenti polari e legami ionici: di quest'ultimi si può dare una descrizione approssimata come di un completo trasferimento di carica dall'atomo meno elettronegativo a quello più elettronegativo (come in HF).

3.2.3 Classificazione

Nonostante la generale tendenza degli atomi ad attrarsi a grandi distanze e respingersi a corte distanza (Fig. 3.1), ci sono grosse differenze di distanze di equilibrio e profondità della buca di potenziale per i vari meccanismi di legame.

Se uno (o entrambi) dei due atomi è un gas nobile, allora il legame è di tipo dipolo-dipolo indotto (van der Waals), con una distanza d'equilibrio $R_m \sim 250 - 400$ pm grande ed energia di legame nell'ordine dei meV. I gas nobili mantengono la forma di gas monoatomico fino a temperature relativamente basse, per poi formare dimeri in grado di condensarsi e solidificarsi.

Al contrario, alcuni atomi con shell non complete (N, O, F) tendono a formare molecole diatomiche con legami covalenti corti e molto forti (binding energy \sim eV), molecole mantenute anche nelle fasi liquide e solide a basse temperature. Per la maggior parte degli altri atomi, l'energia extra guadagnata formando legami chimici multipli rende energeticamente conveniente formare legami metallici estesi (o anche solidi covalenti), piuttosto che molecole diatomiche.

⁵Un dipolo istantaneo μ_1 in un atomo induce un dipolo istantaneo indotto μ_2 sull'atomo adiacente: questo dipolo indotto avrà sempre verso opposto al primo dipolo, risultando dunque in un'interazione attrattiva tra di essi che scala come R^{-6} .

Nel caso di molecole eteronucleari fortemente polari si può arrivare alla formazione di legami ionici, con un trasferimento (totale o parziale) di carica da un'atomo all'altro: al pari dei legami covalenti e metallici, le distanze d'equilibrio sono $R_m \sim 80 - 250$ pm e le binding energies $\sim 1 - 10$ eV.

3.3 Spettri molecolari

Si passa ora allo studio del moto dei due nuclei, governato dall'Eq. 3.4. Si noti che il potenziale adiabatico è indipendente dalla posizione del centro di massa della molecola (invarianza per traslazioni) e dall'orientazione nello spazio dell'asse molecolare (invarianza per rotazioni): di conseguenza, si può separare il moto in moto del centro di massa, che risulta in uno spettro continuo (il moto termico randomico del centro di massa genera l'allargamento delle linee spettrali per effetto Doppler), e moto relativo, il quale gode di simmetria sferica rispetto a \mathbf{R}_{12} . Per quanto riguarda ques'ultimo, tramite la separazione delle variabili si può separare l'equazione nucleare in tre equazioni, di cui due angolari standard ed una radiale con potenziale adiabatico. Le soluzioni delle equazioni angolari sono le armoniche sferiche Y_{ℓ, m_ℓ} , dove ℓ è il momento angolare molecolare ed $m_\ell \in [-\ell, \ell]$ la sua proiezione lungo l'asse molecolare. Per quanto riguarda l'equazione radiale, invece, data dall'Eq. 1.3 con $V(r) \equiv V_{\text{ad}}(r)$ (ed $r \equiv R_{12}$), si può considerare che il potenziale adiabatico presenta un minimo in un punto d'equilibrio finito $R_{12} = R_m > 0$, dunque si può considerare che la molecola studiata si trovi in un intorno di R_m , così da poter ignorare variazioni del termine centrifugo $\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R_{12}^2}$ (R_{12}^{-2} varia poco in un intorno di $R_m > 0$) ed approssimare il moto radiale come indipendente da ℓ ; espandendo il potenziale attorno ad R_m :

$$V_{\text{ad}}(R_{12}) = V_{\text{ad}}(R_m) + \frac{1}{2} \frac{d^2 V_{\text{ad}}(R)}{dR^2} \Big|_{R=R_m} (R_{12} - R_m)^2 + \dots \equiv V_{\text{ad}}(R_m) + \frac{1}{2} \kappa (R_{12} - R_m)^2 + \dots$$

Si può dunque approssimare il potenziale con un potenziale armonico ed il sistema con un oscillatore armonico; definendo il numero quantico $v \in \mathbb{N}_0$ come il numero di nodi della funzione d'onda radiale, si trova lo spettro radiale vibrazionale:

$$E_{\text{vib}}(v) = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (3.13)$$

con $\omega \equiv \sqrt{\kappa/\mu}$. Grandezze tipiche sono $\hbar\omega \sim 20 - 400$ meV. Il termine centrifugo, invece, determina uno spettro rotazionale:

$$E_{\text{rot}}(\ell) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu R_m^2} \equiv \frac{\mathbf{L}^2}{2I} \quad (3.14)$$

Questa è la cosiddetta approssimazione del rotatore rigido, in cui si definisce il momento d'inerzia I : ciò è possibile poiché si è assunto che $R_{12} \approx R_m$ privo di variazioni in un intorno di R_m . Grandezze tipiche sono nell'ordine dei meV: l'energia rotazionale più alta è quella del H_2 , pari a 7 meV.

3.3.1 Spettro rotazionale e roto-vibrazionale

Se si considerano transizioni adiabatiche, ovverosia transizioni in cui gli elettroni rimangono nel loro ground state, le molecole soddisfano le solite selection rules di dipolo elettrico: $\Delta\ell = \pm 1$. Nel caso delle molecole diatomiche, l'operatore di dipolo elettrico è determinato dalla separazione tra i due nuclei e dalla loro differenza di carica: nel caso di molecole omonucleari tale differenza è nulla,

dunque per esse non si osservano transizioni di dipolo elettrico⁶. Inoltre, l'operatore di dipolo elettrico dipende dalla distanza R_{12} : in un intorno di R_m , si può espandere come:

$$\mathbf{d}(R_{12}) = \mathbf{d}(R_m) + \left. \frac{d\mathbf{d}(R)}{dR} \right|_{R=R_m} (R_{12} - R_m) + \dots$$

In questo modo, come prima si erano eliminate le anarmonicità meccaniche, ora si sono eliminate le anarmonicità elettriche. Il termine costante $\mathbf{d}(R_m)$ dà luogo allo spettro rotazionale puro (poiché $\langle f|\mathbf{d}(R_m)|f \rangle \neq 0$ solo se $v_f = v_i$), mentre il termine proporzionale a $R_{12} - R_m$ determina lo spettro roto-vibrazionale⁷.

Gli spettri rotazionali e vibrazionali delle molecole si osservano principalmente come spettri d'assorbimento, dato che il basso rate di emissione spontanea (decay rate $\sim \mathcal{E}_{if}^3$) determina una preponderanza di fenomeni di decadimento radiation-less (es.: collisioni tra molecole).

3.3.1.1 Spettro rotazionale

Gli spettri puramente rotazionali si osservano nella regione del lontano IR e sono associati a transizioni con $\Delta v = 0$ e $\Delta \ell = \pm 1$. La differenza energetica tra $|\ell_i\rangle \equiv |\ell\rangle$ e $|\ell_f\rangle \equiv |\ell + 1\rangle$ è:

$$\Delta E_{\text{rot}}(\ell) = \frac{\hbar^2}{I}(\ell + 1) \quad (3.15)$$

Di conseguenza, lo spettro rotazionale di un campione di molecole in vari stati rotazionali iniziali sarà composto da una serie di righe d'assorbimento equispaziate, con una separazione energetica (\hbar^2/I) che è il doppio della tipica scala energetica rotazionale ($\hbar^2/2I$). Una misura di tale separazione permette di stimare I e, di conseguenza, la distanza interatomica d'equilibrio R_m .

L'equispaziatura dei salti energetici rotazionali permette di definire una *temperatura rotazionale*, determinata da tale scala energetica:

$$\theta_{\text{rot}} := \frac{\hbar^2}{Ik_B} \quad (3.16)$$

dove $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ è la costante di Boltzmann. La scala di temperatura tipica è $\sim 12 \text{ K}$ (per energie $\sim 1 \text{ eV}$). Questa temperatura va confrontata con quella a cui si svolge l'esperimento: se $T \ll \theta_{\text{rot}}$ il sistema si troverà sostanzialmente nel suo ground state, mentre se $T \gg \theta_{\text{rot}}$ saranno popolati con buona probabilità molti livelli eccitati.

3.3.1.2 Spettro roto-vibrazionale

Gli spettri roto-vibrazionali si osservano nella regione del vicino IR e sono associati a transizioni $\Delta v > 0$ e $\Delta \ell = 1$: la maggior parte dell'intensità è data dalle transizioni $\Delta v = 1$, mentre le overtone transitions $\Delta v > 1$ sono più deboli.

Come si vede in Figg. 3.7-3.8, una volta fissata una transizione con $\Delta v = 1$, essa è "decorata" da varie transizioni $\Delta \ell = \pm 1$, essendo il campione composto di molecole in vari stati rotazionali iniziali: le transizioni con $\Delta \ell = -1$ formano la P-branch, mentre quelle con $\Delta \ell = +1$ la R-branch. Si

⁶Questo è il motivo per cui l'aria (composta principalmente da N_2 e O_2) è altamente trasparente ai raggi IR; la trasparenza nel visibile e nel vicino UV è invece associata al grosso gap (vari eV) che separa il ground state elettronico ed il primo stato eccitato elettronico.

⁷Più precisamente, il termine $\sim (R_{12} - R_m)^n$ ha elemento di matrice non-nullo solo se $v_f - v_i = \pm n$.

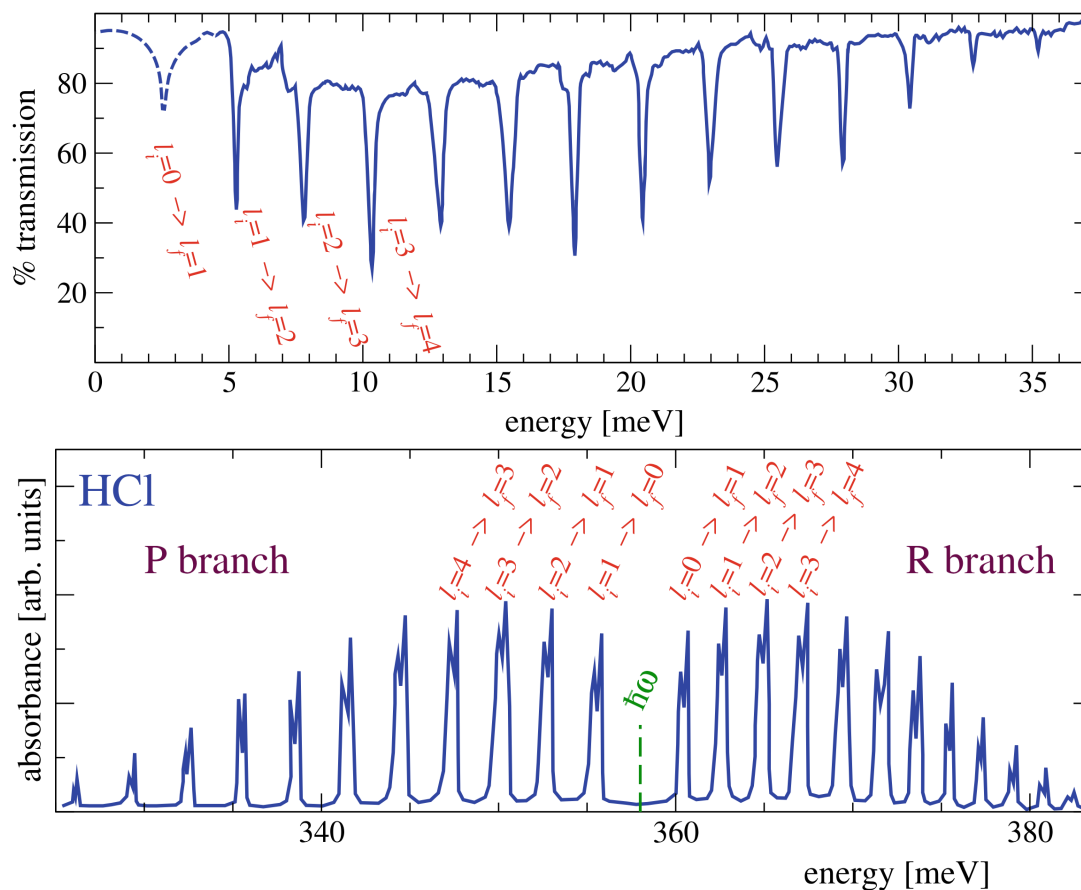


Figura 3.7: Observed purely-rotational (above) and roto-vibrational (below) absorption spectrum of gas-phase HCl.

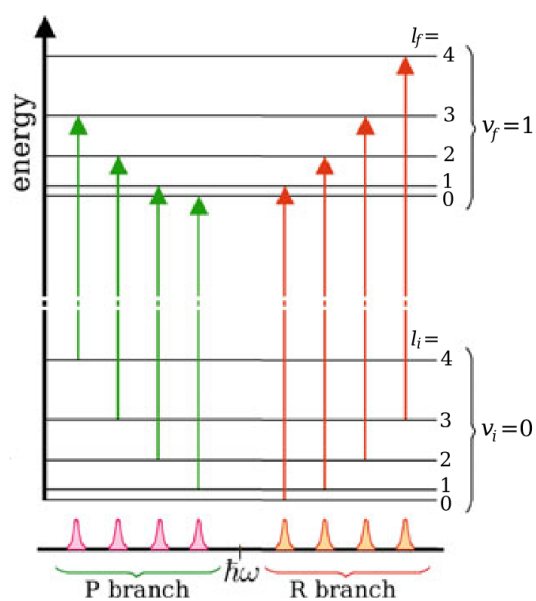


Figura 3.8: Scheme of electric-dipole transitions between rotational levels $|v = 0\rangle \rightarrow |v = 1\rangle$.

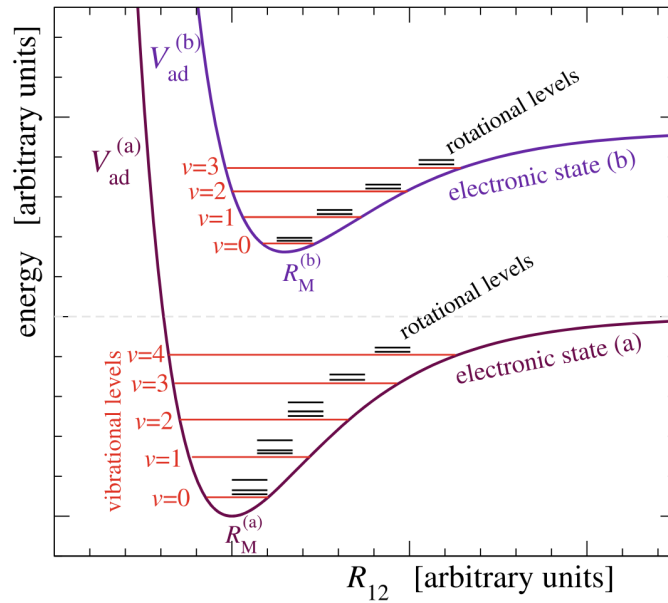


Figura 3.9: Adiabatic potential surfaces for $\psi_e^{(a)} \rightarrow \psi_e^{(b)}$.

noti l'assenza di una transizione piccata in $\hbar\omega$, la quale sarebbe associata ad una transizione dipolo-proibita $\Delta\ell = 0$.

In presenza di uno spettrometro a bassa risoluzione, non si riescono a distinguere le singole righe rotazionali e si osserva un'unica riga vibrazionale.

Analogamente allo spettro rotazionale, si può definire una *temperatura vibrazionale*:

$$\theta_{\text{vib}} := \frac{\hbar\omega}{k_B} \quad (3.17)$$

In questo caso le energie si attestano su $\sim 0.5 \text{ eV}$, dunque $\theta_{\text{vib}} \sim 6000 \text{ K}$.

3.3.1.3 Molecole poliatomiche

Nel caso di molecole poliatomiche, in generale il potenziale adiabatico dipenderà sia dalle distanze relative tra i vari nuclei che dagli angoli tra tali distanze, rendendo la trattazione del problema molto più complessa. In particolare, ci saranno vari modi normali d'oscillazione attorno al minimo multidimensionale di V_{ad} , ciascuno modellabile da un oscillatore armonico indipendente.

3.3.2 Eccitazioni elettroniche

Fotoni nel range del visibile e UV possono provocare eccitazioni dello stato elettronico delle molecole: queste eccitazioni possono essere modellate dalla promozione di un elettrone da un orbitale molecolare occupato ad uno vuoto. Una transizione $\psi_e^{(a)} \rightarrow \psi_e^{(b)}$ provoca un cambiamento di superficie potenziale adiabatica: data la time-scale estremamente piccola, i nuclei non hanno tempo di muoversi, dunque (come in Fig. 3.9) tale cambiamento è “verticale” in R_{12} . Dato che in generale $R_{\text{m}}^{(a)} \neq R_{\text{m}}^{(b)}$, solitamente le transizioni elettroniche sono accompagnate da transizioni vibrazionali dovute alla variazione della geometria d'equilibrio.

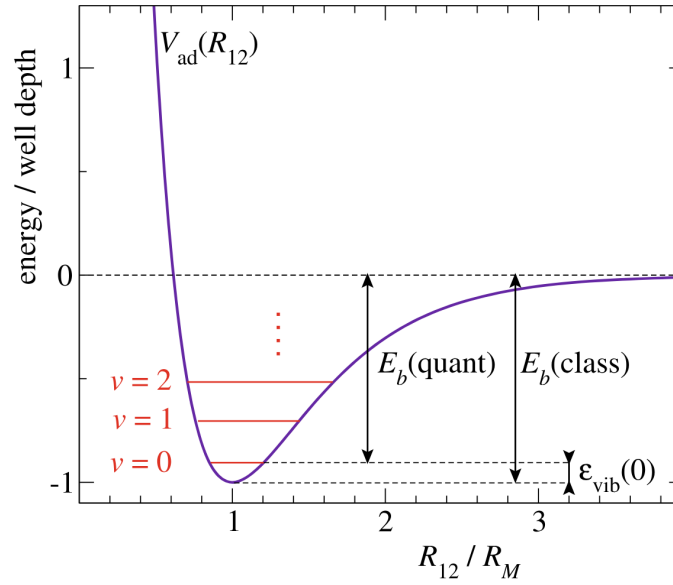


Figura 3.10: Quantum zero-point vibrational energy.

3.3.2.1 Effetti di punto-zero

Come si vede in Fig. 3.10, la binding energy E_b di una molecola diatomica è leggermente inferiore alla profondità $V_{\text{ad}}(\infty) - V_{\text{ad}}(R_m)$ della buca di potenziale adiabatico. I due valori coinciderebbero se le masse dei nuclei fossero infinite (o se essi fossero oggetti classici), ma per il principio d'indeterminazione è presente un'energia vibrazionale di punto-zero $E_{\text{vib}}(0) = \frac{\hbar\omega}{2}$, la quale spiega la piccola differenza tra i due valori.

Sperimentalmente, si possono indagare questi effetti di punto-zero andando a variare la massa degli isotopi coinvolti, dato che $\omega \propto \mu^{-1/2}$ mentre $V_{\text{ad}}(R_{12})$ non dipende da esso. Uno degli effetti di punto-zero più grandi si ha nel $^4\text{He}_2$: la buca di potenziale adiabatico è profonda circa $900 \mu\text{eV}$, ma il sistema è estremamente debolmente legato con $E_b \simeq 0.1 \mu\text{eV}$, dunque $E_{\text{vib}}(0)$ bilancia quasi completamente l'attrazione adiabatica. A confermare la dipendenza da μ , per il più leggero $^3\text{He}_2$ non si osservano stati legati (l'energia di punto-zero è più grande della buca di potenziale adiabatico).

Parte II

Solidi

Fisica Statistica

La Fisica Statistica (quantistica) fornisce le relazioni tra le proprietà medie microscopiche di un sistema con le sua dinamica macroscopica. In particolare, si fanno due assunzioni fondamentali (per rendere la trattazione indipendente dalle condizioni iniziali del sistema):

1. equilibrio: il sistema ha superato tutti i transienti e tutte le quantità collettive (es.: pressione) hanno delle piccole fluttuazioni attorno ad un valore ben definito;
2. ergodicità: le medie temporali delle osservabili coincidono con le medie d'ensemble.

4.1 Operatore densità

Si consideri un sistema quantistico di N corpi (con $N \sim N_A \simeq 6.022 \cdot 10^{23}$). Detti $\{|\psi_i\rangle\}_{i \in \mathcal{I}}$ i possibili stati in cui si può trovare il sistema e detta $w_i \in [0, 1]$ la probabilità che il sistema si trovi in $|\psi_i\rangle$ (condizione di normalizzazione $\sum_{i \in \mathcal{I}} w_i = 1$), l'*expectation value* di un'osservabile \hat{B} sarà:

$$[B] := \sum_{i \in \mathcal{I}} w_i \langle \psi_i | \hat{B} | \psi_i \rangle \quad (4.1)$$

Data un set completo ortonormale $\{|b_j\rangle\}_{j \in \mathcal{J}}$ di autostati di \hat{B} , allora $\hat{B} = \sum_{j \in \mathcal{J}} b_j |b_j\rangle \langle b_j|$, ovvero:

$$[B] = \sum_{i \in \mathcal{I}} \sum_{j \in \mathcal{J}} w_i b_j |\langle b_j | \psi_i \rangle|^2 \quad (4.2)$$

Definizione 4.1.1: Operatore densità

Si definisce l'*operatore statistico* (o operatore densità) come:

$$\hat{\rho} := \sum_{i \in \mathcal{I}} w_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (4.3)$$

Teorema 4.1.1: Expectation value

L'*expectation value* di un'osservabile \hat{B} può essere espresso come:

$$[B] = \text{tr}(\hat{\rho} \hat{B}) \quad (4.4)$$

Dimostrazione. Dall'Eq. 4.2 (e ricordando che $\{|b_j\rangle\}_{j \in \mathcal{J}}$ è base ortonormale di \mathcal{H}):

$$[B] = \sum_{i \in \mathcal{I}} \sum_{j \in \mathcal{J}} w_i b_j \langle b_j | \psi_i \rangle \langle \psi_i | b_j \rangle = \sum_{j \in \mathcal{J}} b_j \langle b_j | \hat{\rho} | b_j \rangle = \sum_{j \in \mathcal{J}} \langle b_j | \hat{\rho} \hat{B} | b_j \rangle =: \text{tr}(\hat{\rho} \hat{B})$$

□

Un corollario banale è che $\text{tr} \hat{\rho} = 1$ (con $\hat{B} \equiv \text{id}_{\mathcal{H}}$). Inoltre, si vede che per un sistema in uno stato puro, ovvero $w_i = \delta_{i, i_0}$ per un certo $i_0 \in \mathcal{I}$, allora $\hat{\rho} = |\psi_{i_0}\rangle \langle \psi_{i_0}|$ è un proiettore (dunque idempotente: $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$).

4.2 Ensemble all'equilibrio

4.2.1 Ensemble microcanonico

Si consideri un sistema isolato ad energia fissata E con una piccola incertezza ΔE : questo viene detto *ensemble microcanonico*. Dall'ipotesi di ergodicità deriva che tutti gli stati ammessi dalla conservazione dell'energia sono equiprobabili:

$$w_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & E_i \in [E - \Delta E/2, E + \Delta E/2] \\ 0 & E_i \notin [E - \Delta E/2, E + \Delta E/2] \end{cases} \quad (4.5)$$

dove $\Omega = \Omega(E, \Delta E)$ è il numero di stati accessibili nello spazio delle fasi posta la condizione energetica.

4.2.2 Ensemble canonico

Si consideri ora un sistema S all'interno dell'universo U e sia $W \equiv U - S$. Assumendo che $\mathcal{H}_U = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_W + \mathcal{H}_{SW} \approx \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_W$, ovvero che sia S che U siano considerabili isolati, allora questi saranno descritti dalla distribuzione microcanonica Eq. 4.5.

Teorema 4.2.1: Distribuzione canonica

Dato uno stato possibile $|\psi_m\rangle$ con energia E_m del sistema S , la sua probabilità è data dalla *distribuzione di Boltzmann*:

$$P_m^S = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m} \quad (4.6)$$

dove $\beta = \beta(T)$ e Z è la *funzione di partizione* del sistema S :

$$Z := \sum_{i \in \mathcal{I}} e^{-\beta E_i} \equiv \text{tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (4.7)$$

Dimostrazione. Dall'ipotesi di interazione debole tra S e W si ha $P^U(E) = P^S(E_m) P^W(E - E_m)$, dunque, essendo questi sistemi microcanonici:

$$P_m^S = \frac{P^U(E)}{P^W(E - E_m)} = \frac{\Omega_W(E - E_m, \Delta E)}{\Omega_U(E, \Delta E)}$$

Assumendo $E_m \ll E$ si può sviluppare in serie:

$$\ln \Omega_W(E - E_m, \Delta E) = \ln \Omega_W(E, \Delta E) - \beta E_m + o(E_m^2) \quad \beta \equiv \left. \frac{\partial}{\partial x} \right|_{x=E} \ln \Omega_W(x, \Delta E)$$

Esponenziando e sostituendo nell'equazione precedente si ottiene:

$$P_m^S = \frac{\Omega_W(E, \Delta E)}{\Omega_U(E, \Delta E)} e^{-\beta E_m} \equiv \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m}$$

Il fattore iniziale non dipende da $|m\rangle$, dunque è un fattore puramente di normalizzazione. Dalla condizione di normalizzazione $\sum_{i \in \mathcal{I}} P_i^S = 1$ si trova la tesi. \square

Si noti che nell'Eq. 4.7 la sommatoria è su tutti gli stati, includendo in particolare quelli degeneri. Si può passare ad una sommatoria sulle energie ammesse definendo la degenerazione del livello energetico E come $g(E)$, così che:

$$Z = \sum_E g(E) e^{-\beta E} \quad (4.8)$$

Inoltre, sebbene P_m^S dipenda da tutti i possibili valori di energia, il rapporto di probabilità $P_m^S / P_n^S = e^{-\beta(E_m - E_n)}$ dipende solo da $\Delta E_{mn} \equiv E_m - E_n$.

L'operatore densità dell'ensemble canonico (di Gibbs) è diagonale nell'autobase di \mathcal{H} :

$$\hat{\rho}_{\text{Gibbs}} = \sum_{m \in \mathcal{I}} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} |m\rangle \langle m| \equiv \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\text{tr } e^{-\beta \mathcal{H}}} \quad (4.9)$$

Esempio 4.2.1: Sottosistemi isolati

Si consideri $S = S_1 \cup S_2$, con S_1 ed S_2 isolati. Allora:

$$P_{(m_1, m_2)}^S = P_{m_1}^{S_1} P_{m_2}^{S_2} = \frac{1}{Z_1 Z_2} e^{-\beta(E_{m_1} + E_{m_2})}$$

confermando che $E_{(m_1, m_2)} = E_{m_1} + E_{m_2}$ ($\beta_1 = \beta_2 = \beta$ all'equilibrio). Dunque la distribuzione di Boltzmann riproduce i risultati intuitivi. Si noti inoltre che la funzione di partizione è una funzione moltiplicativa ($Z_{1,2} = Z_1 Z_2$), così che il suo logaritmo sia additivo ($\ln Z_{1,2} = \ln Z_1 + \ln Z_2$).

4.2.3 Termodinamica

È possibile ricavare le principali quantità termodinamiche a partire dalla funzione di partizione e dall'operatore densità.

Proposizione 4.2.1: Energia interna

L'energia interna media è:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (4.10)$$

Dimostrazione. Definendo $U \equiv [\mathcal{H}]$:

$$U = \text{tr}(\hat{\rho}_{\text{Gibbs}} \mathcal{H}) = \sum_{m \in \mathcal{I}} P_m E_m = \frac{\sum_{m \in \mathcal{I}} E_m e^{-\beta E_m}}{\sum_{m \in \mathcal{I}} e^{-\beta E_m}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

□

Essendo $\ln Z$ additivo su sistemi isolati, l'energia interna è correttamente una quantità termodinamica estensiva. Si vede inoltre che l'energia interna è una funzione non crescente di β :

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{1}{Z^2} \left[-Z \sum_{m \in \mathcal{I}} E_m^2 e^{-\beta E_m} + \left(\sum_{m \in \mathcal{I}} E_m e^{-\beta E_m} \right)^2 \right] = -[\mathcal{H}^2] + [\mathcal{H}]^2 = -[(\mathcal{H} - [\mathcal{H}])^2] \leq 0$$

Lemma 4.2.1

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (4.11)$$

Dimostrazione. Si definisca l'energia libera $F \equiv -\frac{1}{\beta} \ln Z$, così che $U = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F)$. D'altro canto, dalla Termodinamica si ha $U - TS = F$, con $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ l'entropia, dunque:

$$\frac{F}{T} = \frac{U}{T} - S \quad \Rightarrow \quad U = \frac{\partial}{\partial(1/T)} \frac{F}{T} = \frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F) \quad \Rightarrow \quad \beta \propto \frac{1}{T}$$

Nel limite classico si trova la corretta costante di proporzionalità.

□

Proposizione 4.2.2: Calore specifico

Il calore specifico (a volume costante) è:

$$c_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \quad (4.12)$$

Dimostrazione. Ricordando che $c_V := \frac{\partial U}{\partial T}$ basta notare che $\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta}$, ovvero:

$$\frac{\partial}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \quad (4.13)$$

□

È anche possibile dare una definizione più generale di entropia. Innanzitutto, dato che $F = U - TS$, per l'ensemble canonico si trova:

$$S = \frac{U}{T} - k_B \ln Z \quad (4.14)$$

Questa può però essere generalizzata anche per sistemi non all'equilibrio.

Definizione 4.2.1: Entropia

Dato un sistema con operatore densità $\hat{\rho}$, si definisce l'entropia come:

$$S := -k_B \text{tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad (4.15)$$

Sulla base degli autostati di $\hat{\rho}$ (autostati $|\rho_m\rangle$ con autovalori P_m), l'entropia è:

$$S = -k_B \sum_{m \in \mathcal{I}} P_m \ln P_m \quad (4.16)$$

Esempio 4.2.2: Stato puro

Per uno stato puro $P_m = \delta_{m,m_0}$, dunque correttamente $S = -k_B \ln 1 = 0$.

Esempio 4.2.3: Ensemble microcanonico

Per un ensemble microcanonico $P_m = \frac{1}{\Omega} \forall m \in \mathcal{I} : |\mathcal{I}| = \Omega$, dunque:

$$S = -k_B \sum_{m=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \Omega \frac{1}{\Omega} \ln \Omega = k_B \ln \Omega$$

che è proprio l'equazione di Boltzmann.

Esempio 4.2.4: Ensemble canonico

Per l'ensemble canonico l'operatore densità è quello di Gibbs (Eq. 4.9):

$$S = -k_B \sum_{m \in \mathcal{I}} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \ln \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} = \frac{k_B}{Z} \sum_{m \in \mathcal{I}} e^{-\beta E_m} (\beta E_m + \ln Z) = k_B \beta [\mathcal{H}] + k_B \frac{Z \ln Z}{Z} = \frac{U}{T} + k_B \ln Z$$

che coincide con l'Eq. 4.14. Si può dimostrare che $\hat{\rho}_{\text{Gibbs}}$ è l'operatore densità che massimizza l'entropia per una data $U = \text{tr}(\hat{\rho} \mathcal{H})$ fissata (oltre a N e V): questo conferma il secondo principio della termodinamica, poiché un sistema generico descritto da $\hat{\rho}$ tenderà all'ensemble canonico, ovverosia all'equilibrio, massimizzando l'entropia.

4.3 Sistemi ideali

Un sistema di N particelle si dice *ideale* se si può separare:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i : [\mathcal{H}_i, \mathcal{H}_j] = 0 \quad (4.17)$$

dove \mathcal{H}_i descrive soltanto i gradi di libertà della particella i -esima. Lo spettro di questa Hamiltoniana è $E_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} = E_{\alpha_1} + \dots + E_{\alpha_N}$, ed inoltre si definisce il numero di occupazione n_k del livello energetico

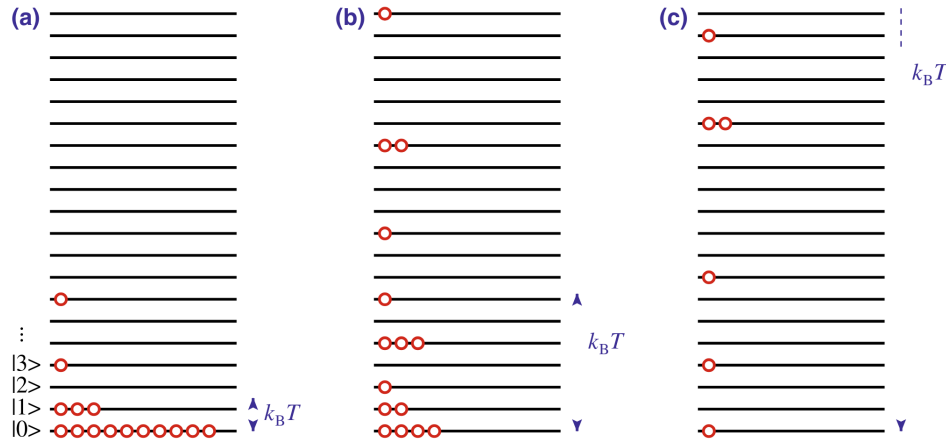


Figura 4.1: Occupancies of single-particle energy eigenstates for a bosonic system in the low-, intermediate- and high-temperature limits.

E_k , $k \in \mathcal{I} \subset \mathbb{N}$, così da poter scrivere la funzione di partizione del sistema come:

$$Z = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N \in \mathcal{I}} \frac{\prod_{k \in \mathcal{I}} n_k!}{N!} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N E_{\alpha_i} \right) \quad (4.18)$$

Per un sistema bosonico la sommatoria su $\alpha_1, \dots, \alpha_N$ non ha condizioni, mentre per un sistema fermionico essa è solo su $\alpha_1 \neq \dots \neq \alpha_N$ (ed in tal caso $n_k \in \{0, 1\} \forall k \in \mathcal{I}$, ovvero $n_k! = 1 \forall k \in \mathcal{I}$). Questa funzione di partizione non è fattorizzabile in generale, a causa della produttoria per i bosoni e del principio di Pauli per i fermioni, ma diventa fattorizzabile in particolari regimi.

Si assuma che lo spettro energetico del sistema non abbia limite superiore: a bassa temperatura, il fattore esponenziale nella distribuzione di Boltzmann tende a favorire stati con energia totale $\sum_{i=1}^N E_{\alpha_i} = \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} n_{\alpha} E_{\alpha}$ più bassa; d'altro canto, ad alta temperatura, tutti gli stati single-particle con $E_{\alpha} \lesssim k_B T$ hanno una probabilità pressoché eguale di essere occupati, e per T molto grande il numero di tali possibili stati è $\gg N$, dunque la praticamente totalità degli stati a N particelle avranno soltanto stati con $n_{\alpha} \in \{0, 1\}$, indipendentemente dalla natura fermionica o bosonica del sistema. Ciò è riportato in Fig. 4.1.

Il limite classico (a Z separabile) può anche essere ottenuto agendo sulla densità del sistema: a parità di N , sistemi con V maggiore avranno un maggior numero di stati accessibili: i gas ideali¹ diventano classici o scaldandoli molto o rarefacendoli molto. Inoltre, a parità di densità e temperatura, un gas di particelle di massa inferiore avrà livelli energetici più vicini, dunque sarà più facilmente classico.

4.3.1 Limite ad alta temperatura

Nel limite ad alta temperatura si può non tenere conto dell'occupazione degli stati, poiché il gas si comporta classicamente e $n_{\alpha} \in \{0, 1\} \forall \alpha \in \mathcal{I}$. Si ottiene dunque una funzione di partizione ad alta temperatura valida sia per fermioni che per bosoni:

$$Z \simeq \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N \in \mathcal{I}} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N E_{\alpha_i} \right) = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N Z_i \equiv \frac{Z_1^N}{N!} \quad (4.19)$$

¹I sistemi ideali possono essere solo in fase gassosa, poiché si ignora l'interazione tra particelle.

dove Z_1 è la funzione di partizione single-particle $Z_1 \equiv \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} \exp(-\beta E_\alpha)$.

Essendo in fase gassosa, il centro di massa di ciascuna particella si muove liberamente ed è dunque separabile dai gradi di libertà interni, ovvero $\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_{i,\text{tr}} + \mathcal{H}_{i,\text{int}}$ e $Z_1 = Z_{1,\text{tr}} Z_{1,\text{int}}$: mentre $Z_{1,\text{int}}$ dipende dallo specifico spettro di eccitazioni dei gradi di libertà interni, $Z_{1,\text{tr}}$ è universale e dipende solo dalla massa della particella M e dal volume in cui si trova il sistema V .

4.3.1.1 Gradi di libertà traslazionali

Si consideri una particella confinata in un cubo macroscopico di volume $V = L^3$ e si impongano delle condizioni al contorno periodiche, ovvero che la funzione d'onda è uguale su facce opposte del cubo. Le autofunzioni $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = L^{-3/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ possono avere solo valori quantizzati di \mathbf{k} :

$$k_j = \frac{2\pi}{L} n_j, \quad n_j \in \mathbb{Z}$$

L'energia cinetica traslazionale associata è:

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2M} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2ML^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (4.20)$$

Per L o M macroscopicamente grande (limite termodinamico) questo spettro diventa continuo:

$$\begin{aligned} Z_{1,\text{tr}} &= \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \exp \left[-\beta \frac{(2\pi\hbar)^2}{2ML^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right] \\ &\rightarrow \int_{\mathbb{R}^3} dn_x dn_y dn_z \exp \left[-\beta \frac{(2\pi\hbar)^2}{2ML^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right] = \left(\frac{L}{\hbar} \sqrt{\frac{M k_B T}{2\pi}} \right)^3 \end{aligned}$$

Si può definire la *lunghezza termica*:

$$\Lambda := \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{M k_B T}} \quad (4.21)$$

così da ottenere:

$$Z_{1,\text{tr}} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (4.22)$$

Si ha dunque:

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{Z_{1,\text{tr}}^N}{N!} Z_{1,\text{int}}^N \equiv Z_{\text{tr}} Z_{1,\text{int}}^N$$

Proposizione 4.3.1: Energia interna traslazionale

$$U_{\text{tr}} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (4.23)$$

Dimostrazione.

$$U_{\text{tr}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{tr}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} = 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Lambda = 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sqrt{\beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

□

Ciò è in accordo con l'equipartizione dell'energia di Boltzmann.

Teorema 4.3.1: Equazione di stato dei gas perfetti

Per un gas perfetto vale l'equazione di stato:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \quad (4.24)$$

Dimostrazione. Innanzitutto, si trova l'energia libera nel limite ad alta temperatura:

$$F := -\frac{\ln Z}{\beta} \simeq -\frac{1}{\beta} \ln \frac{(Z_1)^N}{N!} = -\frac{1}{\beta} (N \ln Z_1 - \ln N!) \simeq -\frac{1}{\beta} (N \ln Z_1 - N \ln(N/e))$$

dove si è usata l'approssimazione di Stirling $\ln N! \simeq N \ln(N/e)$. Dunque:

$$F = -Nk_B T \ln \frac{eZ_1}{N} \quad (4.25)$$

Per la pressione:

$$\begin{aligned} P := -\frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T,N} &= -\frac{\partial}{\partial V} \Big|_{T,N} \left[-Nk_B T \ln \frac{eZ_{1,\text{tr}}Z_{1,\text{int}}}{N} \right] = Nk_B T \frac{\partial}{\partial V} \Big|_{T,N} \left[\ln \frac{eV}{N\Lambda^3} + \ln Z_{1,\text{int}} \right] \\ &= Nk_B T \frac{\partial}{\partial V} \Big|_{T,N} \ln \frac{eV}{N\Lambda^3} = Nk_B T \frac{1}{V} \end{aligned}$$

□

Confrontando con $pV = nRT$, essendo $N = nN_A$, si trova $k_B = R/N_A$.

Distribuzione energetica Per ricavare la distribuzione di Boltzmann delle energie cinetiche è necessario passare da un'integrale sugli stati \mathbf{n} ad un'integrale sull'energia E . La densità degli stati nello spazio degli stati è:

$$g(\mathbf{k}) = \frac{dn_x}{dk_x} \frac{dn_y}{dk_y} \frac{dn_z}{dk_z} = \frac{L^3}{8\pi^3} \equiv \frac{V}{8\pi^3} \quad (4.26)$$

Si vede che gli stati sono distribuiti uniformemente. È necessario trovare la densità degli stati nello spazio delle energie tale per cui:

$$g(E)dE = g(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = g(\mathbf{k})4\pi k^2 dk$$

Il differenziale dk si ottiene invertendo la relazione di dispersione $E = E(k)$, che in questo caso dà:

$$k = \sqrt{\frac{2ME}{\hbar^2}} \Rightarrow dk = \sqrt{\frac{M}{2\hbar^2 E}} dE$$

Si ottiene dunque:

$$g(E)dE = \frac{V}{8\pi^3} 4\pi \frac{2ME}{\hbar^2} \sqrt{\frac{M}{2\hbar^2 E}} dE = \frac{VM^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE$$

ovvero:

$$g_{\text{tr}}(E) = \frac{VM^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (4.27)$$

La distribuzione di probabilità che descrive l'energia di una singola particella si può trovare come:

$$\frac{dP(E)}{dE} = g_{\text{tr}}(E) \frac{e^{-\beta E}}{Z_{1,\text{tr}}} = \frac{VM^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \sqrt{E} \frac{\Lambda^3}{V} e^{-\beta E}$$

Il risultato è indipendente dal volume e dalla massa della particella, ed è dunque universale (a parità di temperatura):

$$\frac{dP(E)}{dE} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \sqrt{E} e^{-\beta E} \quad (4.28)$$

Si può ricavare anche una distribuzione delle velocità, trovando che ciascuna componente di $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{M}$ è distribuita gaussianamente come:

$$\frac{dP(v_j)}{dv_j} = \sqrt{\frac{\beta M}{2\pi}} \exp\left(-\beta \frac{M v_j^2}{2}\right)$$

La distribuzione di $v \equiv |\mathbf{v}|$ si trova dall'Eq. 4.28:

$$\frac{dP(v)}{dv} = \frac{dP(E)}{dE} \frac{dE}{dv} = Mv \frac{dP(E)}{dE}$$

Sostituendo $E = \frac{1}{2}Mv^2$ si trova la *distribuzione di Maxwell-Boltzmann*:

$$\frac{dP(v)}{dv} = \sqrt{\frac{2M^3}{\pi(k_B T)^3}} v^2 \exp\left(-\frac{M}{2k_B T} v^2\right) \quad (4.29)$$

4.3.1.2 Gradi di libertà interni

Per quanto riguarda $\mathcal{H}_{i,\text{int}}$, si può assumere una separazione netta tra i gradi di libertà rotazionali e quelli vibrazionali (al pari delle molecole), così da poter scrivere $\mathcal{H}_{i,\text{int}} = \mathcal{H}_{i,\text{vib}} + \mathcal{H}_{i,\text{rot}}$ e dunque $Z_{1,\text{int}} = Z_{1,\text{vib}} Z_{1,\text{rot}}$.

Componente vibrazionale Addottando l'approssimazione armonica, l'Hamiltoniana vibrazionale si riduce a quella di oscillatore armonico $E_{1,\text{vib}} = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right)$, con $\omega := \sqrt{\kappa/\mu}$ e $\kappa \equiv \frac{\partial^2 V_{\text{ad}}}{\partial R^2} \big|_{R=R_m}$.

Proposizione 4.3.2: Funzione di partizione vibrazionale

Definendo $x \equiv \theta_{\text{vib}}/T$, si ha:

$$Z_{1,\text{vib}} = \frac{1}{2 \sinh(x/2)} \quad (4.30)$$

Dimostrazione.

$$Z_{1,\text{vib}} = \sum_{v \in \mathbb{N}_0} \exp\left[-\beta \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2}\right)\right] = \exp\left(-\frac{x}{2}\right) \sum_{v=0}^{\infty} \exp(-vx) = \frac{e^{-x/2}}{1 - e^{-x}} = \frac{1}{2 \sinh(x/2)}$$

□

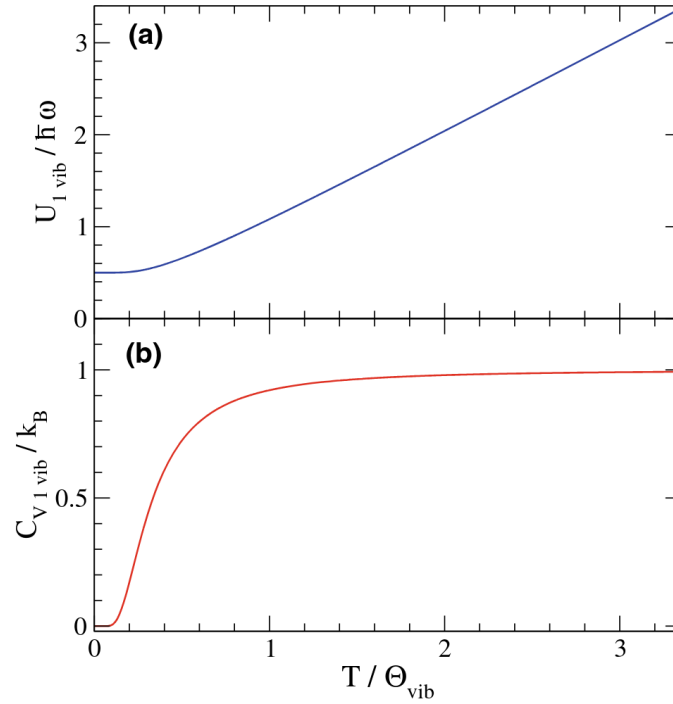


Figura 4.2: Temperature dependence of $U_{1,\text{vib}}$ and $c_{V,1,\text{vib}}$.

Dall'Eqq. 4.10-4.12 si ricavano:

$$U_{1,\text{vib}} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) \quad (4.31)$$

$$c_{V,1,\text{vib}} = k_B \left[\frac{x/2}{\sinh(x/2)} \right]^2 \quad (4.32)$$

Si ricordi che, in quanto grandezze estensive, $U_{\text{vib}} = NU_{1,\text{vib}}$ e $c_{V,\text{vib}} = Nc_{V,1,\text{vib}}$. Gli andamenti di queste quantità sono riportati in Fig. 4.2: si vede che $U_{1,\text{vib}}$ è asintoticamente lineare in T (come ci si aspetterebbe, contribuendo per $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$ all'energia interna totale), ed anche $c_{V,1,\text{vib}}$ tende asintoticamente al suo valore classico. Questo comportamento è detto “scongelo” dei gradi di libertà rotazionali ed avviene una volta superata la soglia $\theta_{\text{vib}} \sim 10^3 - 10^4$ K.

Componente rotazionale Nell'approssimazione di rotatore rigido libero, la funzione d'onda rotazionale è un'armonica sferica e lo spettro energetico è $E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1)$, con $I \equiv \mu R_m^2$. In questo caso non c'è una forma analitica compatta:

$$Z_{1,\text{rot}} = \sum_{\ell \in \mathbb{N}_0} \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2I} \ell(\ell+1)} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) \exp \left[-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \ell(\ell+1) \right]$$

La temperatura caratteristica θ_{rot} è tendenzialmente molto bassa ($\sim 1 - 10$ K, la più alta è 85 K per H_2), dunque, dato che nel regime $\theta_{\text{rot}}/T \ll 1$ l'esponenziale decade lentamente e molti termini contribuiscono a $Z_{1,\text{rot}}$, si può approssimare:

$$Z_{1,\text{rot}} \simeq \int_0^{\infty} d\ell (2\ell+1) \exp \left[-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \ell(\ell+1) \right] = \int_0^{\infty} dy e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} y}$$

Si trova quindi che, per $T \gg \theta_{\text{rot}}$:

$$Z_{1,\text{rot}} \simeq \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \quad (4.33)$$

Dall'Eqq. 4.10-4.12 si ricavano:

$$U_{1,\text{rot}} \simeq k_{\text{B}} T \quad (4.34)$$

$$c_{V,1,\text{rot}} \simeq k_{\text{B}} \quad (4.35)$$

che sono proprio i valori classicamente attesi (confermando il limite ad alta temperatura come il limite classico con “scongelo” dei gradi di libertà interni). Per $T \ll \theta_{\text{rot}}$, invece, l'esponenziale decade velocemente e $Z_{1,\text{rot}}$ è ottenuto troncando la serie ai primi termini (tendenzialmente si tengono $\ell = 0$ e $\ell = 1$): l'andamento a tutte le temperature è riportato in Fig. 4.3.

L'espansione in serie di $Z_{1,\text{rot}}$ fornisce anche un metodo quantitativo per calcolare le intensità relative dei picchi di uno spettro roto-vibrazionale, poiché dà la probabilità di occupazione di un livello (ℓ, m) o complessivamente ℓ :

$$P_{\ell,m} = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2I} \ell(\ell+1)}}{Z} \quad P_{\ell} = \frac{2\ell+1}{Z} e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} \ell(\ell+1)} \quad (4.36)$$

Proposizione 4.3.3

La riga più intensa in uno spettro roto-vibrazionale è quella associata a $\ell_{\text{max}} \rightarrow \ell_{\text{max}} \pm 1$, con:

$$\ell_{\text{max}} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{2T}{\theta_{\text{rot}}}} - 1 \right] \quad (4.37)$$

Dimostrazione. La riga più intensa è quella associata al livello rotazionale più popolato. Quest'ultimo si trova ponendo:

$$\left. \frac{dP_{\ell}}{d\ell} \right|_{\ell=\ell_{\text{max}}} = 0 \quad \Rightarrow \quad 2 - (2\ell_{\text{max}} + 1)^2 \frac{\theta_{\text{rot}}}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \ell_{\text{max}} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{2T}{\theta_{\text{rot}}}} - 1 \right]$$

□

Calore specifico totale Mettendo insieme il contributo rotazionale e quello vibrazionale al calore specifico, si ottiene l'andamento in Fig. 4.4: a $T = 0$ K è presente il solo contributo traslazionale, mentre aumentando la temperatura si scongelano prima i gradi di libertà rotazionali e poi, a temperature sufficientemente elevate, quelli vibrazionali.

4.3.2 Limite a bassa temperatura

Mentre ad alte temperature sia i sistemi fermionici che quelli bosonici si comportano come dei gas ideali classici, a basse temperature il loro comportamento diverge a causa dei differenti vincoli sull'occupazione dei livelli energetici.

Riscrivendo l'Eq. 4.18 rispetto ai numeri d'occupazione (quindi abbandonando la descrizione rispetto

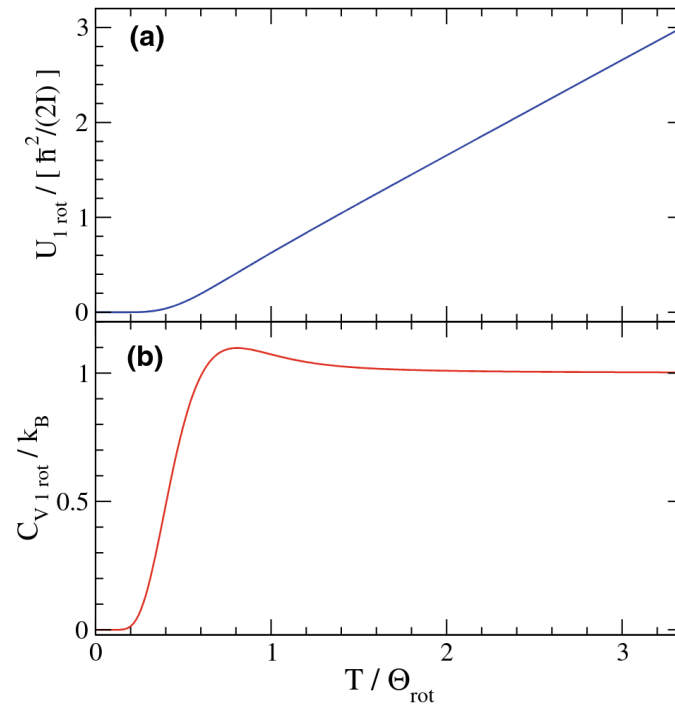


Figura 4.3: Temperature dependence of $U_{1,\text{vib}}$ and $c_{V,1,\text{vib}}$.

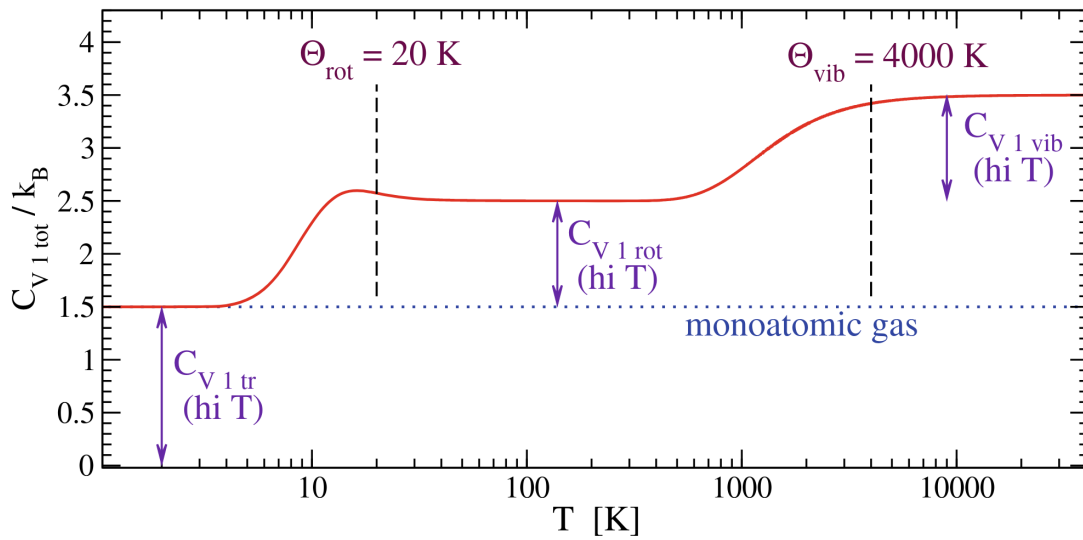


Figura 4.4: Temperature dependence of $c_{V,1} = c_{V,1,\text{tr}} + c_{V,1,\text{rot}} + c_{V,1,\text{vib}}$ for biatomic molecules.

alle singole particelle):

$$Z = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N \in \mathcal{I}} \frac{\prod_{k \in \mathcal{I}} n_k!}{N!} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N E_{\alpha_i} \right) = \sum_{\{n_\alpha\}} \prod_{\alpha \in \mathcal{I}} (e^{-\beta E_\alpha})^{n_\alpha} \quad (4.38)$$

dove $\{n_\alpha\} \equiv \{n_\alpha \in \mathcal{N}, \alpha \in \mathcal{I} : \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} n_\alpha = N\}$, con $\mathcal{N} = \{0, 1\}$ per fermioni e $\mathcal{N} = \mathbb{N}_0$ per bosoni. Il vincolo $\sum_{\alpha \in \mathcal{I}} n_\alpha = N$ rende impossibile dare una forma esplicita a tale sommatoria: per ovviare al problema si introduce un nuovo ensemble, l'*ensemble gran-canonical*, il quale scambia debolmente con l'ambiente non solo energia ma anche particelle. Per mantenere costante e pari a N il numero medio di particelle, ovvero $[\hat{N}] = N$, si aggiunge un termine all'autovalore energetico, ottenendo la *funzione di gran-partizione*:

$$Q := \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m(N)} e^{-\beta(E_{m(N)} - \mu N)} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \text{tr} e^{-\beta(\mathcal{H} - \mu \hat{N})} \quad (4.39)$$

dove la seconda sommatoria è su tutti gli autostati $|m(N)\rangle$ di un sistema a N particelle e μ è il potenziale chimico. Essendo $E_{m(N)}$ una funzione crescente in N , l'esponente $E_{m(N)} - \mu N$ avrà un minimo per un certo N . Il numero medio di particelle risulta essere:

$$[\hat{N}] = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m(N)} N e^{-\beta(E_{m(N)} - \mu N)} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Q$$

Definizione 4.3.1: Potenziale gran-canonical

$$\Omega := -\frac{1}{\beta} \ln Q = -PV \quad (4.40)$$

Proposizione 4.3.4: Quantità termodinamiche

Si trovano le seguenti relazioni^a:

- numero medio di particelle $[\hat{N}] = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \Big|_{T,V}$;
- entropia $S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \Big|_{\mu,V}$;
- energia libera $F = \Omega + \mu[\hat{N}]$;
- potenziale di Gibbs $G = \mu[\hat{N}]$;

^aL'energia intera si trova da $U = F + TS$.

Si può calcolare esplicitamente la funzione di gran-partizione per un sistema di bosoni/fermioni non-interagenti.

Teorema 4.3.2: Gran-partizioni ideali

Per un sistema di bosoni/fermioni non-interagenti si ha:

$$Q = \prod_{\alpha \in \mathcal{I}} (1 - \theta e^{\beta(\mu - E_\alpha)})^{-\theta} \quad (4.41)$$

dove $\theta = +1$ per sistemi bosonici e $\theta = -1$ per sistemi fermionici.

Dimostrazione. Rielaborando l'Eq. 4.38:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\beta(\sum_{\alpha \in \mathcal{I}} n_\alpha E_\alpha - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_\alpha\}} e^{-\beta \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} n_\alpha (E_\alpha - \mu)} \\ &= \sum_{n_\alpha \in \mathcal{N}} \prod_{\alpha \in \mathcal{I}} e^{\beta(\mu - E_\alpha) n_\alpha} = \prod_{\alpha \in \mathcal{I}} \sum_{n_\alpha \in \mathcal{N}} (e^{\beta(\mu - E_\alpha)})^{n_\alpha} \end{aligned}$$

Per fermioni $\mathcal{N} \equiv \{0, 1\}$, quindi:

$$Q = \prod_{\alpha \in \mathcal{I}} (1 + e^{\beta(\mu - E_\alpha)})$$

Per bosoni $\mathcal{N} \equiv \mathbb{N}_0$, quindi^a:

$$Q = \prod_{\alpha \in \mathcal{I}} \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - E_\alpha)}}$$

Definendo il parametro θ si ottiene la tesi. □

^aPerché la serie geometrica converga, bisogna avere $\mu - E_\alpha < 0$, ovvero $\mu < E_\alpha \forall \alpha \in \mathcal{I}$. Tipicamente l'energia minima è $E_{\min} = 0$, dunque il potenziale chimico per i bosoni deve essere negativo

Teorema 4.3.3: Statistiche quantistiche

Per un sistema di bosoni/fermioni non-interagenti si ha:

$$[n_\alpha] = \frac{1}{e^{\beta(E_\alpha - \mu)} - \theta} \quad (4.42)$$

dove $\theta = +1$ per sistemi bosonici e $\theta = -1$ per sistemi fermionici.

Dimostrazione. Usando la Prop. 4.3.4:

$$\begin{aligned} [\hat{N}] &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Q = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} -\theta \ln (1 - \theta e^{\beta(\mu - E_\alpha)}) \\ &= -\frac{\theta}{\beta} \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} \frac{-\theta \beta e^{\beta(\mu - E_\alpha)}}{1 - \theta e^{\beta(\mu - E_\alpha)}} = \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} \frac{1}{e^{\beta(E_\alpha - \mu)} - \theta} \end{aligned}$$

Dato che $[\hat{N}] = \sum_{\alpha \in \mathcal{I}} [n_\alpha]$ si trova la tesi. □

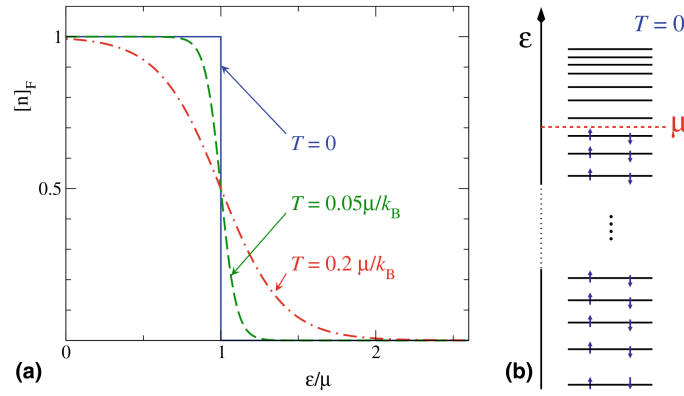


Figura 4.5: Fermi distribution at various temperatures and filling of single-particle states.

Queste sono le distribuzioni di Bose-Einstein (bosoni) e Fermi-Dirac (fermioni). Si vede che a T e μ fissati, l'occupazione media di uno stato è determinata esclusivamente dalla sua energia². Inoltre, la presenza di altre particelle influenza l'occupazione media di uno stato tramite il potenziale chimico μ , il quale è funzione della densità totale media $[\hat{N}]/V$ e della temperatura T .

Si noti che giustamente $[n_\alpha]_{\text{Fermi}} \in [0, 1]$ e che entrambe, per $E_\alpha \gg \mu$, possono essere approssimate da $[n_\alpha] \approx e^{-\beta(E_\alpha - \mu)}$, ovvero una distribuzione di Boltzmann (limite classico³, opposto al limite degenero a bassa temperatura).

4.3.2.1 Fermioni

Come si vede in Fig. 4.5, per a $T = 0$ K la distribuzione di Fermi-Dirac diventa una funzione a gradino. A questa temperatura, il comportamento del gas di Fermi è quello del ground state di un sistema di $N \equiv [\hat{N}]$ fermioni liberi non-interagenti: questo è ottenuto antisimmetrizzando gli stati in cui vengono riempiti gli N livelli energetici single-particle con energia più bassa, fino ad un'energia massima ε_F detta *energia di Fermi*.

Teorema 4.3.4: Energia di Fermi

L'energia di Fermi è:

$$\varepsilon_F \equiv \mu(T = 0) = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{6\pi^2 N}{g_s V} \right)^{2/3} \quad (4.43)$$

dove g_s è la degenerazione da spin dei livelli energetici single-particle.

²In particolare, in assenza di campi magnetici esterni, $[n_\alpha]$ è indipendente da m_s : si conseguenza, gas ideali di bosoni/fermioni rimangono in uno stato complessivo non-magnetizzato e non-polarizzato a qualsiasi temperatura.

³Considerando un gas perfettamente ideale, ovvero non-interagente, allora se esso venisse preparato in uno stato iniziale lontano dall'equilibrio non raggiungerebbe mai quest'ultimo, in quanto è necessaria un'interazione almeno con l'ambiente.

Dimostrazione. Si noti che, ponendo $\mu \equiv \mu(T = 0)$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} [n_\alpha]_F = \begin{cases} 1 & E_\alpha < \mu \\ \frac{1}{2} & E_\alpha = \mu \\ 0 & E_\alpha > \mu \end{cases}$$

Ricordando l'Eq. 4.27:

$$N \equiv [\hat{N}] = \int_0^\infty dE g(E) [n_\alpha]_F = \int_0^\mu dE g(E) = g_s \frac{VM^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\mu dE \sqrt{E} = \frac{(2M)^{3/2} V g_s}{4\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} \mu^{3/2}$$

Risolvendo per μ e contando che $\varepsilon_F \equiv \mu$ si ha la tesi. \square

Passando allo spazio dei momenti, si trova il momento di Fermi:

$$k_F = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{g_s V}} \quad (4.44)$$

che è concorde con $N = \frac{4}{3}\pi k_F^3 \cdot g_s \cdot \frac{V}{8\pi^3}$ (volume · degenerazione · densità nello spazio dei momenti).

Esempio 4.3.1: Gas di elettroni liberi

Un esempio di gas di Fermi è l'insieme degli elettroni di conduzione di un metallo, che è un gas di elettroni liberi: per esso $\frac{N}{V} \sim 10^{29} - 10^{30} \text{ m}^{-3}$, quindi $k_F \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ($v_F \sim 10^6 \text{ m/s}$) e $\varepsilon_F \sim 5 - 10 \text{ eV}$.

Proposizione 4.3.5: Energia interna

A $T = 0$ l'energia interna di un gas di Fermi è:

$$U(T = 0) = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (4.45)$$

Dimostrazione. Per calcolo diretto:

$$U(T = 0) = \int_0^\infty dE E g(E) [n_\alpha]_F = \int_0^\mu dE E g(E) = \frac{(2M)^{3/2} V g_s}{4\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2} = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

\square

Si vede quindi che l'energia interna media per elettrone $\frac{U}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F$ non va a zero per $T \rightarrow 0$: questa è una conseguenza del principio di Pauli.

Proposizione 4.3.6: Pressione

A $T = 0$ la pressione di un gas di Fermi è:

$$P(T = 0) = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad (4.46)$$

Dimostrazione. A $T = 0$ si ha $U = F$, quindi:

$$\begin{aligned}
 P &:= -\frac{\partial F}{\partial V}\bigg|_{T,\mu} = -\frac{\partial U}{\partial V}\bigg|_{T,\mu} = -\frac{\partial}{\partial V}\bigg|_{T,\mu} \left[\frac{(2M)^{3/2} V g_s}{4\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2} \right] \\
 &= -\frac{\partial}{\partial V}\bigg|_{T,\mu} \left[\frac{(2M)^{3/2} V g_s}{4\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2M} \right)^{5/2} \left(\frac{6\pi^2 N}{g_s V} \right)^{5/3} \right] \\
 &= \left[\frac{(2M)^{3/2} g_s}{4\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2M} \right)^{5/2} \left(\frac{6\pi^2 N}{g_s} \right)^{5/3} \right] \frac{2}{3} V^{-1/3} \\
 &= \left[\frac{(2M)^{3/2} V g_s}{4\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2M} \right)^{5/2} \left(\frac{6\pi^2 N}{g_s V} \right)^{5/3} \right] \frac{2}{3} \frac{1}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}
 \end{aligned}$$

□

Questa relazione è valida in generale: non dipende dalla natura delle particelle (fermioni o bosoni), ma soltanto dall'essere particelle libere in 3 dimensioni, dunque vale per tutti i gas ideali a tutte le temperature, a patto che U sia puramente cinetica e che la relazione di dispersione sia $E \propto k^2$ (bosoni/fermioni con massa non-nulla).

Nel caso di un gas classico (non-degenere) si ha $U = \frac{3}{2} N k_B T$, ovvero $P = \frac{N}{V} k_B T$ (equazione di stato dei gas perfetti). Nel caso non-classico (degenere) si può esprimere la correzione al prim'ordine dell'equazione di stato come:

$$P \simeq \frac{N}{V} k_B T [1 - \theta 2^{-5/2} \delta + o(\delta^2)] \quad (4.47)$$

dove si è definito il *parametro di degenerazione*:

$$\delta \equiv \frac{\Lambda^3 N}{g_s V} = \frac{(2\pi)^{3/2} \hbar^3}{(M k_B T)^{3/2}} \frac{N}{g_s V} \quad (4.48)$$

Espansione di Sommerfeld È possibile estendere l'analisi del gas di Fermi a temperatura finita tramite la cosiddetta *espansione di Sommerfeld*, ovvero trattando perturbativamente in T/T_F le quantità che dipendono dalla temperatura: $T_F \equiv \varepsilon_F/k_B$ è la *temperatura di Fermi* e dà una scala di quando la distribuzione di Fermi si inizia a scostare dalla funzione gradino ($T_F \sim 10^4 - 10^5$ K, dunque a temperatura ambiente si può assumere $T \approx 0$ K).

Si vede innanzitutto che $\mu = \mu(T)$: poiché variando la temperatura si deve conservare il numero di particelle, ovvero $\int_0^\infty dE g(E) [n_\alpha]_F$, si trova che, perché ciò avvenga, all'aumentare di T deve diminuire $\mu(T)$ (il “centro” della distribuzione si deve spostare verso l'origine). L'espansione di Sommerfeld per il potenziale chimico è:

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.49)$$

Per l'energia interna, invece:

$$U(T) = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (4.50)$$

Dato che $c_V = \frac{\partial U}{\partial T}$, si trova che esso è lineare in T :

$$C_V(T) = Nk_B \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{T_F} + \dots \quad (4.51)$$

Si noti che, rispetto al valore classico (ad alta temperatura) $\frac{3}{2}Nk_B$, per $T \ll T_F$ questo valore risulta soppresso da T/T_F : questo è dovuto al fatto che solo i pochi fermioni con energia vicina al potenziale chimico partecipano alle eccitazioni termiche, mentre la maggior parte rimane “congelata” negli livelli energetici più profondi. Inoltre, questo contributo elettronico lineare è presente anche nel calore specifico dei solidi, sebbene sia molto più piccolo dei contributi vibrazionali delle molecole e risulti misurabile solo a basse temperature.

Campi magnetici esterni Si consideri un gas di elettroni ($g_s = 2$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$). Applicando un campo magnetico WLOG $\mathbf{B} = B\hat{e}_z$, con $B > 0$, si vanno a splittare le energie per elettroni \uparrow ($m_s = +\frac{1}{2}$) ed elettroni \downarrow ($m_s = -\frac{1}{2}$). In particolare:

$$\mathcal{H}_{\text{mag}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_z B = -2\mu_B m_s B = \mp \mu_B B$$

Si vede dunque che aumenta il numero di elettroni \uparrow (paralleli a \mathbf{B}) e diminuisce quello di elettroni \downarrow (antiparalleli a \mathbf{B}) il livello energetico con $m_s = +\frac{1}{2}$ viene splittato in basso rispetto a quello con $m_s = -\frac{1}{2}$.

Questo splitting è molto piccolo ($\mu_B \sim 10^{-5} \text{ eV/T}$), ma elimina la degenerazione da spin: $g_{\pm}(E) = g(E \mp \mu_B B)|_{g_2=1}$. Si ha inoltre $[\mathcal{H}_{\text{mag}}] = -[\mu_z]B$, con:

$$[\mu_z] = -\mu_B[N_+ - N_-] = \frac{\sqrt[3]{3}}{4\pi^{4/3}} \frac{q_e^2 V}{m_e} \sqrt[3]{\frac{N}{V}} B \quad (4.52)$$

Questo andamento ($E_{\text{mag}} \propto B^2$) è diverso dal caso classico e si parla di *magnetizzazione di Pauli*. Affinché tutti gli elettroni risultino polarizzati \uparrow , bisogna abbassare talmente tanto il livello energetico con $m_s = +\frac{1}{2}$ da non avere elettroni con $m_s = -\frac{1}{2}$: la condizione di magnetizzazione totale è dunque $2\mu_B B = \varepsilon_F$ (splitting energetico).