

Capitolo 1

Particella in campo centrale

L'operatore Hamiltoniano che descrive il fenomeno è il seguente:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum \hat{p}^2 + U \left(\sqrt{\sum \hat{x}^2} \right) \quad (1.1)$$

Definisco l'operatore

$$\hat{L}_i = \epsilon_{jli} \hat{x}_j \hat{p}_l \quad (1.2)$$

In modo esplicito:

$$\hat{L}_x = yp_z - zp_y \quad \hat{L}_y = zp_x - xp_z \quad \hat{L}_z = xp_y - yp_x \quad (1.3)$$

Fatto Importante: l'operatore \hat{L} commuta con tutte le forme scritte nel modo $\langle \hat{v}_1 | \hat{v}_2 \rangle$

Th1. Ogni operatore che può essere scritto nella forma $\langle \hat{v}_1 | \hat{v}_2 \rangle$ commuta con \hat{L}

Dim.

$$\begin{aligned} [\hat{L}, v_1 \cdot v_2] &= \sum_k [\hat{L}_h, \hat{v}_{1k}] \hat{v}_{2k} + \sum_k \hat{v}_{1k} [\hat{L}_h, \hat{v}_{2k}] = i\hbar \epsilon_{hkl} v_{1l} v_{2k} + i\hbar \epsilon_{hkl} v_{1k} v_{2l} \\ &= i\hbar (\epsilon_{hkl} + \epsilon_{khl}) v_{1k} v_{2k} = 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

In quanto $\epsilon_{hkl} + \epsilon_{khl} = 0$

q.e.d.

In virtù di questo fatto allora ho il risultato notevole che mi porta a dire che :

$$[\hat{L}, \hat{p}^2] = 0 \quad [\hat{L}, \hat{r}^2] = 0 \quad (1.5)$$

Se due operatori essenzialmente autoaggiunti commutano tra loro, l'applicazione di un operatore sull'altro non altera l'autospazio dell'operatore su cui viene applicato. In pratica applicando l'operatore momento angolare orbitale all'operatore Hamiltoniano, dato che questi commutano non viene alterato l'autospazio dell'operatore \hat{H}

Vediamo che \hat{L} e \hat{H} commutano:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= k\hat{p}^2 + f(\hat{r} \cdot \hat{r}) \\ [L, H] &= [L, p^2] + [L, f(r^2)] = 0 \end{aligned} \quad (1.6)$$

q.e.d.

Per necessità pratiche costruisco l'operatore L^2

$$\hat{L} \cdot \hat{L} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \hat{L}^2 \quad (1.7)$$

\hat{L}^2 commuta con L_z ! Quindi posso pensare di decomporre lo spazio di Hilbert negli autospazi di L^2 e di L_z , e successivamente cercare in quegli autospazi le autofunzioni dell'operatore H .

Seguendo la simmetria del sistema, scrivo l'hamiltoniano in coordinate polari .

L'operatore L^2 è

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (1.8)$$

Il laplaciano è:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 \quad (1.9)$$

1.1 L'autospazio di L_z

Il punto consiste nel determinare l'autospazio dell'operatore \hat{L}_z . Come abbiamo visto L_z commuta con \hat{L}^2 che commuta con \hat{H} quindi una volta trovato l'autospazio relativo all'operatore \hat{L}_z ho già il mio spazio di Hilbert in cui andare a cercare le autofunzioni dell'operatore Hamiltoniano.

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \text{ e sia data una funzione di } L^2(\mathbb{R}^3) \text{ } f(r, \theta, \phi) \quad (1.10)$$

$f(r, \theta, \phi)$ è una funzione continua e periodica nella variabile ϕ . Risolvo questo problema agli autovalori considerandolo ambientato in $S(\mathbb{R}^3)$ che è lo spazio delle distribuzioni temperate.

$$-i\hbar \frac{\partial f(r, \theta, \phi)}{\partial \phi} = \lambda f(r, \theta, \phi) \quad (1.11)$$

Fisso r e θ ho un'equazione differenziale in ϕ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \phi} \frac{f}{f(\phi)} &= \frac{i\lambda}{\hbar} \\ \log(f(\phi)) &= \frac{i\lambda}{\hbar} \phi \implies f(\phi) = \mathbf{cost} \cdot e^{\frac{i\lambda}{\hbar} \phi} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Le autofunzioni di L_z sono quindi del tipo:

$$f(r, \theta, \phi) = A(r, \theta) e^{\frac{i\lambda}{\hbar} \phi} \quad (1.13)$$

Gli autovalori λ_n li trovo imponendo le condizioni al bordo, le condizioni al bordo sono sull'angolo ϕ che ha le seguenti limitazioni:

$$0 \leq \phi \leq 2\pi \implies e^{\frac{i\lambda 2\pi}{\hbar}} = 1 \quad (1.14)$$

quindi:

$$\frac{i\lambda 2\pi}{\hbar} = 2k\pi \implies \frac{\lambda}{\hbar} = k \text{ tale che } k \in \mathbb{N} \quad (1.15)$$

quindi gli autovalori di L_z sono

$$\lambda_{L_z} = \hbar m \text{ tale che } m \in \mathbb{N} \quad (1.16)$$

L'autospazio di L_z è fatto da tutte le autofunzioni del tipo

$$S_m = \left\{ \frac{A(r, \theta)}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \right\} \quad (1.17)$$

Queste autofunzioni generano tutto lo spazio di Hilber e costituiscono un s.o.n.c. La somma ortogonale di tutti gli spazi S_m genera tutto $L^2(\mathbb{R}^3)$ quindi:

$$\oplus \sum_m S_m = L^2(\mathbb{R}^3) \quad (1.18)$$

quindi:

$$f(r, \theta, \phi) = \sum_{-\infty}^{+\infty} A(r, \theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \quad \forall f \in L^2(\mathbb{R}^3) \quad (1.19)$$

dove le $A(r, \theta)$ sono funzioni tali che $\int_0^{+\infty} r^2 dr \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta |A(r, \theta)|^2 < \infty$.
A questo punto posso determinare le $A(r, \theta)$:

$$A_m(r, \theta) = \int_0^{2\pi} d\phi' \frac{e^{-ix\phi'}}{\sqrt{2\pi}} f(r, \theta, \phi') \quad (1.20)$$

Ora devo esplicitare con la rappresentazione spettrale, come può venir rappresentato lo stato:

$$(\widehat{\mathbb{E}}_m^{L_z} f)(r, \theta, \phi) = A_m(r, \theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} d\phi' \frac{e^{-ix\phi'}}{\sqrt{2\pi}} f(r, \theta, \phi') \quad (1.21)$$

ora supponiamo f autostato di \widehat{L}_z allora posso rappresentarlo in questo modo:

$$(\widehat{L}_z f)(r, \theta, \phi) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \hbar m A(r, \theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \hbar m (\widehat{\mathbb{E}}_m^{L_z} f)(r, \theta, \phi) \quad (1.22)$$

Stesso discorso lo applico alla misura a valore di proiettore. Come scritto nel libro di V. Neumann a pag 202, anche in questo caso per un certo stato ψ_t posso definire una misura a valore di proiettore. Quindi proiettare lo stato sulla base dell'autospazio di L_z . La probabilità legata ad un certo evento sarà:

$$P(L_z = \hbar m, t) = \left\| \widehat{\mathbb{E}}_m^{L_z} \psi_t \right\|^2 \quad (1.23)$$

quindi:

$$\psi_t(r, \theta, \phi) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \psi_t(r, \theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \in S_m \quad (1.24)$$

Il problema nell'esplicitare $\psi(r, \theta)$ è analogo alla trattazione precedente in cui si esplicitava $A(r, \theta)$.

$$(\widehat{\mathbb{E}}_m^{L_z} \psi_t)(r, \theta, \phi) = \psi(r, \theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} = \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} \frac{e^{-im\phi'}}{\sqrt{2\pi}} \psi(r, \theta, \phi') d\phi' \quad (1.25)$$

Quindi ora posso andare a sostituire l'espressione del proiettore al quadrato (quindi della probabilità legata a L_z):

$$\begin{aligned} P(L_z = \hbar m, t) &= \left\| \widehat{\mathbb{E}}_m^{L_z} \psi_t \right\|^2 = \int_0^{+\infty} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{2\pi} \left| \int_0^{2\pi} d\phi' \frac{e^{-im\phi'}}{\sqrt{2\pi}} \psi(r, \theta, \phi') \right|^2 = \\ &= \int_0^{+\infty} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \left| \int_0^{2\pi} d\phi' \frac{e^{-im\phi'}}{\sqrt{2\pi}} \psi(r, \theta, \phi') \right|^2 \end{aligned} \quad (1.26)$$

di particolare interesse sono le autofunzioni di \hat{L}^2 in quanto $[L^2, L_z] = 0$ quindi avranno autospazi comuni. Ricordando che:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.27)$$

Se applico \hat{L}^2 ad un oggetto di S_m allora il risultato sarà ancora un oggetto di S_m solo che sarà cambiata la parte radiale $A(r, \theta)$. Facciamo un po' di sbarbatruttrucchi. Allora per iniziare, vogliamo vedere la forma di L^2 applicato allo spazio S_m . Sapendo che l'operazione L_z è definito in questo modo : $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ allora se applico uno stato $\psi \in S_m$ a \hat{L}^2 ho che questo è autostato di L_z quindi posso sostituire col relativo autovalore:

$$L^2|_{S_m} = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi_t \quad (1.28)$$

ma a questo punto l'ultimo pezzo diventa un :

$$-\frac{\hbar^2}{i} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \psi_t = \frac{\hbar^2 m^2}{i} \text{ questo conto non torna !!!!!!!!!!!} \quad (1.29)$$

arrivo all'eq. differenziale:

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] A(r, \theta) = \lambda A(r, \theta) \quad (1.30)$$

Definisco l'operatore differenziale

$$-\frac{d}{d\xi} = \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \right] \quad (1.31)$$

ottengo:

$$\left((1 - \xi^2) \frac{d}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{(1 - \xi^2)} + \lambda \right) A(r, \xi) = 0 \quad (1.32)$$

Fisso $r \Rightarrow A(r, \xi) = \Theta(\xi)$

$$\left((1 - \xi^2) \frac{d}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{(1 - \xi^2)} + \lambda \right) \Theta(\xi) = 0 \quad (1.33)$$

la soluzione generale di questa eq. differenziale avrà una parte costante che dipenderà solamente da r è una parte di armonica sferica che dipende da ξ

$$A(r, \xi(\vartheta)) = R(r) \Theta(\xi(\vartheta)) \quad (1.34)$$

In più deve valere che:

$$\int_0^{+\infty} r^2 dr \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta |A(r, \theta)| = \int_0^{+\infty} r^2 |R(r)|^2 dr \int_{-1}^{+1} |\Theta(\xi)|^2 d\xi \quad (1.35)$$

quindi suppongo che Θ sia finita in $[-1, 1]$ questo mette moltissime limitazioni sulla soluzione tale che essa esista solo se

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1) \quad (1.36)$$

dove $l = |m|$. Il $+1$ in $l(l+1)$ mi indica che non posso dire nulla su L_x e L_y (perchè?) (forse perchè gli autovalori L^2 sono maggiori di quelli di L_z . Quelli di L_z sono $\hbar m$ quindi se scrivo $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = 0 + 0 + \hbar^2 m^2$...sarebbe una falsità!)

1.2 Polinomi di legendre

Come visto nella precednete sezione, il problema agli autovalori impostato precedentemente per il caso dell'operatore L^2 ci porta alla soluzione di una queazione differenziale che ha soluzione se $\Theta(\xi) \in L^2[-1, 1]$ e se gli autovalori soddisfano la relazione:

$$\lambda = l(l+1) \text{ dove } l = |m| \quad (1.37)$$

La soluzione genrale a r fissato quindi è possibile scriverla come:

$$A(r, \xi(\theta)) = R(r)\Theta\xi(\theta) \quad (1.38)$$

Ora calcolo in modo esplicito le Θ che saranno uguali a

$$\Theta(\xi) = \text{cost} P_l(\xi) \quad (1.39)$$

dove i $P_l(\xi)$ sono i noti *polinomi di Legendre*.

Applicazione classica Questi polinomi trovano particolare utuilizzo anche nella fisica classica per esempio nel problema a n corpi possiamo osservare che:

$$\sum_j \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}_j|} \quad (1.40)$$

esplicito per il caso di 2 corpi:

$$\sum_j \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}_j|} = \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{x}|^2 + |\mathbf{x}'|^2 - 2|\mathbf{x}||\mathbf{x}'|\cos\vartheta}} \quad (1.41)$$

sviluppo in serie considerando: $h = \frac{|\mathbf{x}'|}{|\mathbf{x}|} \ll 1$

$$\frac{1}{\sqrt{1 + h^2 - 2h\cos\vartheta}} = \sum_{l=0}^{+\infty} h^l P_l(\cos\vartheta) \quad (1.42)$$

Forma generale: La forma generale per i polinomi di legendre è quindi:

$$P_l(\xi) = (-1)^l \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (1 - \xi^2)^l \quad (1.43)$$

trovo il coefficiente di normalizzazione:

$$\text{cost}^2 = \int_{-1}^{+1} d\xi P_l(\xi) P_{l'}(\xi) = \delta_{l,l'} \frac{2}{2l+1} \quad (1.44)$$

$$\Theta_l(\xi) = \sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(\xi) \quad (1.45)$$

quindi:

$$S_m = \left\{ R(z) \sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(\xi) \right\} \quad (1.46)$$

Quindi per $m = 0$ ho il seguente ambientazione:

$$S_m = \left\{ R(z) \sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(\xi) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \right\} \quad (1.47)$$

Se $m \neq 0$ ho una dipendenza stretta dal modulo di m scrivo la nuova Θ

$$\Theta_{l,|m|}(\xi) = (-1)^{|m|} (1 - \xi^2)^{|m|} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_l(\xi) \quad (1.48)$$

se $\xi = \cos(\vartheta)$ ottengo che posso definire:

$$P_l^m(\xi) = (\sin \vartheta)^{|m|} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} P_l(\cos \vartheta) (-)^{|m|} \quad (1.49)$$

normalizzo:

$$\int_{-1}^{+1} d\xi P_l^{|m|}(\xi) P_{l'}^{|m|}(\xi) = \delta_{l,l'} \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \quad (1.50)$$

l'autospazio comune è quindi:

$$S_{lm} = \{R(z)Y_{l,m}(\theta, \phi)\} \quad (1.51)$$

dove la parte radiale è sempre la stessa, mentre la parte di armonica sferica è :

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = N_{l,m} P_l^{|m|}(\theta) e^{im\phi} \quad (1.52)$$

e il coefficiente $N_{l,m}$ è definito come:

$$N_{l,m} = (1 -)^{\frac{|m|-m}{2}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} \quad (1.53)$$

I sottospazi S_{lm} generano tutto $L^2\mathbb{R}^3 = \sum_{lm} \oplus S_{lm}$ cioè in modo esplicito supponiamo uno stato $f \in L^2(\mathbb{R}^3)$ posso scriverlo come:

$$f(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} R_{lm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \phi) \quad (1.54)$$

In questo modo si viene ad identificare il proiettore sugli autospazi comuni di L^2 ed L_z relativo ai rispettivi autovalori $\hbar^2 l(l+1)$ e $\hbar m$ esce in modo abbastanza naturale come nel caso L_z (formula 4.126):

$$(\hat{\mathbb{E}}_{l,m}^{\hat{L}^2, \hat{L}_z} f)(r, \theta, \phi) = Y_{lm} \int d\Omega' Y_{l,m}^*(\vartheta', \phi') f(r, \theta', \phi') \quad (1.55)$$

quindi:

$$(L^2 f) = \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} \hbar^2 l(l+1) R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.56)$$

allo stesso modo

$$(L_z f) = \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} \hbar m R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.57)$$

Quindi scriviamo la rappresentazione spettrale dei due operatori:

$$\hat{L}^2 = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \hbar^2 l(l+1) \hat{\mathbb{E}}_{l,m}^{\hat{L}^2, \hat{L}_z} \quad (1.58)$$

$$\hat{L}_z = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \hbar m \hat{\mathbb{E}}_{l,m}^{\hat{L}^2, \hat{L}_z} \quad (1.59)$$

Quindi, sapendo come sono fatti i proiettori, posso definire una statistica sulla misura del momento angolare della mia particella. Nel particolare:

$$\text{Sia } \psi_t \in L^2(\mathbb{R}^3) \implies \langle \psi | L^2 \psi \rangle = \sum_l \sum_m \hbar^2 l(l+1) \hat{\mathbb{E}}_{l,m}^{\hat{L}^2, \hat{L}_z} \psi_t \quad (1.60)$$

1.3 Ricerca delle autofunzioni di H

Ora passo alla ricerca delle autofunzioni dell'operatore Hamiltoniano per un sistema a simmetria sferica:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\widehat{L}^2}{r^2} \right] + \widehat{U}(r) \quad (1.61)$$

Restringo il dominio dell'operatore all'autospazio S_{lm} definito in precedenza, cioè l'autospazio comune agli operatori \widehat{L}_z e \widehat{L}^2 . Prendo uno stato $\psi_t \in S_{lm}(\mathbb{R}^3)$ e studio il seguente problema agli autovalori:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial R_{lm}(r)}{\partial r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} R_{lm}(r) + \widehat{U}(r) R_{lm}(r) \right] Y_{lm}(\vartheta, \psi) = W R_{lm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \psi)$$

sostituisco:

$$R_{lm}(r) = \frac{y(r)}{r} \quad (1.62)$$

In questo modo la prima parte dell'operatore mi viene più semplice in quanto:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial R_{lm}(r)}{\partial r} = r \frac{d^2 y(r)}{dr^2} \quad (1.63)$$

dove sono state sostituite le derivate parziali con delle derivate nella sola variabile r in quanto la funzione radiale dipende solo ed esclusivamente da r . Il problema agli autovalori è quindi il seguente:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} r \frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^3} y(r) + \widehat{U}(r) \frac{y(r)}{r} \right] = W \frac{y(r)}{r} \quad (1.64)$$

θ e ϕ sono fissati quindi la parte di armonica sferica si semplifica. Raduno i termini mettendo in mostra la parte di potenziale efficace

$$-\frac{\hbar^2}{2m} r \frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \frac{y(r)}{r} \left(\frac{\hbar l(l+1)}{2mr^2} + \widehat{U}(r) \right) = W \frac{y(r)}{r} \quad (1.65)$$

$$V_{Eff} = \frac{\hbar l(l+1)}{2mr^2} + \widehat{U}(r) \quad (1.66)$$

con il problema scritto in questo modo, per garantire l'esistenza delle autofunzioni $u_{lm}(r, \theta, \phi)$ basta imporre che sia:

$$\begin{aligned} 1) \quad & y(0) = 0 \\ 2) \quad & y \in L^2(0, +\infty) \implies u_{lm}(r, \theta, \phi) \in L^2(\mathbb{R}^3) \end{aligned} \quad (1.67)$$

1.4 Risoluzione Eq. Differenziali con singolarità fuchsiane

Sia data la seguente eq. differenziale:

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + p(x) \frac{du(x)}{dx} + q(x) u(x) = 0 \quad (1.68)$$

tali che i coefficienti siano definiti in questo modo:

$$p(x) = \frac{\sum_n^{+\infty} a_n (x - x_0)^n}{(x - x_0)} \quad q(x) = \frac{\sum_n^{+\infty} b_n (x - x_0)^n}{(x - x_0)^2} \quad (1.69)$$

quindi tali che $p(x)$ presenti un polo del prim'ordine semplice, mentre $q(x)$ presenti un polo del secondo ordine semplice.

Allora $\exists \rho : \forall x \in B(\rho, x_0)$ si ha che:

$$u(x) = (x - x_0)^\alpha \sum_{n=0}^{+\infty} c_n (x - x_0)^n \quad \text{per } \alpha \in \mathbb{C} \setminus \{\mathbb{N}\} \quad (1.70)$$

è soluzione dell'equazione differenziale. Dove ρ indica il raggio di convergenza della serie: $\sum_{n=0}^{+\infty} c_n (x - x_0)^n$ Faccio le derivate:

$$\begin{aligned} u'(x) &= \alpha(x - x_0)^{\alpha-1} \sum_{n=0}^{\infty} c_n (x - x_0)^n + (x - x_0)^\alpha \sum_{n=0}^{\infty} c_n n (x - x_0)^{n-1} = \\ &= (x - x_0)^{\alpha-1} \left(\sum_{n=0}^{\infty} c_n (x - x_0)^n + (x - x_0) \sum_{n=0}^{\infty} c_n n (x - x_0)^{n-1} \right) = \\ &= (x - x_0)^{\alpha-1} \left(\sum_{n=0}^{\infty} c_n (x - x_0)^n + \sum_{n=0}^{\infty} c_n n (x - x_0)^n \right) = \\ &= \sum_{n=0}^{+\infty} c_n (\alpha + n) (x - x_0)^{n+\alpha-1} = \end{aligned}$$

Pongo $x_0 = 0$ quindi mi risulta la semplice espressione:

$$u'(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n (\alpha + n) x^{n+\alpha-1} \quad (1.71)$$

Con analoghi conti possiamo scrivere la derivata seconda:

$$u''(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (\alpha + n)(\alpha + n - 1) x^{\alpha+n-2} \quad (1.72)$$

Le espressioni che poi useremo praticamnte sono le seguenti (che hanno una aspetto più amichevole)

$$xu'(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n (\alpha + n) x^{n+\alpha} ; \quad x^2 u''(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (\alpha + n)(\alpha + n - 1) x^{\alpha+n}$$

Sostituisco nella mia eq. differenziale:

$$x^2 u'' + x A u' + b u = 0 \quad (1.73)$$

$$x^2 u'' = \sum_{n=0}^{\infty} c_n (\alpha + n)(\alpha + n - 1) x^{\alpha+n} + \sum_n a_n x^n \sum_r c_r (\alpha + r) x^{\alpha+r} \quad (1.74)$$

$$= \sum_n \left(\sum_r a_{n-r} (\alpha + r) \right) x^{\alpha+n} \quad (1.75)$$

$$x u' = \sum_n \left(\sum_r b_{n-r} c_r \right) x^{\alpha+n} \quad (1.76)$$

sostutuisco tutto ottenendo:

$$x^\alpha \sum_n x^n \left[c_n (n + \alpha)(n + \alpha - 1) + \sum_r^n (a_{n-r} c_r (r + \alpha) + b_{r-n} c_r) \right] = 0 \quad (1.77)$$

quindi ddevono annullarsi tutti i coefficienti della serie. Ho due casi per $n = 0$ e $n > 0$.

n=0

Trovo un andamento logaritmico

n>0

i c_n devono essere **NON** nulli altrimenti ho una eq. algebrica di secondo grado in α risolvendola ho due radici, in funzioni delle quali posso ricostruire per ricsorsione dei i coefficneti c_n a partice dal c_0 scelto in modo arbitrario. Il che non ha senso. Quindi ottengo:

$$c_n [(n + \alpha) + a_0(n + \alpha) + b_0] = - \sum_{r=0}^{n-1} a_{n-r} c_r (r + \alpha) + b_{r-n} c_r \quad (1.78)$$

per $n = 0$ ho che :

$$\alpha(\alpha - 1) + \alpha a_0 + b_0 = 0 = \varphi(\alpha) \quad (1.79)$$

la posso scrivere in funzione delle sue due radici α_1 e α_2 :

$$\varphi(\alpha + n) = (\alpha - \alpha_1 + n)(\alpha - \alpha_2 + n) \quad \varphi(\alpha_1 + n) = n(n + \alpha_1 - \alpha_2) \quad (1.80)$$

$$\varphi(\alpha_2 + n) = n(n + \alpha_2 - \alpha_1) \quad (1.81)$$

quindi per $\alpha_1 - \alpha_2 \neq n \in \mathbb{N}$ ho i coefficienti:

$$c_n^{(1)} = \frac{- \sum_{r=0}^{n-1} a_{n-r} c_r (r + \alpha) + b_{r-n} c_r}{n(n + \alpha_1 - \alpha_2)} \quad (1.82)$$

$$c_n^{(2)} = \frac{- \sum_{r=0}^{n-1} a_{n-r} c_r (r + \alpha) + b_{r-n} c_r}{n(n + \alpha_2 - \alpha_1)} \quad (1.83)$$

Il raggio di convergenza della $\sum_n c_n x^n$ è non nullo. Nei casi della meccanica quantistica $\alpha_1 - \alpha_2$ è solitamente intero. Quindi si può dimostrare che la soluzione dell'equazione con singolarità fuschisiana nell'origine per $\alpha_1 - \alpha_2 \in \mathbb{N}$ è del tipo:

$$y(x) = x^{\alpha_1} \sum_{n=0}^{+\infty} c_n x^n \log x + x^{\alpha_2} \sum_{d=0}^{+\infty} d_n x^n \quad (1.84)$$

1.5 Caso particolare Eq. Radiale per potenziale Coloumbia-no

Come già visto precedentemente l'equazione differenziale per trovare la funzione radiale è del tipo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \widehat{U}(r) \right] y(r) = W y(r) \quad (1.85)$$

La riporto nella forma 4.259 quindi scrivo:

$$\frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} \widehat{U}(r) + \frac{2m}{\hbar^2} W \right] y(r) = 0 \quad (1.86)$$

considero il caso del potenzile coloumbiano:

$$U(r) = \frac{Ze^2}{r} \quad (1.87)$$

$$\frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{r} + \frac{2m}{\hbar^2} W \right] y(r) = 0 \quad (1.88)$$

è una ipergemetrica confluyente, nel senso che c'è na singolarità fuchsiana nell'origine e ci sino altre 2 singolaità che confluiscono a infinito. Eseguo le seguneti sostituzioni:

$$\rho = 2kr \quad k = \frac{\sqrt{2m|W|}}{\hbar^2} \quad (1.89)$$

raggiungo la ipergemetrica conflunete:

$$\frac{d^2 y(\rho)}{d\rho^2} + \left[\frac{mZe^2}{\hbar^2 k \rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right] y(\rho) = 0 \quad (1.90)$$

dove sono di notevole importanza le seguenti grandezze:

$$\frac{Z}{a_0 k} = \zeta = \frac{mZe^2}{\hbar^2 k} \quad (1.91)$$

dove a_0 è il raggio di Bhor $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$

Capitolo 2

Approssimazione di Dipolo

Definisco i coefficienti di assorbimento ed emissione. La teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo mi indica che:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i|H_P|f\rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{if} - \omega) \quad (2.1)$$

Sostituzione minimale all'interno dell'equazione di Shroedinger:

$$\begin{cases} \hat{P} \rightarrow \hat{P} - q\hat{A} \\ V(x) \rightarrow V(x) + q\phi \end{cases} \quad (2.2)$$

$$\hat{H} = \frac{(\hat{P} - q\hat{A})^2}{2m_e} + V(r) + q\phi = \frac{\hat{P}^2}{2m_e} + V(r) + \frac{q^2\hat{A}^2}{2m_e} - \frac{q}{2m} [\hat{P}\hat{A} - \hat{A}\hat{P}] + q\phi = \quad (2.3)$$

$$= \hat{H}_0 + \frac{q^2\hat{A}^2}{2m_e} - \frac{q}{2m_e} [\hat{P}, \hat{A}] + q\phi \quad (2.4)$$

Riscrivo meglio il commutatore tra $[P, A]$:

$$[P, A]f(x) = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) A[f(x)] + A - i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) f(x) = \quad (2.5)$$

$$= A \left(-i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right) - i\hbar \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right) f(x) + A \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x) = \quad (2.6)$$

$$= -i\hbar \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right) f(x) = -i\hbar \nabla \cdot A \quad (2.7)$$

quindi:

$$PA - AP = -i\hbar \nabla \cdot A \implies PA = AP - i\hbar \nabla \cdot A \quad (2.8)$$

Ho simmetria per Gauge di Coulomb, quindi:

$$\nabla \cdot A = 0 \quad [P, A] = 2P \cdot A \quad (2.9)$$

sostituisco nell'hamiltoniana:

$$H = H_0 - \frac{qP \cdot A}{m} \quad (2.10)$$

in cui ho che :

$$A(r, \omega) = \int d\omega \int d^3r e^{ik \cdot r} e^{-i\omega t} A(k, \omega) \quad (2.11)$$

Sono in approssimazione di dipolo quindi $\lambda \gg r$ implica che: $k \cdot r \ll 1$:

$$A(r, \omega) = \int d\omega e^{-i\omega t} A(k, \omega) \quad (2.12)$$

In cui sparisce la dipendenza spaziale del campo, quindi, riorganizzando le costanti posso scrivere:

$$A = A_0 e^{-i\omega t} \quad (2.13)$$

In questo modo è evidente il termine perturbativo dell'Hamiltoniana:

$$\hat{H}_{pert} = -\frac{q}{m}(\hat{p} \cdot \hat{A}) \quad (2.14)$$

Ora inserisco il contributo di \hat{H}_{pert} in modo perturbativo nell'espressione della regola d'oro di Fermi:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle i | \frac{q}{m} (\hat{P} \cdot \hat{A}) | f \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega_{if} - \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{q^2}{m^2} \left| A_0 \langle i | \hat{P} | f \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega_{if} - \hbar\omega) \quad (2.15)$$

Posso riscrivere l'operatore P nel seguente modo:

$$\hat{p} = i \frac{m}{\hbar} [H, r] \quad (2.16)$$

Questo lo posso notare dal fatto che:

$$[H, r] = \left[\frac{P^2}{2m}, r \right] = \frac{1}{2m} [P \cdot P, r] = \frac{P}{m} [P, r] = \frac{2P}{m} (-i\hbar) \quad (2.17)$$

Ora considero solo l'elemento di matrice della perturbazione. Le costanti le inserirò tutte alla fine.

$$\langle i | \hat{P} | f \rangle = i \frac{m}{\hbar} \langle i | H_o r - r H_o | f \rangle = i \frac{m}{\hbar} (\hbar\omega_{if}) \langle i | \hat{r} | f \rangle \quad (2.18)$$

Riprendendo l'espressione dell'energia perturbata e sostituisco:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{q^2}{m^2} \frac{m^2}{\hbar^2} (\hbar\omega_{if})^2 |A_0 \langle i | \hat{r} | f \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{if} - \hbar\omega) \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = E_0 \implies -i\omega A_0 e^{-i\omega t} = -i\omega \vec{A} = \vec{E} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} W_{if} &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{q^2}{m^2} \frac{m^2}{\hbar^2} \frac{1}{\omega^2} (\hbar\omega_{if})^2 |E_0 \langle i | \hat{r} | f \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{if} - \hbar\omega) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} q^2 |E_0 \langle i | \hat{r} | f \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{if} - \hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| E_0 \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega_{if} - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Dato che non possiamo dire nulla sulla polarizzazione dei vettori \hat{E} e \hat{d} , l'elemento di matrice va calcolato facendo una media su $\cos(\vartheta)$. Prima però, mettiamo in evidenza alcune costanti molto significative:

$$\left| E_0 \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 = |E_0|^2 \left| \frac{E_0}{|E_0|} \cdot \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 = |E_0|^2 \left| \tau \cdot \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 \quad (2.22)$$

Ma il modulo del campo elettrico al quadrato è proprio l'energia del mio campo quindi posso scrivere l'elemento di matrice in funzione all'energia del campo. Considerando $2\varepsilon_0 |E_0|^2 \delta(\hbar\omega_{if} - \hbar\omega) = \rho(\hbar\omega_{if})$ posso riprendere la forma perturbata dell'energia e scriverla in questo modo:

$$W_{if} = \frac{\pi}{\hbar\varepsilon_0} \rho(\hbar\omega_{if}) \left| \tau \cdot \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 \quad (2.23)$$

Ora bisogna svolgere la media sull'angolo solido:

$$\left| \tau \cdot \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \left| \tau \cdot \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 = \quad (2.24)$$

$$= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos^2 \vartheta \left| \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 = \quad (2.25)$$

$$= \frac{1}{2} \left[-\frac{\cos^3}{3} \right]_0^\pi \left| \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 = \frac{1}{3} \left| \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 \quad (2.26)$$

Concludendo l'elemento i coefficienti di assorbimento ed emissioni risultano quindi scritti nella seguente forma:

$$W_{if} = \frac{\pi}{3\hbar\epsilon_0} \rho(\hbar\omega_{if}) \left| \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 \quad (2.27)$$

2.1 Regole di Selezione

L'approssimazione di dipolo impone dei vincoli ben precisi sulle transizioni elettroniche. Un elettrone che si trova inizialmente in uno stato, se viene eccitato (o diseccitato) può compiere delle transizioni ben precise tra i vari livelli energetici dell'atomo. Questo lo verifichiamo prendendo massimizzando la probabilità di transizione che un'elettrone può avere. Definiamo la probabilità che un'elettrone ha di transire dallo stato $|i\rangle$ allo stato $|f\rangle$ nel seguente modo:

$$P_{i \rightarrow f} = \left| \langle i | \hat{d} | f \rangle \right|^2 \quad (2.28)$$

Gli stati che considero sono di tipo idrogenoide, quindi:

$$|n, l, m\rangle = R_{nl}(r) Y_{l,m}(\varphi, \vartheta) e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \quad (2.29)$$

Lo stato di partenza e di arrivo avranno quindi la stessa forma. Saranno diversi solo nei loro numeri quantici.

Consideriamo per iniziare un fotone polarizzato lungo l'asse z :

$$\left| \langle n_i, l_i, m_i | \hat{r} | n_f, l_f, m_f \rangle \right|^2 = \left| \langle n_i, l_i, m_i | r | \cdot \frac{\hat{r}}{|r|} | n_f, l_f, m_f \rangle \right|^2 = \quad (2.30)$$

$$= \int dr r^3 R_{n_i l_i}^* R_{n_f l_f} \int d\Omega Y_{l_i m_i} Y_{1m} Y_{l_f m_i} = \quad (2.31)$$

$$= \int dr r^3 R_{n_i l_i}^* R_{n_f l_f} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-im_i \varphi} e^{im \varphi} e^{im_f \varphi} \quad (2.32)$$

Non c'è dipendenza da ϑ perchè il fotone è polarizzato lungo z . La prima parte dell'integrale è sempre diversa da zero, la seconda parte dell'integrale è diversa da zero quando la somma degli esponenti di quell'esponenziale è $= 0$! Se la somma fosse diversa da zero avrei che:

$$e^{-i\varphi(m_i - m - m_f)} \quad (2.33)$$

è ciclica su 2π quindi integrando da 0 a 2π il risultato è nullo. Se l'esponente è zero, l'integrale assume il valore massimo cioè 2π . Per far sì che l'elettrone transisca, la probabilità deve essere massima, quindi l'esponente della funzione nella seconda parte dell'integrale deve essere zero!

Regola di Selezione:

$$m_f - m_i + m = 0 \implies m_i = m_f \implies \Delta m = 0 \quad (2.34)$$

Risolvendo il caso per polarizzazione generica otteniamo altre regole di selezione:

$$\Delta m = 0 \quad (2.35)$$

$$\Delta m = \pm 1 \quad \Delta l = \pm 1 \quad (2.36)$$

Capitolo 3

Interazione SPIN-ORBITA

3.1 Esperimento di Stern-Gherlach

Facendo passare un fascio di *atomi neutri* attraverso un campo magnetico disomogeneo, ci aspettiamo che questo si splitti in un numero dispari di spot. Pensiamo l'atomo come una spira percorsa da corrente (l'elettrone che si muove intorno al nucleo). In questo modo il mio atomo sarà dotato di un certo momento magnetico che posso scrivere come:

$$\vec{\mu} = \Sigma \vec{I} \cdot \hat{n} \quad (3.1)$$

Dove $\Sigma = \pi r^2$ l'area della spira, $\vec{I} = \frac{q\vec{v}}{2\pi r}$ la corrente generata dal moto dell'elettrone e \hat{n} la normale uscente dal piano della spira. Inserendo l'espressione della corrente ottengo:

$$\vec{\mu} = \frac{qvr\hat{n}}{2} = \frac{q}{2m} \vec{L} \quad (3.2)$$

La forza che agisce sull'atomo in presenza di campo magnetico disomogeneo (lungo l'asse z) è:

$$F_z = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \quad (3.3)$$

quindi dato che so che gli autovari di L sono quantizzati e sono $(2l+1)$ mi aspetto sempre un numero di deflessioni dispari ! Per esempio, nel caso in cui $l=0$ (è sperimentalmente possibile fare un fascio a $l=0$), mi aspetto una sola deflessione. Quello che ottengo sperimentalmente è che di spot ce ne sono due ! Questa anomalia la spiego pensando che L non è l'unico momento angolare, bensì entra in gioco un momento angolare intrinseco che definiamo *spin* e indichiamo con l'operatore \hat{S} . E' sempre un momento angolare quindi valgono su di esso tutte le proprietà di commutazione dei momenti angolari.

Il fatto che sia presente un ulteriore momento angolare intrinseco, suggerisce quindi, che sia presente anche un momento magnetico intrinseco. Accoppiando momento angolare orbitale e quello di spin, posso scrivere una forma per il mio momento magnetico totale che sarà del tipo:

$$\vec{\mu} = -\mu_B g_L \left(\frac{\hat{J}}{\hbar} \right) \quad (3.4)$$

in cui se $\hat{J} = \hat{S} \rightarrow g_L = 2$ se invece $\hat{J} = \hat{L} \rightarrow g_L = 1$

3.2 Hamiltoniana di Spin-Orbita

Tengo fermo l'elettrone e considero la perturbazione su di esso, del campo magnetico generato dalla corrente del nucleo che lo considero in movimento rispetto all'elettrone. La variazione di

energia data dall'interazione del campo magnetico B generato dalla corrente del nucleo è:

$$\Delta E_{magnetica} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.5)$$

in cui μ è la parte di momento magnetico dovuto allo spin, quindi:

$$\Delta E_{magnetica} = -(-2\mu_B \frac{\hat{S}}{\hbar} \cdot \vec{B}) \quad (3.6)$$

posso ricavare B usando la formula di Biot-Savart per la spira:

$$B = \frac{1}{c^2} (E \times v) = \frac{1}{c^2} \left(-\frac{\partial V(r)}{\partial r} \frac{\vec{r} \times \vec{v}}{|r|} \right) \quad (3.7)$$

il potenziale è quello Coulombiano:

$$V(r) = \frac{Z|q_e|}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.8)$$

derivando:

$$\frac{\partial V(r)}{\partial r} = \frac{Z|q|}{4\pi\epsilon_0 |r|^2} \cdot \frac{\vec{r}}{|r|} \quad (3.9)$$

Sostituisco nell'espressione dell'energia:

$$B = \frac{1}{c^2} \left(\frac{Ze^2 r \times v}{4\pi\epsilon_0 |r|^3} \right) = -\frac{Z|q_e|}{m_e c^2 |r|^3 4\pi\epsilon_0} \hat{L} \quad (3.10)$$

$$\Delta E = -\mu_s \cdot B = 2\mu_B \frac{\hat{S}}{\hbar} \frac{Z|q_e| \hat{L}}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 |r|^3} = \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2 |r|^3} \frac{\hat{S} \cdot \hat{L}}{\hbar^2} \quad (3.11)$$

Questo contributo all'energia è la parte di Spin-Orbita dell'hamiltoniana del mio sistema:

$$\hat{H}_{s-o} = \frac{Ze^2}{m_e^2 c^2 |r|^3} \frac{\hat{S} \cdot \hat{L}}{\hbar^2} \quad (3.12)$$

3.3 Correzione agli autovalori dell'energia

Effettuiamo la correzione agli autovalori dell'energia in modo perturbativo:

$$\langle \psi | H_{s-o} | \psi \rangle = \langle n, l, m, m_s | H_{s-o} | n' l' m' m'_s \rangle \quad (3.13)$$

H_{s-o} è diagonale nella base (n, l) ma non è diagonale nella base (m, m_s) quindi posso spezzare i due contributi:

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_{s-o} | \psi \rangle &= \langle n, l, m, m_s | H_{s-o} | n' l' m' m'_s \rangle = \langle n, l | \xi_{s-o} | n, l \rangle K_{m,l} \langle j, m_j | \frac{J^2 - L^2 - S^2}{\hbar^2} | j, m_j \rangle = \\ &= \delta_{n,n'} \delta_{l,l'} Z^4 \alpha^4 E_{Ha} \left(\frac{\mu}{m_e} \right)^3 \frac{1}{n^3 l(l+1)(2l+1)} \delta_{j,j'} \delta_{m_j,m'_j} \frac{J(J+1) - s(s+1) - l(l+1)}{2} \end{aligned}$$

3.4 Transizioni Iperfini

Anche il nucleo contribuisce con il suo momento angolare.¹ Definisco \hat{I} momento angolare del nucleo. Il momento magnetico associato sarà quindi:

$$\mu_I = g_i \frac{\hbar e}{2M_p} \frac{\hat{I}}{\hbar} \quad (3.14)$$

riscrivo μ_I usando le costanti note come μ_B :

$$\mu_I = g_i \mu_B \left(\frac{m_e}{M_p} \right) \frac{\hat{I}}{\hbar} \quad (3.15)$$

mettiamoci nella condizione di $L = 0$ che è l'unica per cui ha senso trattare il problema. Sotto questa condizione, J si riduce al semplice operatore S . L'interazione tra i due momenti angolari (I e S) può essere scritta come:²

$$V_{s-s} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{2}{3} \vec{\mu}_{tot} \cdot \vec{\mu}_I \nabla^2 \frac{1}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{2}{3} \vec{\mu}_s \cdot \vec{\mu}_I \nabla^2 \frac{1}{r} = \quad (3.16)$$

$$= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{2}{3} \left(\frac{\hbar |q_e|}{2m_e} \right)^2 g_i g_s \cdot \frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{\hbar^2} \nabla^2 \frac{1}{r} \quad (3.17)$$

Per trovare la correzione perturbativa agli autovalori dell'energia, dovrei mediare il potenziale di interazione *spin-spin* tra uno stato iniziale e finale del tipo $|n, l, J, m_j\rangle$. La parte di hamiltoniana contenente l'interazione S-S non è diagonale nella base (J, m_j) quindi accoppiamo l'interazione spin-orbita con quella di spin del nucleo con lo stesso identico procedimento che è stato usato per accoppiare il momento angolare orbitale e quello di spin dell'elettrone! Definiamo un operatore \hat{F} che identifica il momento angolare GLOBALE (orbitale dell'elettrone + spin dell'elettrone + spin del nucleo) in questo modo:

$$\hat{F} = \hat{J} + \hat{I} \quad (3.18)$$

ma dato che la trattazione viene fatta a $L=0$ posso riscrivere F come:

$$\hat{F} = \hat{L} + \hat{S} + \hat{I} = \hat{S} + \hat{I} \quad (3.19)$$

E' un momento angolare perchè somma di due momenti angolari, quindi vale il lemma di Shur per cui gli autovalori di \hat{F}^2 nella base globalmente accoppiata saranno:

$$\hat{F}^2 \psi = \hbar^2 f(f+1) \psi \quad (3.20)$$

riscrivo il prodotto scalare tra S ed I in modo da metterlo in funzione agli operatori F^2 , S^2 ed I^2 .

$$\hat{S} \cdot \hat{I} = \frac{\hat{F}^2 - \hat{S}^2 - \hat{I}^2}{2} \quad (3.21)$$

sostituisco tutto nella forma di V_{s-s} :

$$V_{s-s} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{2}{3} \left(\frac{\hbar |q_e|}{2m_e} \right)^2 g_i g_s \cdot \frac{\hat{F}^2 - \hat{S}^2 - \hat{I}^2}{2\hbar^2} \nabla^2 \frac{1}{r} \quad (3.22)$$

Sapendo che:

$$\langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle = \hbar^2 \frac{f(f+1) - s(s+1) - i(i+1)}{2} \quad (3.23)$$

¹Ma che cosa vuol dire ?

²Con la notazione V_{s-s} indico l'interazione spin-spin

Medio il potenziale e ottengo che:

$$\langle V_{s-s} \rangle = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{2}{3} \left(\frac{\hbar |q_e|}{2m_e} \right)^2 g_i g_s \hbar^2 \frac{f(f+1) - s(s+1) - i(i+1)}{2\hbar^2} \langle \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) \rangle \quad (3.24)$$

L'ultima parte del valor medio sul laplaciano di $\frac{1}{r}$, per $l=0$, equivale a dire:

$$\langle \nabla^2 \frac{1}{r} \rangle = |R_{n,l}(r=0)|^2 \quad (3.25)$$

Il valor medio del laplaciano è il modulo quadro della funzione radiale valutata in $r=0$ ³

Cosa interessante sulle transizioni iperfini

Prendiamo il ground state dell'idrogeno: è uno stato con i seguenti numeri quantici (nella base disaccoppiata): $I = \frac{1}{2}$, $L = 0$, $S = \frac{1}{2}$. Accoppiando la base abbiamo che il nuovo numero quantico F varierà tra $|j-i| \leq F \leq (j+i)$ quindi i possibili valori di F sono 0 e 1. Il ground state quindi si splitta in due stati, il primo (con energia maggiore) a $F=1$, il secondo (a energia inferiore) a $F=0$. Possiamo osservare sperimentalmente che la transizione dallo stato $F=1$ allo stato $F=0$ del ground state dell'idrogeno è una transizione possibile. Questo fa nascere una questione sulle regole di selezione. Stando all'approssimazione di dipolo elettrico, questa transizione sarebbe proibita perchè avviene tra due stati con $L=0$. Nonostante tutto la transizione avviene perchè il tipo di interazione fisica che interviene in questo caso ha una natura differente. Nel caso della regola di selezione $\Delta L \neq 0$ questa esce se il tipo di approssimazione fatta è di dipolo ELETTRICO. In questo caso però l'approssimazione fatta non è più quella di dipolo elettrico bensì di dipolo magnetico! Le regole di selezione in questo caso escono da un elemento di matrice del tipo: $\langle \mu \cdot B \rangle$ che è differente dall'elemento di matrice usato per le regole di dipolo elettrico che è del tipo: $\langle d \cdot E \rangle$

³Non riesco a spiegarmi bene questa parte. Forse ho una vaga idea ma non la scrivo perchè non ne sono minimamente certo.

Capitolo 4

Sistemi di due particelle

Partiamo dal modo in cui noi possiamo descrivere due particelle identiche (come per esempio due elettroni). E' consuetudine definire l'operatore di scambio e successivamente usare le sue proprietà per descrivere in modo opportuno due *particelle identiche*.

Sia \widehat{P}_{ij} l'operatore di scambio della particella i in quella j . Se i e j sono indistinguibili ho che:

$$\widehat{P}_{ij}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \text{ con } \lambda \pm 1 \quad (4.1)$$

$$= \pm|\psi\rangle \quad (4.2)$$

Definisco:

Bosoni \rightarrow quelle particelle descritte da uno stato con autovalore $+$;

Fermioni \rightarrow quelle particelle descritte da uno stato con autovalore $-$.

Dato che $[\widehat{H}, \widehat{P}_{ij}] = 0$ allora ho che autovettori di \widehat{P}_{ij} sono anche autovettori comuni ad \widehat{H} . La separazione Fermioni/Bosoni è stata fatta per particelle. In realtà quello usato è un abuso di terminologia. Non è solo la particella in sè ma sono tutte le componenti di uno stato (che può avere contributi Bosonici o Fermionici) ad definire la sua natura globalmente Bosonica o globalmente Fermionica. Per esempio, due atomi di idrogeno nello stesso stato iperfine, costituiscono globalmente un stato bosonico (o per essere ancora più maniaci nella terminologia, costituiscono uno stato che io posso considerare di comportamento Bosonico).

4.1 L'atomo di He

L'atomo di Elio è il tipico esempio di due elettroni che giacciono in stati molto vicini. Non posso più comportarmi come facevo con gli atomi alcalini, considerando gli elettroni di core e l'elettrone ottico in approssimazione di atomo idrogeoidale. In questo caso l'elio è costituito da due elettroni che orbitano sullo stesso livello, quindi interagiscono in modo sensibile. Osserviamo l'hamiltoniana del nostro sistema e osserviamo inizialmente che approssimazioni possiamo fare:

$$H_{He} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_1}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_2}^2 + V(r_1) + V(r_2) + V_{e-e}(r_{12}) \quad (4.3)$$

Si potrebbe definire un centro di massa e svolgere tutta la trattazione con il sistema di riferimento in μ ma dato che $M_n \sim 1836m_e$ penso il mio centro di massa (e quindi origine del mio sistema di riferimento) nel nucleo stesso dell'atomo. Il nucleo, rispetto a questa cordinata è ovviamente fisso ed immobile. Fissito il sistema di riferimento posso scrivere l'hamiltoniano in forma esplicita:

$$H_{He} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_1}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_2}^2 + \frac{2e^2}{|r_1|} + \frac{2e^2}{|r_2|} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \quad (4.4)$$

Ora inizio a studiare il problema in un'ottica molto semplificata. Per prima cosa considero i due elettroni totalmente indipendenti. In questo modo il termine:

$$V_{e-e} = \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} = \delta H = 0 \quad (4.5)$$

e posso scrivere una funzione d'onda dello stato fattorizzata.

$$\psi(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2) = \psi_{nlm}(r_1)\psi_{n'l'm'}(r_2) = R_{nl}(r_1)Y_{lm}(\theta, \varphi)R_{n'l'}(r_2)Y_{l'm'}(\theta, \varphi)\chi_1(\sigma_1)\chi_2(\sigma_2)$$

In questo modo l'energia del ground state sarebbe : $E_0 = E_{nl} + E_{n'l'} = -4E_{Ha} = -108,8eV$
Quindi l'energia di ionizzazione: $I = |E_{He}^+ - E_{He}| = 54,4eV$ che è un valore molto sbagliato rispetto al valore sperimentale di $I = 24,3eV$. Posso includere in modo perturbativo il contributo di δH che fin'ora non avevo considerato:

$$\Delta E^{(1)} = \langle \psi | \delta H | \psi \rangle = \langle \psi_{1S,1S} | \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} | \psi_{1S,1S} \rangle = \quad (4.6)$$

$$= \iint d^3r_1 d^3r_2 \psi_{1S}^*(r_1) \psi_{1S}^*(r_2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \psi_{1S}(r_1) \psi_{1S}(r_2) = \quad (4.7)$$

$$= e^2 \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho_{1S}(r_1) \rho_{1S}(r_2)}{|r_1 - r_2|} = I_{1S,1S} \quad (4.8)$$

Dove $\rho_{1S}(r) = \psi_{1S}^* \psi_{1S}$. In questo modo la correzione all'energia è $I_{1S,1S} = 34,4eV$. Quindi l'energia del ground state diventa:

$E_0 = (-108,8 + 34,4)eV = -74,4eV$. L'energia di ionizzazione diventa quindi:

$I = |-54,4eV + 34,4eV| = 20eV$. Questo valore è molto vicino al valore sperimentale di $24,3eV$. Questo però solo nel caso di stima sullo stato fondamentale. Infatti nella trattazione ho fatto tutti i conti pensando di avere i due elettroni nello stato $1S$. Per stati misti il conto perde di significato! Per stati più complessi devo prendere stati costruiti in modo tale da garantire l'anti-simmetria della funzione d'onda. La trattazione che verrà ora verterà sulla costruzione di autofunzioni di \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{S}_z e \hat{L}_z antisimmetriche.

Ricordando che uno stato si definisce *Fermionico* se:

$$\psi(w_1, w_2) = -\psi(w_2, w_1) \quad (4.9)$$

Potrò costruire sempre stati fattorizzati (gli elettroni sono sempre considerati indipendenti) che però dovrò simmetrizzare o antisimmetrizzare in funzione al fatto se ho a che fare con stati bosonici o fermionici. Consideriamo per semplicità: $|a\rangle = |n, l, m_l, m_s\rangle = \psi_a(w)$ dovrò antisimmetrizzarlo nel seguente modo:

$$|a_1, a_2\rangle^A = \psi_{a_1, a_2}(w_1, w_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{a_1}(w_1)\psi_{a_2}(w_2) - \psi_{a_1}(w_2)\psi_{a_2}(w_1)] \quad (4.10)$$

in generale uno stato antisimmetrico per N particelle è dato dal *Determinante di Slater*:

$$|a_1, \dots, a_N\rangle^A = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_P (-1)^{\{P\}} P(|a_1\rangle \otimes \dots \otimes |a_N\rangle) = \quad (4.11)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{a_1}(w_1) & \dots & \psi_{a_1}(w_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{a_N}(w_1) & \dots & \psi_{a_N}(w_N) \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Questo determinante è nullo se ci sono due stati con $a_i = a_j$. Attraverso il determinante di Slater posso quindi avere una formalizzazione del principio di esclusione di Pauli! Non possono esserci elettroni con gli stessi numeri quantici. Tutti gli stati devono essere diversi tra loro! Gli stati sono normalizzati quindi:

$$\int dw_1 dw_2 |\psi_{a_1 a_2}|^2 = 1 \quad (4.13)$$

Gli stati sono costruiti come fattorizzazioni di funzioni d'onda idrogenoidi, quindi mi aspetto che $\hat{L}_{Z_{tot}}$ si conservi (rimane intatta la simmetria sferica). Mi aspetto che si conservi anche $\hat{S}_{Z_{tot}}$ (perché?). Come visto la correzione dell'energia PER IL GROUND STATE (per ora vale solo per questo) è data dalla forma dell'integrale coulombiano:

$$\Delta E^{(1)} = \langle \phi_{1s,1s} | \delta H | \phi_{1s,1s} \rangle = \iint dr_1 dr_2 \frac{|\phi_{1s}(r_1)|^2 |\phi_{1s}(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} \quad (4.14)$$

CASO PIU' COMPLESSO:

Tutto quello detto fin'ora è sensato perché avevamo entrambi gli elettroni nello stato 1S. In questo modo la funzione d'onda fattorizzata era già di per sé antisimmetrica, di conseguenza per calcolare le correzioni agli autovalori dell'energia è bastato trattare perturbativamente δH con stati idrogenoidi fattorizzati.

Consideriamo ora gli elettroni in stati molto diversi tra loro:

$$\begin{aligned} \text{elettrone 1: } & |1, 0, 0, \pm \frac{1}{2}\rangle \\ \text{elettrone 2: } & |2, 0, 0, \pm \frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

in base allo spin possiamo avere 4 stati diversi !

$$\begin{aligned} (a_1, a_2) &= 1s \uparrow, 2s \uparrow = |t_1\rangle = |A\rangle \\ (a_1, a_2) &= 1s \downarrow, 2s \downarrow = |t_{-1}\rangle = |B\rangle \\ (a_1, a_2) &= 1s \uparrow, 2s \downarrow = |t_0\rangle = |C\rangle \\ (a_1, a_2) &= 1s \downarrow, 2s \uparrow = |s\rangle = |D\rangle \end{aligned}$$

Gli stati $|t_1\rangle$ e $|t_{-1}\rangle$ sono autovettori di S_{tot}^2 rispettivamente con valore di M_s pari a $M_s = 1_{|t_1\rangle}$ e $M_s = -1_{|t_{-1}\rangle}$. Gli stati $|t_0\rangle$ ed $|s\rangle$ non sono autostati di S_{tot}^2 quindi dovrò combinarli in modo lineare per far sì che lo siano.

$$|A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(r_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\phi_{2s}(r_2)\chi_{\uparrow}(\sigma_2) - \phi_{1s}(r_2)\chi_{\uparrow}(\sigma_2)\phi_{2s}(r_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_1)) = \quad (4.15)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) - \phi_{1s}(r_2)\phi_{2s}(r_1)) \cdot (\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\uparrow}(\sigma_2)) \quad (4.16)$$

Lo stato A ha parte radiale antisimmetrica e parte di spin simmetrica.

$$|B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) - \phi_{1s}(r_2)\phi_{2s}(r_1)) \cdot (\chi_{\downarrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2)) \quad (4.17)$$

Lo stato B, come lo stato A, ha parte radiale antisimmetrica e parte di spin simmetrica. Gli stati C e D non sono autostati di S_{tot}^2 ma le loro combinazioni lineari sì ! Infatti :

$$|C\rangle + |D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) - \phi_{1s}(r_2)\phi_{2s}(r_1)) \cdot (\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) + \chi_{\uparrow}(\sigma_2)\chi_{\downarrow}(\sigma_1)) \quad (4.18)$$

Lo stato C + D è antisimmetrico con parte di spin simmetrica e parte radiale antisimmetrica (come faccio a far vedere che sto schifo è autostato di S_{tot}^2 ????)

$$|C\rangle - |D\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{1s}(r_1)\phi_{2s}(r_2) + \phi_{1s}(r_2)\phi_{2s}(r_1)) \cdot (\chi_{\uparrow}(\sigma_1)\chi_{\downarrow}(\sigma_2) - \chi_{\uparrow}(\sigma_2)\chi_{\downarrow}(\sigma_1)) \quad (4.19)$$

Lo stato C - D è antisimmetrico con parte di spin antisimmetrica e parte radiale simmetrica!

La correzione perturbativa agli autovalori dell'energia non sarà più semplice come prima ma sarà più complessa:

$$\begin{aligned}
& \langle STATO_{s,t_0,\pm 1} | \delta H | STATO_{s,t_0,\pm 1} \rangle = \\
& = \iint d^3r_1 d^3r_2 [\phi_{a_1}^*(w_1)\phi_{a_2}^*(w_2) \pm \phi_{a_1}^*(w_2)\phi_{a_2}^*(w_1)] \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} [\phi_{a_1}(w_1)\phi_{a_2}(w_2) \pm \phi_{a_1}(w_2)\phi_{a_2}(w_1)] = \\
& = \frac{e^2}{2} \left[\iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\phi_{a_1}(w_1)|^2 |\phi_{a_2}(w_2)|^2}{|r_1 - r_2|} \pm \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{\phi_{a_1}(w_1)^* \phi_{a_2}(w_2)^* \phi_{a_1}(w_2) \phi_{a_2}(w_1)}{|r_1 - r_2|} \right]
\end{aligned} \tag{4.20}$$

La correzione agli autovalori dell'energia è quindi caratterizzata non solo dalla parte di integrale Coulombiano $I_{1s,1s}$ ma anche da un'ulteriore parte detta di scambio $K_{1s,1s}$. I segni + e - stanno ad indicare se sono stati di tripletto o singoletto.

Per uno stato di singoletto avrò che:

$$|s\rangle = I_{1s,1s} + K_{1s,1s} \tag{4.21}$$

per uno stato di tripletto:

$$|t_{0,\pm 1}\rangle = I_{1s,1s} - K_{1s,1s} \tag{4.22}$$

4.2 Regole di selezione per atomi con più elettroni

Elenco breve ...

PRIMA LEGGE DI HUND:

Lo stato con spin massimo è energeticamente favorito (compatibilmente con il principio di esclusione di Pauli).

SECONDA LEGGE DI HUND:

A parità di spin sono energeticamente favoriti gli stati con L massimo.

REGOLE DI TRANSIZIONE IN GENERALE:

Tutte le transizioni di livello le consideriamo nel seguente modo:

- Nel caso di atomo con più elettroni, consideriamo che solo un elettrone alla volta transisce con $\Delta l_i = \pm 1$ e $\Delta m_i = 0, \pm 1$;
- $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta M_L = 0, \pm 1$;
- $\Delta S = 0$, $\Delta M_s = 0$;
- Se accendo anche lo Spin-Orbita: $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta M_j = 0, \pm 1$ escluso il caso $J : 0 \rightarrow 0$ se $\Delta J = 0$;

4.3 Metodo di Hartree-Fock

Per stati fermionici so che posso scrivere lo stato usando funzioni d'onda determinanti del tipo della forma di Slater. Per ora, nel determinante di Slater abbiamo usato funzioni d'onda, di singola particella, fattorizzate e di tipo idrogenoide. E' naturale pensare che, per atomi a molti elettroni, l'approssimazione a funzione d'onda fattorizzata (e di tipo idrogenoide) sia troppo forte. Il metodo di Hartree-Fock (H-F) si prefigge appunto l'obiettivo di trovare le migliori funzioni d'onda di singola particella da usare all'interno del determinante di Slater. Queste funzioni non è detto che debbano essere fattorizzate ne tantomeno di tipo idrogenoide, possono essere delle generiche funzioni di $L^2(\mathbb{R}^3)$.

Per semplificare il problema possiamo già stilare la forma della nostra funzione di prova che verrà inserita nel determinante di Slater:

- Partiamo dalla funzione d'onda di singola particella nella forma idrogenoide:

$$|n, l, m, m_s\rangle = R_{nl}(|r|)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\chi_{m_s}(\sigma) \quad (4.23)$$

- Per atomi a molti elettroni, la struttura di simmetria sferica non si viene mai a rompere. In realtà la condizione in cui la simmetria c'è veramente è solamente nel caso in cui il numero quantico m assume tutti i valori da $-l$ a l . Questo perchè la quantità $\sum_{m=-l}^l |Y(\vartheta, \varphi)|^2$ è simmetrica solo se m assume tutti i valori da $-l$ a l . Fisicamente questo indica che se la shell più esterna dell'atomo è completa allora la sua simmetria sferica è garantita. Nonostante tutto, anche atomi con shell non completa, possono essere trattati in approssimazione di simmetria sferica.
- Dato che tutti gli atomi possono essere trattati in approssimazione di simmetria sferica, allora nella mia funzione d'onda di singola particella posso riciclare la parte angolare della funzione d'onda di singola particella idrogenoide. La parte radiale invece sarà la mia funzione generica su cui effettuerò la minimizzazione del funzionale di H-F. In conclusione, le funzioni d'onda di singola particella che prendo per costruire il determinante di Slater saranno del tipo:

$$\phi_{a_i}(w_i) = f(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\chi_{m_s}(\sigma) \quad (4.24)$$

Capito il tipo di funzione di prova che posso utilizzare per costruire il determinante di Slater, costruisco lo stato determinantale ψ^D in questo modo:

$$\psi^D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_{a_1}(w_1) & \dots & \phi_{a_1}(w_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{a_n}(w_1) & \dots & \phi_{a_n}(w_n) \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Effettuo la minimizzazione del funzionale di Hartree-Fock costruito con ψ determinantali:

$$\min_{\{\phi_{a_i}\}} \left\{ \frac{\langle \psi^D | H | \psi^D \rangle}{\langle \psi^D | \psi^D \rangle} \right\} = \frac{\partial}{\partial \phi_{a_i}} (\langle \psi^D | H | \psi^D \rangle - \lambda \langle \psi^D | \psi^D \rangle) = 0 \quad (4.26)$$

L'hamiltoniana per un sistema a N elettroni posso scriverla come:

$$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{|r_i|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (4.27)$$

Minimizzo con i vincoli

- $\langle \psi^D | \psi^D \rangle = 1$;
- $\int dx \phi_{a_i}^* \phi_{a_j} = \delta_{a_i, j}$

Ottengo:

$$\begin{aligned} \langle \psi^D | H | \psi^D \rangle &= \sum_i \int \phi_{a_i}^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{|r_i|} \right] \phi_{a_i}(r) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint d^3r d^3r' \phi_{a_i}^*(r) \phi_{a_j}^*(r') \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \phi_{a_i}(r) \phi_{a_j}(r') + \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint d^3r d^3r' \phi_{a_i}^*(r) \phi_{a_j}^*(r') \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \phi_{a_i}^*(r') \phi_{a_j}(r) \end{aligned} \quad (4.28)$$

Definisco:

- $\rho(r) = \sum_i |\phi_{a_i}(r_i)|^2$;
- $\tilde{\rho}(r, r') = \sum_i \phi_{a_i}^*(r_i) \phi_{a_i}(r'_i)$

Riscivo il $\langle \psi^D | H | \psi^D \rangle$ usando la notazione appena introdotta:

$$\begin{aligned} \langle \psi^D | H | \psi^D \rangle &= \sum_i \left(t_i - Ze^2 \int dr \rho(r) V_{coulomb.}(r) \right) + \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \\ &- \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\tilde{\rho}(r, r') \tilde{\rho}(r', r)}{|r-r'|} \end{aligned}$$

Ora minimizzo il funzionale. La derivata funzionale dei vari pezzi di $\langle \psi^D | H | \psi^D \rangle$ li scrivo qui sotto ora separatamente.

Parte del potenziale colombiano:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_{a_i}^*(r)} \left(\int dr' \rho(r') \left(-\frac{Ze^2}{|r'|} \right) \right) = -\frac{Ze^2}{|r|} \phi_{a_i}(r) \quad (4.29)$$

Parte di Hartree:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_{a_i}^*(r)} \left(\frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \right) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \phi_{a_i}(r) \quad (4.30)$$

Parte di Fock:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_{a_i}^*(r)} \left(\frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\tilde{\rho}(r, r') \tilde{\rho}(r', r)}{|r-r'|} \right) = \int dr' \frac{\tilde{\rho}(r, r')}{|r-r'|} \phi_{a_i}(r') \quad (4.31)$$

Ora che ho le derivate funzionali posso trovare l'espressione finale del mio funzionale andando semplicemente a sostituire nella formula della minimizzazione con vincolo:

$$\frac{\partial}{\partial \phi_{a_i}^*} \left(\langle \psi^D | H | \psi^D \rangle - \sum_{j,k} \lambda \left[\int \phi_{a_j}^* \phi_{a_k} - \delta_{j,k} \right] \right) = 0 \quad (4.32)$$

sostituisco:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \phi_{a_i}(r) - \frac{Ze^2}{|r_i|} \phi_{a_i}(r) + \frac{e^2}{2} \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \phi_{a_i}(r) - \frac{e^2}{2} \int dr' \frac{\tilde{\rho}(r, r')}{|r-r'|} \phi_{a_i}(r') - \sum_j \lambda_{i,j} \phi_{a_j}(r) = 0$$

Raggiungo la formula di Hartree per singola per uno stato:

$$H_{effettiva}^{H-F} \phi_{a_i}(r) = \sum_j \lambda_{i,j} \phi_{a_j}(r) = \epsilon_i \phi_{a_i} \quad (4.33)$$

Dove ϵ_i è l'energia dello stato di singola particella.

Per il teorema di koopman, nonostante ϵ_i sia una buona approssimazione dell'energia dello stato a singola particella, vale:

$$E_{tot} \neq \sum_i \epsilon_i \quad (4.34)$$

quindi nonostante ϵ_i sia una buona approssimazione dell'energia della singola particella, la somma dei vari ϵ_i non dice nulla sull'energia totale del sistema.

Capitolo 5

Molecole

5.1 Separazione Adiabatica - Approssimazione di B-O

Dato che $m_e \ll M_P$ è sensato trattare il problema del moto dei nuclei e quello del moto degli elettroni in modo separato. Prima risolvo il problema detto *elettronico* a ioni fissi. Questo lo posso fare perchè nell'approssimazione adiabatica penso che i livelli elettronici non siano influenzati dal nucleo in quanto $V_{e-e} \gg V_{n-n}$.

L'hamiltoniana del sistema è:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_N + \hat{T}_e - \hat{V}_{N-e}(r, R) + \hat{V}_{N-N}(R) + \hat{V}_{e-e}(r) \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{R_{\alpha}}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_{r_i}^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}\end{aligned}\quad (5.1)$$

Se fosse tutto indipendente potrei scrivere il mio stato in questo modo:

$$\psi(r, R) = \sum_i c_i \varphi_{el\{R\}}(r) \phi_N(R) \quad (5.2)$$

Ora sostituisco tutto all'interno dell'hamiltoniana:

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (5.3)$$

Osserviamo in dettaglio la parte cinetica¹:

$$T_{e_i} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 (\phi_N \psi_{el}) = -\phi_N \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \psi_{el} \right) \quad \text{E' idrogenoide} \quad (5.4)$$

$$T_{N_i} = -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 (\psi_{el} \phi_N) = -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} (\phi_N \nabla_{R_{\alpha}}^2 \psi_{el} + 2(\nabla \psi_{el})(\nabla \phi_N) + \psi_{el} \nabla^2 \phi_N) \quad (5.5)$$

Secondo quanto detto in precedenza, le ψ_{el} dipendono da R_{α} solo in modo parametrico, quindi posso annullare i termini così detti *non adiabatici*:

- $\phi_N \nabla_{R_{\alpha}}^2 \psi_{el} = 0$
- $2(\nabla \psi_{el})(\nabla \phi_N) = 0$

in questo modo:

$$T_{N_i} = -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} (\psi_{el} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \phi_N) \quad (5.6)$$

¹Ricordando che $(fg)'' = f''g + 2f'g' + fg''$

L'hamiltoniana di partenza, utilizzando l'approssimazione di Born-Oppenheimer, si è ridotta a:

$$-\psi_{el} \left(\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \right) \phi_N + \phi_N [T_e - V_{n-e} + V_{e-e} + V_{N-N}] \psi_{el} = E \psi_{el} \phi_N \quad (5.7)$$

Problema ELETTRONICO

$$[T_e - V_{e-n} + V_{e-e}] \psi_{el}^{a_i} = E_{el} \psi_{el}^{a_i} \quad (5.8)$$

Problema NUCLEARE

$$-\psi_{el} \left(\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \right) \phi_N + \phi_N [E_{el} + V_{N-N}] \psi_{el} = E \psi_{el} \phi_N \quad (5.9)$$

moltiplico tutto per ψ_{el}^*

$$-\left(\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 \right) \phi_N + \phi_N [E_{el} + V_{N-N}] = E \phi_N \quad (5.10)$$

Che posso scrivere come:

$$[T_N + V_{adiabatico}(R)] \phi_N = E_{tot} \phi_N \quad (5.11)$$

Dove:

$$V_{adiabatico}(R) = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + E_{el}^{a_i} \quad (5.12)$$

5.2 Dimero Semplice - Simmetria Cilindrica

In breve:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R} \quad (5.13)$$

Tipica molecole di H^+ . Trovo una soluzione generale utilizzando $H-F$. Mi concentro sul problema elettronico:

$$H \phi_{el}^{\{R\}} = E_{el}^{\{R\}} \phi_{el} \quad (5.14)$$

La funzione d'onda del sistema, come per esempio per due atomi (nelle posizioni r_a e r_b), posso scriverla come due parti idrogenoidi;

$$\phi_{el} = c_1 \phi_{n,l}(r - R_A) + c_2 \phi_{n',l'}(r - R_B) \quad (5.15)$$

Applico il metodo variazionale:

$$\frac{\delta}{\delta c_i} \left\{ \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \right\} = 0 \quad (5.16)$$

$$\frac{\partial}{\partial c_k} \langle \phi | H | \phi \rangle - E \frac{\partial}{\partial c_k} \langle \phi | \phi \rangle = 0 \quad (5.17)$$

Calcolo le varie parti da minimizzare:

$$H^{AA} = \langle \phi^A | H | \phi^A \rangle = -\frac{E_{Ha}}{2} + J(R) \quad (5.18)$$

$$H^{AB} = \langle \phi^A | H | \phi^B \rangle = S \left(-\frac{E_{Ha}}{2} \right) + K(R) \quad (5.19)$$

Minimizzo:

$$c_1^* H_{AA} + c_2^* H_{BA} - E(c_1^* + S \cdot c_2^*) = 0 \quad (5.20)$$

$$c_2^* H_{BB} + c_1^* H_{AB} - E(c_2^* + S \cdot c_1^*) = 0 \quad (5.21)$$

ottengo:

$$E_+(R) = -\frac{E_{Ha}}{2} + \left(\frac{J + K}{1 + S} \right) \quad (5.22)$$

$$E_-(R) = -\frac{E_{Ha}}{2} + \left(\frac{J - K}{1 - S} \right) \quad (5.23)$$

La funzione d'onda legante relativa all'autovalore con + è:

$$\psi^+(R) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\phi^A + \phi^B) \quad (5.24)$$

La funzione d'onda anti-legante relativa all'autovalore - è:

$$\psi^-(R) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\phi^A + \phi^B) \quad (5.25)$$

5.3 Sviluppo del Potenziale Adiabatico

Alcune caratteristiche spettroscopiche dei gas di molecole riguardano la presenza, nel loro spettro (sia di assorbimento che di emissione) di particolari righe che sono attribuibili ai livelli energetici *rotazionali* e *vibrazionali* che la molecola possiede. Nel primo caso, le osservazioni spettroscopiche sono compatibili con il fatto di considerare la molecola come un **rotatore rigido** libero di muoversi nello spazio. Nel secondo caso si vedrà che le osservazioni spettroscopiche sono compatibili anche con un'approssimazione armonica del potenziale adiabatico intorno al raggio di equilibrio R_0 . Il modo in cui si inseriscono questi due contributi nell'equazione di Shroedinger è molto semplice infatti già sappiamo che il sistema di una molecola è descrivibile secondo approssimazione adiabatica dell'Hamiltoniana generale, quindi non dobbiamo far altro che riprendere l'hamiltoniana scritta per il problema a ioni fissi (5.10) e analizzarla nel dettaglio.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{L^2}{2\rho^2\mu} + V_{ad}(\rho) \right] \phi_N = E \phi_N \quad (5.26)$$

Trascuriamo, temporaneamente, il potenziale adiabatico e concentriamoci sul termine:

$$\frac{L^2}{2\rho_{eq}^2\mu} \phi = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\rho^2\mu} \phi \quad (5.27)$$

Le autofunzioni saranno armoniche sferiche più una parte radiale del tipo: $\phi(\rho, \vartheta, \varphi) = u(\rho)Y(\vartheta, \varphi)$. In questo modo io sto considerando gli atomi della molecola fissi nelle loro posizioni di equilibrio

(date da ρ_{eq}). In questa approssimazione il termine $\rho^2\mu$ risulta essere il momento di inerzia I della mia molecola. Posso quindi scrivere l'energia rotazionale della molecola come:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu\rho_{eq}^2} \quad (5.28)$$

La variazione di energia rotazionale tra due stati $l = l$ ed $l = l'$ è:

$$\Delta E_{rot} = \frac{\hbar^2(\Delta l^2 + \Delta l)}{2I} \rightarrow \text{Approssimazione di dipolo} \rightarrow \Delta E_{rot} = \frac{2\hbar^2 l}{2I} = \frac{\hbar^2}{I} l \quad (5.29)$$

L'approssimazione di dipolo impone che le transizioni siano tra livelli adiacenti, in particolar modo: $\Delta l = 0, \pm 1$. In generale queste variazioni energetiche sono nell'ordine del $[meV]$

Approssimazione Armonica

Ora riconsideriamo il potenziale adiabatico in funzione di ρ . Sviluppiamo in un intorno di ρ_{eq} fino al secondo ordine, in questo modo otteniamo un'**approssimazione armonica** del sistema:

$$V(\rho) = V(\rho_{eq}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V(\rho)}{\partial \rho^2} \right|_{\rho=\rho_{eq}} (\rho - \rho_{eq})^2 \quad (5.30)$$

L'hamiltoniana che ne esce è quindi quella di un semplice oscillatore armonico:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dQ^2} + \frac{1}{2} K Q^2 \right] u = E u \quad (5.31)$$

Gli autovalori sono semplicemnte : $E = \hbar\omega_0 (v + \frac{1}{2})$ mentre le autofunzioni sono semplicemente i polinomi di Hermite. La variazione di energia vibrazionale tra due stati adiacenti (approssimazione di dipolo elettrico) questa volta non dipende più da nessun numero quantico bensì è una costante:

$$\Delta E_{vib} = \hbar\omega_0 \quad (5.32)$$

questo vuol dire che il contributo spettroscopico dei livelli vibrazionali è solo attraverso una riga (il ΔE tra i valì livelli è uguale).

5.4 Statistica di Fermi Sugli Stati Roto-Vibrazionali All'e-quilibrio

Le ampiezze delle righe Rotazionali (relative ad una transazione Vibrazionale²) non sono tutte uguali. L'ampiezza delle righe è in funzione alla densità di occupazione di quello stato ad una determinata temperatura. Ovviamente più lo stato è popolato, più saranno i contributi a quella determinata riga dello spettro che caratterizza lo stato che risulterà essere più intensa. Per sistemi caratterizzati da **alte temperature** , **bassa densità** e se presenta un numero di stati accessibili sufficientemente grande, allora posso pensare il mio gas praticamente di comportamento fermionico. La funzione di partizione per il sitema allora sarà del tipo:

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} e^{-\beta \sum_i \epsilon_{\alpha_i}} = \frac{(Z_1)^N}{N!} \quad (5.33)$$

²Il motivo fisico delle transazioni vibrazionali è legato alla transizione verso uno stato eccitato della molecola. All'equilibrio nel suo ground state, il potenziale adiabatico $V(r)$ ha un minimo in $r = R_0$. Nel momento in cui avviene il salto di un elettrone verso uno stato eccitato, il potenziale adiabatico cambia in quanto è dato dal contributo dell'iterazione N-N ma anche dell'autovalore del problema elettronico E_{el} . Una ridistribuzione dei livelli elettronici, incide sull'autovalore elettronico che quindi fa variare in modo sensibile il potenziale adiabatico. Il punto $r = R_0$ non sarà più il punto di equilibrio della molecola che quindi inizierà a fare piccole oscillazioni armoniche

Calcolare (in modo numerico) questa funzione di partizione è in generale abbastanza semplice perchè basta conoscere lo spettro di autovalori dell'hamiltoniana del sistema. Dal punto di vista analitico è più complesso perchè la funzione di partizione è calcolabile solo se la forma degli autovalori ci permette di ottenere una serie che sappiamo sommare. Questo è il caso della funzione di partizione vibrazionale e rotazionale in cui lo spettro di autovalori dell'hamiltoniana ci fa arrivare a delle serie geometriche che sono semplici da sommare.

Contributo Traslazionale

Cosideriamo inizialmente un box di dimensioni $LxLxL$:

$$\epsilon_{traslazione} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5.34)$$

Faccio tendere il lato del box a infinito $L \rightarrow \infty$, in questo modo gli stati di addensano. La funzione di partizione non sarà data più da una sommatoria sugli stati ma da un'integrale! (roba porchissima!!!)

$$Z_{1-tra} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right] = \iiint_{\tau} dn_x dn_y dn_z \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right]$$

Questa è una produttoria di tre integrali gaussiani:

$$Z_{1-tra} = \int dn_x \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2mL^2} n_x^2 \right] \cdot \int dn_y (\dots) \cdot \int dn_z (\dots) = \left(\frac{L}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2\pi\beta}} \right)^3 = \frac{L^3}{\Lambda^3} \quad (5.35)$$

Sostituisco nella (5.20) e ottengo:

$$Z = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} (Z_{1-int})^N \quad (5.36)$$

Il contributo all'energia interna della componente traslazionale è quindi:

$$U_{tra} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{tr} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (5.37)$$

Contributo Vibrazionale

Per quanto riguarda i gradi di libertà interni delle molecole, le varie funzioni di partizioni sono facili da calcolare anche in modo analitico perchè gli autovalori delle Hamiltoniane rotazionali e vibrazionali sono particolarmente buoni infatti per il caso vibrazionale abbiamo:

$$Z_{1-vib} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left[-\beta \hbar \omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] = \exp \left[-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right] \sum_{v=0}^{\infty} \exp [-\beta \hbar \omega_0 v] \quad (5.38)$$

La seconda parte è una semplice serie geometrica:

$$Z_{1-vib} = \exp \left[-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right] \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}} = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right)} \quad (5.39)$$

Per capire se sono in regime di alta o bassa temperatura posso definire un indice di temperatura che chiamo:

$$\theta_{vib} = \frac{\hbar \omega_0}{k_B} \quad (5.40)$$

Il contributo vibrazionale all'energia interna è:

$$U_{1-vib} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_{1-vib}) = -2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \frac{-2 \cosh \frac{\beta \hbar \omega_0}{2}}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} = \frac{\hbar \omega_0}{2} \tanh^{-1} \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \quad (5.41)$$

Contributo Rotazionale

I livelli rotazionali non sono equidistanti come quelli vibrazionali, questo mi suggerisce già il fatto che la funzione di partizione sarà una serie difficile da sommare a meno di utilizzare delle approssimazioni. La funzione di partizione per il caso rotazionale è:

$$(Z_1)_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)} \quad (5.42)$$

posso definire un indice di temperatura in misure di k_B :

$$\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad (5.43)$$

In questo modo la funzione di partizione posso riscriverla come:

$$Z_{1-rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_{rot}}{T} l(l+1)} \quad (5.44)$$

questa serie in funzione al rapporto $\frac{\theta_{rot}}{T}$ si può approssimare in due differenti modi.

CASO PER ALTE TEMPERATURE ($\theta_{rot} \ll T$): in questo caso l'esponente è molto piccolo quindi, posso approssimare la serie con un integrale:

$$Z_{1-rot} = \int_0^{\infty} (2l+1) \exp \left[-\frac{\theta_{rot}}{T} (l^2 + l) \right] dl = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{rot}}{T} \cdot y} dy = \frac{T}{\theta_{rot}} \quad (5.45)$$

Il contributo rotazionale all'energia interna è:

$$U_{rot} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_{1-rot}) = k_B T \quad (5.46)$$

CASO PER BASSE TEMPERATURE ($\theta_{rot} \gg T$): in questo caso la serie viene troncata ai primi due termini.

5.4.1 Variabili Termodinamiche

Conoscendo le funzioni di partizione dei livelli rotazionali e vibrazionali è possibile determinare tutte le variabili termodinamiche come calore specifico, energia interna ed energia libera. Per il caso rotazionale la questione è molto semplice infatti:

CASO ROTAZIONALE :

$$C_v^{molecola} = \frac{\partial}{\partial T} U_1 = k_B \quad (5.47)$$

CASO VIBRAZIONALE:

$$C_v^{molecola} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\hbar \omega_0}{2} \tanh^{-1} \frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right) = k_B \left[\frac{\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}}{\sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega_0}{2} \right)} \right]^2 \quad (5.48)$$

conclusioni spettroscopiche

Quindi, dal punto di vista spettroscopico, le bande più intense saranno quelle più popolate. Ora possiamo mettere in legame la temperatura a cui si trova il nostro gas, al livello rotazionale

maggiormente popolato³.

$$P_l = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{Z} = \frac{(2l+1)e^{-\frac{\theta_{rot}}{T}l(l+1)}}{\sum_{l'}(2l'+1)e^{-\frac{\theta_{rot}}{T}l'(l'+1)}} \quad (5.49)$$

differenzio:

$$\frac{dP_l}{dl} = 0 \quad (5.50)$$

la condizione che ne esce è :

$$(2l+1)^2 \frac{\theta_{rot}}{T} = 2 \quad (5.51)$$

quindi lo stato maggiormente popolato è quello con:

$$l_{max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2T}{\theta_{rot}}} - 1 \right) \quad (5.52)$$

³rotazionale perchè sono i livelli rotazionali ad avere degenerazione (cioè quella accidentale su l)

Capitolo 6

Sistemi a due livelli

I sistemi roto-vibrazionali sono sistemi con infiniti livelli, si parte da $l = 0$ e $v = 0$ e i valori accessibili sono tutti i valori interi positivi. Molto interessanti dal punto di vista fisico sono i sistemi con livelli finiti. Per esempio lo splitting dovuto allo spin-orbita di un certo sistema sottoposto ad un campo magnetico e' un tipico sistema a livelli FINITI. Per semplicità iniziamo a studiare il caso a 2 livelli. Primo livello a $E = +\varepsilon/2$ secondo livello a $E = -\varepsilon/2$. Esempio effetto Zeeman in cui ho $2j + 1$ livelli, ma è cmq sempre a livelli finiti.

$$Z_1 = \sum_{m=-j}^j e^{-\beta\varepsilon(M_j)} \quad (6.1)$$

in cui ho che :

$$\varepsilon(m_j) = \mu_B g_j m_j B_z \quad (6.2)$$

Definisco:

$$\theta_B = \frac{\varepsilon(B)}{k_B} = \frac{\mu_B B_z g_j}{k_B} \quad (6.3)$$

quindi:

$$Z_1 = \sum_{m_j=-j}^j e^{-\beta\varepsilon(m_j)} = \sum_{m_j=-j}^j e^{-\frac{\theta_B}{T} m_j} \quad (6.4)$$

La magnetizzazione media statistica la posso definire come:

$$[\mu_z] = \frac{\sum_{m_j=-j}^j -g_j m_j \mu_B e^{-\beta\mu_B g_j m_j B_z}}{Z} \quad (6.5)$$

Se $j = \frac{1}{2}$, $g_j = 2$, $m_j = \pm\frac{1}{2}$ allora ho che : $\varepsilon = \pm\mu_B B_z$. La funzione di partizione risulta quindi relativamente semplice:

$$Z = 2 \cosh\left(\frac{\theta_B}{2T}\right) \quad (6.6)$$

così come risulta semplice calcolarsi la magnetizzazione media statistica:

$$[\mu_z] = \frac{g_j \mu_B}{2} \tanh\left(\frac{\theta_B}{2T}\right) \quad (6.7)$$

Il dato statistico interessante e' la magnitudine media per unità di volume che possiamo quindi vedere in questo modo:

$$[M] = \frac{N}{V} [\mu_z] = \frac{N}{V} \frac{g_j \mu_B}{2} \tanh\left(\frac{\mu_B B_z g_j}{2k_B T}\right) \quad (6.8)$$

Per T grandi o per B_z piccoli la tangente assume valori piccoli, quindi posso svilupparla al prim'ordine:

$$[M] = \frac{N}{V} \frac{g_j \mu_B}{2} \frac{\mu_B B_z g_j}{2 k_B T} = \chi_B \cdot B_z \quad (6.9)$$

Dove χ_B e' la susciettivita' magnetica di Curie-Weiss ed e' definita come:

$$\chi_B = \frac{N}{V} \left(\frac{g_j \mu_B}{2} \right)^2 \frac{1}{k_B T} \quad (6.10)$$

Da notare come sia proporzionale a $\frac{1}{T}$

Capitolo 7

Gas Degeneri

7.1 Funzione di Partizione Gran Canonica

La funzione di partizione per un determinato sistema si è visto che può essere particolarmente semplice calcolarla in particolari condizioni. Per esempio, nell'approssimazione di T alta (quindi $\theta \ll T$) e bassa densità, il comportamento dei gas ideali può essere considerato sempre di tipo fermionico. Per un T generico questo non è vero. La funzione di partizione per un ensamble canonico (quindi con vincolo $\sum N_\alpha = N$) è:

$$Z = \sum_{n_\alpha} e^{-\beta \sum_\alpha n_\alpha \epsilon_\alpha} \quad (7.1)$$

Che posso riscrivere come:

$$Z = \sum_{\sum_\alpha n_\alpha = N} \Pi_\alpha e^{-\beta n_\alpha \epsilon_\alpha} \quad (7.2)$$

Questa somma è molto complessa da calcolare perchè bisogna pesare ogni termine in funzione al numero di occupazione n_α . Per trovare una scrittura più malleabile su cui poter fare dei conti e quindi derivare nuovamente tutte le proprietà termodinamiche del sistema, considero l'ensamble in esame in grado di scambiare particelle con la **riserva**¹. Il numero delle particelle non rimane più fisso, quindi sono costretto a calcolarmi una media statistica del numero di particelle. Il primo passo è ridefinire una nuova funzione di partizione che chiameremo *Funzione di Partizione Gran Canonica*.

$$Q = \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{m(N)} e^{-\beta[E_m N - \mu N]} = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \quad (7.3)$$

Calcolo il valor medio statistico di $[N]$:

$$[N] = \frac{\sum_N \sum_{m(N)} N \exp[-\beta(E_{m,n} - \mu N)]}{Q} = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln(Q) \quad (7.4)$$

Scrivo tutte le variabili termodinamiche del sistema in funzione al $\ln(Q)$:

$$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln(Q) = -PV \quad (7.5)$$

$$F = \Omega + \mu \cdot [N] \quad (7.6)$$

$$U = \Omega + TS + \mu \cdot [N] = F + TS \quad (7.7)$$

$$(7.8)$$

¹Dal punto di vista concreto possiamo pensare la riserva come il resto dell'universo esterno all'ensamble in studio, con cui io posso scambiare tutte le particelle che voglio.

Dove:

$$\mu \cdot [N] = G = F - \Omega \text{ Potenziale Termodinamico di Gibbs} \quad (7.9)$$

Per sistemi ideali posso scrivere Q. Elimino il vincolo $\sum n_\alpha = N$ quindi ho un valor medio di N:

$$[N] = \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln(Q) = (\pm 1) \sum_{\alpha} \frac{\pm e^{-\beta\epsilon_\alpha} e^{\beta\mu}}{1 \pm e^{\beta(\mu-\epsilon_\alpha)}} = \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{e^{\beta\epsilon_\alpha} e^{-\beta\mu}} \right) = \sum_{\alpha} [n_\alpha] \quad (7.10)$$

Fare il caso per due stati \rightarrow penso sia interessante vedere come si presenta (se si presenta) l'anomalia di shottky.... vabhe...

Distribuzione di Bose-Einstein

$$[n_\alpha] = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} - 1} \quad 0 \ll [n_\alpha] \ll \infty \quad (7.11)$$

Distribuzione di Fermi-Dirac

$$[n_\alpha] = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\alpha - \mu)} + 1} \quad 0 \ll [n_\alpha] \ll 1 \quad (7.12)$$

7.1.1 Densità degli stati

Considero un box di lato L. Faccio tendere $L \rightarrow \infty$ le sommatorie diventano integrali:

$$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp \left[-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right] = \int dn_x dn_y dn_z \dots = \int d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) \quad (7.13)$$

Il punto è calcolare $g(\varepsilon)$ che rappresenta il numero di stati con energia compresa tra $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ E' quindi definita come:

$$g(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} \quad (7.14)$$

Calcolo $[N]$:

$$N = g_s \int_{sfera} dn_x dn_y dn_z = \int_{k \leq |k_F|} g_s \frac{V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = g_s \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi |K_F|^3 \quad (7.15)$$

K_F è il momento di fermi. La relazione tra il momento di fermi e l'energia è banalmente (particella libera):

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} K_F^2 \quad (7.16)$$

Ora posso calcolare $g(\varepsilon)$:

$$g(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = g_s \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \sqrt{\varepsilon} = \frac{\sqrt{2} m^{\frac{3}{2}} V}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} \quad (7.17)$$

Il numero totale di particelle all'interno della sfera di fermi, a $T=0$, posso anche scriverla in questo modo:

$$N = \int_0^{+\infty} n_F(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = g_s \frac{m^{\frac{3}{2}} V}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = g_s \frac{m^{\frac{3}{2}} V}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}} \frac{2}{3} (\varepsilon_F)^{\frac{3}{2}} \quad (7.18)$$

Quindi posso definire l'energia di fermi per un gas di fermioni a $T=0$:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7.19)$$

Dove $\frac{N}{V}$ e' la densita' di elettroni per unita' di volume. Un esempio pratico:

Sia dato un volumetto di Na metallico alla densita' di $\rho = 950 \frac{kg}{m^3}$. La massa atomica del sodio metallico e' $A = 23$. Sapendo che le bande di conduzione sono popolate da un solo elettrone, calcolare $\frac{N}{V}$.

Dalla densita' del volumetto possiamo determinare l'elemento di volume molare. L'elemento di volume molare moltiplicato per il numero di elettroni in banda di conduzione ci dara' come risultato la densita' di fermioni (in questo caso elettroni) in banda.

$$\frac{N}{V} = \frac{950[kg/m^3] N_A[mol^{-1}]}{23[g/mol] \cdot 10^{-3}[kg/g]} \cdot n^o e^- = 2,48 \cdot 10^{22} \frac{e^-}{m^3} \quad (7.20)$$

Suscettivita' magnetica di Pauli

Stiamo considerando sempre un gas di Fermi a $T = 0$ calcoliamo la suscettivita' magnetica del gas in presenza di un campo magnetico B_z . Confrontiamo poi i risultati con la suscettivita' magnetica ottenuta per il caso non degenero di Curie-Weiss.

Sappiamo che il momento magnetico di singola particella e' dato da:

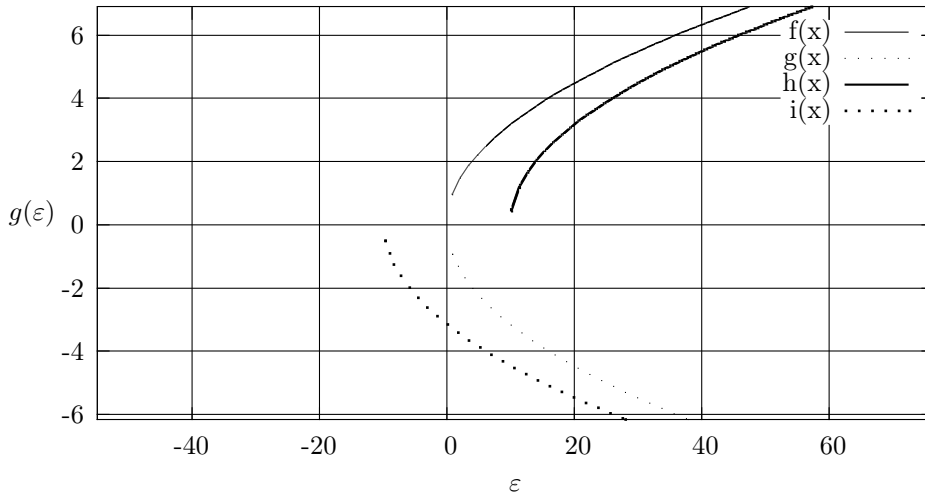
$$\mu_z = -\mu_B g_j m_j \quad (7.21)$$

Consideriamo un caso in cui si ha $g_j = 2$ e $m_j = \pm \frac{1}{2}$. In queste condizioni abbiamo che i due valori accessibili del momento magnetico sono $\mu_z = \pm \mu_B$. Consideriamo ora con $[N^+]$ il numero medio statistico delle particelle con $m_j = \frac{1}{2}$ mentre con $[N^-]$ indichiamo il numero medio statistico delle particelle con $m_j = -\frac{1}{2}$. Abbiamo che $[N] = [N^+] + [N^-]$. La magnetizzazione media totale sara' data da:

$$M = ([N^+] - [N^-]) \mu_B \quad (7.22)$$

Stiamo considerando un gas di elettroni tri-dimensionale quindi $g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$ Nel momento in cui aggiungo un campo magnetico $g(\varepsilon)$ si splitta una componente avra un ΔE positivo (pari a $\mu_B B_z$) la parte di $g^-(\varepsilon)$ sara' traslata di un $-\Delta E$ sull'asse delle x:

Degenerazione Degli Stati, in presenza di un campo magnetico



Considero il ΔE piccolo (per esempio un tipico effetto Zeeman) quindi posso sviluppare $g(\varepsilon)$ intorno all'origine:

$$g^+(\varepsilon) = \frac{1}{2}(\varepsilon - \mu_B B) \sim \frac{1}{2} \left[g(\varepsilon) - \mu_B B \frac{\partial}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon) \right] \quad (7.23)$$

$$g^-(\varepsilon) = \frac{1}{2}(\varepsilon + \mu_B B) \sim \frac{1}{2} \left[g(\varepsilon) + \mu_B B \frac{\partial}{\partial \varepsilon} g(\varepsilon) \right] \quad (7.24)$$

$$[M] = [N^+] - [N^-] \quad (7.25)$$

so che :

$$[N] = \int g(\varepsilon) n_F(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7.26)$$

quindi:

$$\begin{aligned} [M] &= \int [g^+(\varepsilon) n_F(\varepsilon) - g^-(\varepsilon) n_F(\varepsilon)] d\varepsilon = \mu_B \left(\mu_B B \int_0^\infty \frac{\partial g(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} n_F(\varepsilon) d\varepsilon \right) = \\ &= \mu_B^2 B_z \int_0^1 d\varepsilon g(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \mu) = \\ &= \mu_B^2 B_z g(\varepsilon_F) \end{aligned} \quad (7.27)$$

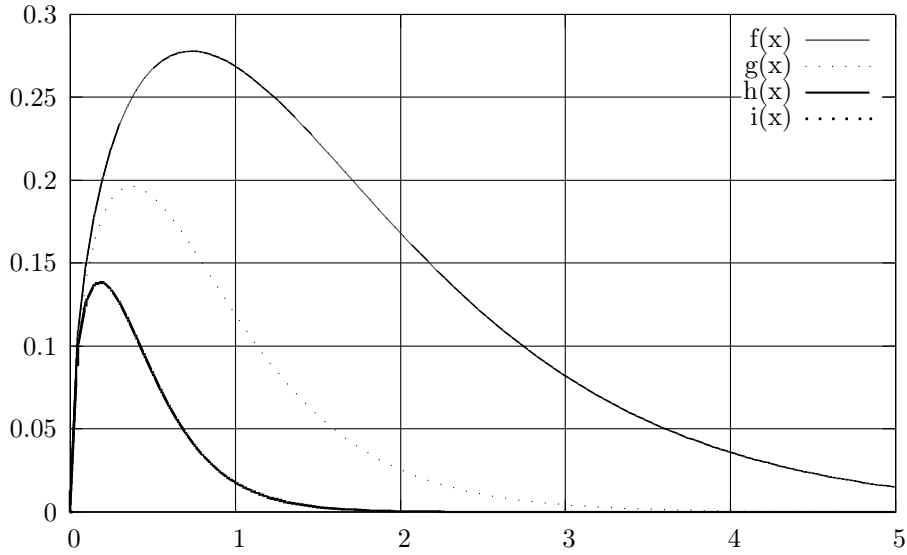
Definisco suscettività magnetica di Pauli la quantita'

$$\chi_B = \mu_B^2 \frac{g(\varepsilon_F)}{V} \quad (7.28)$$

E' molto diversa da quella di Curie-Weiss infatti si puo' notare che l'andamento di questa funzione e' proporzionale a ε_F^{-1} che a sua volta dipende dalla densita' fermionica per unita' di volume, quindi posso dire che va come un $\rho^{\frac{1}{3}}$

TEMPERATURE $T \neq 0$

Se la temperatura cambia n_F non e' più una funzione a forma di gradino.



A rimanere costante è l'area $\int n_F(\varepsilon) d\varepsilon$ mentre qui sto considerando $\int n_F(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$.

Per questo motivo, anche il potenziale chimico varierà in funzione a T, in particolare sarà funzione decrescente di T.

$$\mu(T) = \mu(T=0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (7.29)$$

Questo comporta che anche l'energia interna subisca una variazione:

$$U = \int d\varepsilon g(\varepsilon) n_F(\varepsilon) \cdot \varepsilon = U(T) = U(T=0) + \alpha T^2 \quad (7.30)$$

L'energia interna cresce come T^2 perchè in prossimità di μ ho una variazione di $n_F(\varepsilon)g(\varepsilon)$ che si può vedere dal grafico sopra (in particolare vedo che cresce come un'area, quindi ha più o meno senso pensare che U cresca come T^2)

$$U(T) = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (7.31)$$

Dove T_F è la temperatura di Fermi definita come : $T_F = \frac{\varepsilon_F}{K_B}$

7.2 Gas Degeneri Di Bosoni

La popolazione degli stati segue la statistica di Bose-Einstein quindi avrò che la popolazione in funzione all'energia sarà data da:

$$n_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \quad (7.32)$$

C'è una somiglianza tra la distribuzione di bose e l'oscillatore armonico in equilibrio termico a temperatura T. Questo l'abbiamo notato nella trattazione vibrazionale delle molecole. L'approssimazione armonica del potenziale ci portava ad una funzione di partizione in funzione alla cotangente iperbolica di $\frac{\hbar\omega_0\beta}{2}$. Derivando in funzione di β ottengo l'energia interna che è del tipo:

$$U = \hbar\omega_0 \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \right] = \hbar\omega_0 \left[\frac{1}{2} + [v] \right] \quad (7.33)$$

Quindi eccitare un oscillatore armonico equivale alla creazione di un Bosone con energia $\hbar\omega_0$.

Se ho tanti oscillatori allora ho che :

$$E_{tot} = \sum_{\alpha} \left(v_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2} + \sum_{\alpha} v_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \quad (7.34)$$

La relazione di dispersione è quelle delle onde piane:

$$\varepsilon_{\alpha} = \hbar\omega_{\alpha} = \hbar c |\vec{k}| \quad (7.35)$$

Sono sempre in approssimazione di sistema grancanonico, quindi mi serve sapere il numero medio di particelle. Per arrivare a questo devo trovare la densità di stati bosonica $D(\varepsilon)$. Trovo il numero totale di oscillatori armonici all'interno della sfera di raggio $|k_0|$ che come visto precedentemente è:

$$N = g_s \frac{V}{8\pi^2} \frac{4}{3} \pi |k_0|^3 \quad (7.36)$$

uso la relazione di dispersione per le onde piane:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{\varepsilon_0}{\hbar c} \right)^3 \quad (7.37)$$

Derivo in funzione di ε :

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \varepsilon^2 = D(\varepsilon) \quad (7.38)$$

Conoscendo $D(\varepsilon)$ posso scrivere l'energia interna del mio sistema integrando su tutti gli oscillatori:

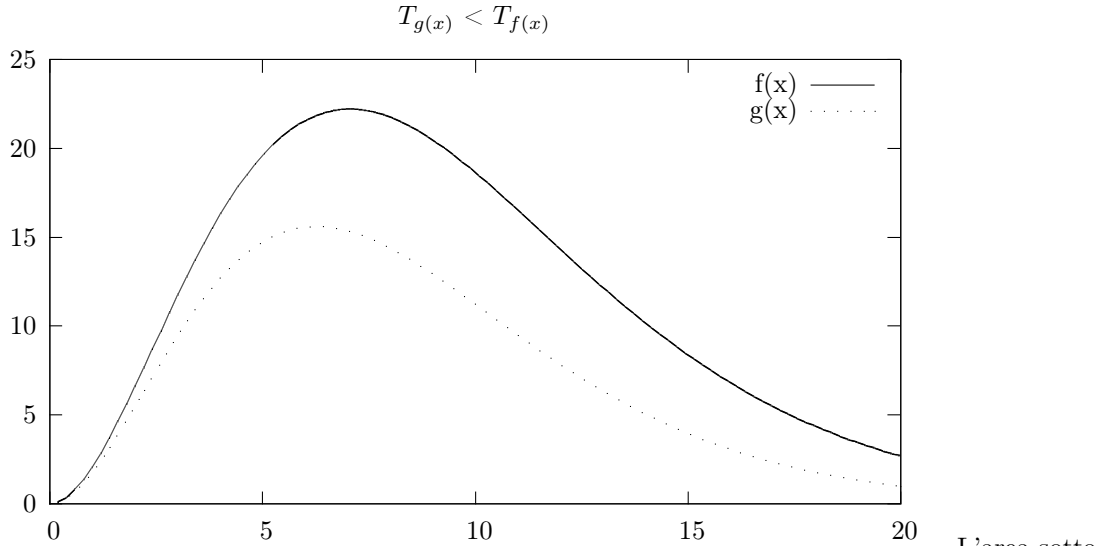
$$U = \int_0^{+\infty} d\varepsilon \varepsilon \cdot D(\varepsilon) \cdot n_B(\varepsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{+\infty} d\varepsilon \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{V \pi^2}{15 \hbar^3 c^3} \frac{1}{\beta^4} \sim T^4 \quad (7.39)$$

Se voglio scrivere l'energia interna in funzione alla frequenza della radiazione posso dire che l'energia interna è data da:

$$U = \int_0^{+\infty} d\nu u(\nu, T) \quad (7.40)$$

LEGGE DI PLANK:

$$u(\nu, T) = \frac{\nu^3}{e^{\beta\nu} - 1} \quad (7.41)$$



la curva cresce come T^4 .

ESEMPIO: CAMPO ELETTROMAGNETICO ALL'EQUILIBRIO

Con questo modello possiamo descrivere la distribuzione dell'energia sulle varie frequenze di un campo elettromagnetico all'equilibrio. Infatti tale distribuzione è data benappunto dalla $u(\varepsilon, T)$. In questo modo posso calcolare lo spettro di potenza della sorgente. E' conveniente avere lo spettro di potenza per superficie unitaria, quindi medio su tutto l'angolo solido:

$$R(E, T) = \left(\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \sin \vartheta \cdot c \cdot \cos \vartheta \right) u(E, T) = \frac{c}{4} u(E, T) \quad (7.42)$$

$R(E, T)$ è la potenza irradiata per unità di superficie e per unità di frequenza (o di energia dipende se la scrivo in funzione ad E o a ν):

$$R(E, T) = \frac{E^3}{e^{\beta E} - 1} \frac{1}{4\pi^2 \hbar^3 c^2} \quad (7.43)$$

Per trovare questa equazione basta mettere insieme la 7.41 e la 7.42 . Per ottenere lo spettro di potenza totale per unità di massa integro su tutte le frequenze:

$$\int dE R(E, T) = \frac{\pi^2}{60 \cdot \hbar^3 c^2} k_B^4 T^4 = \sigma T^4 \quad (7.44)$$

Che è la legge di Stefan-Boltzmann per la radiazione di corpo nero.

Capitolo 8

Solidi

8.1 Reticolo di Bravais

8.2 Reticolo Reciproco e Teorema di Bloch

Partendo dal reticolo di Bravais definito come base + reticolo, posso notare che dato che il reticolo ha una sua periodicità di a (passo reticolare), le funzioni d'onda che descrivono il mio reticolo posso scriverle usando una trasformata di Fourier. In particolare posso notare che :

$$T_R \psi_j(r) = \psi_j(r - R) \quad (8.1)$$

L'operatore di traslazione commuta con l'hamiltoniana $[T_R, H] = 0$ quindi posso trovare l'auto-spazio comune ai due operatori.

$$T_R \psi(r) = \psi(r - R) = \alpha_R \psi(r) \quad (8.2)$$

Il cristallo gode di simmetria per infinite traslazioni quindi obbligatoriamente deve essere $|\alpha_R| = 1$ altrimenti tutto tenderebbe a divergere. In questo modo posso prendere α_R come:

$$\alpha_r = e^{-i\phi_R} = e^{-ik \cdot r} \quad (8.3)$$

definisco

$$u_{j,k}(r) = \psi(r) e^{-ik \cdot r} \quad (8.4)$$

Quindi ho l'enunciato del teorema di Bloch.

$$\psi(r) = u_{j,k}(r) e^{ik \cdot r} \quad (8.5)$$

la u posso riscriverla in funzione alla base di Fourier sul reticolo reciproco. Poi risolvo il problema agli autovalori:

$$H\psi = E\psi \quad (8.6)$$

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_R^2 + V_{eff}(r) \right] e^{ik \cdot r} u_{j,k}(r) &= E_{j,k} e^{ik \cdot r} u_{j,k}(r) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_R - ik)^2 + V_{eff}(r) \right] u_{j,k}(r) &= E_{j,k} u_{j,k}(r) \end{aligned} \quad (8.7)$$

Risolvo l'equazione agli autovalori con condizioni al bordo periodiche (condizione di Born -Van Karmann):

$$\psi(x - Ma) = \psi(x) \quad (8.8)$$

cioè:

$$e^{-ik(x-Ma)} = e^{-ikx} \implies e^{-ikMa} = 1 \quad (8.9)$$

quindi

$$k \cdot M \cdot a = 2\pi \cdot N \implies k = \frac{2\pi}{M \cdot a} N \quad (8.10)$$

in particolare, la prima B.Z. si trova tra:

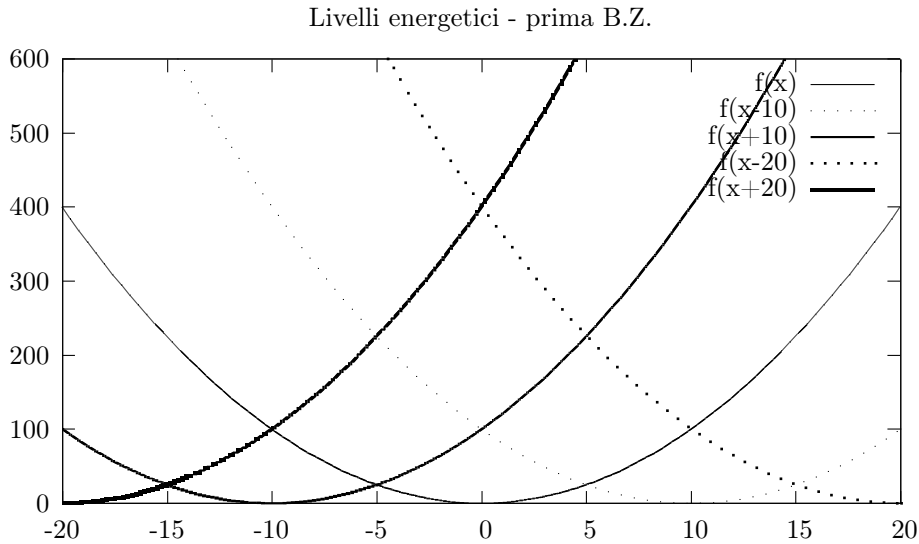
$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad (8.11)$$

Elettrone Libero

Considero ora un elettrone libero, i livelli energetici sono del tipo:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} q^2 \quad (8.12)$$

quindi ho delle bande paraboliche.



per un elettrone libero abbiamo che :

$$\psi(r) \sim e^{iq \cdot r} = e^{iG_0 \cdot r} e^{ik \cdot r} \quad (8.13)$$

Accendo il potenziale dato dall'interazione con gli atomi e con gli elettroni. Valuto il contributo sugli autovalori dell'energia in maniera perturbativa:

$$E^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m_e} q^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (K + G)^2 \quad (8.14)$$

La perturbazione al prim'ordine, ha come effetto quello di traslare di una quantità costatate la banda. Il punto interessante si ha sulla parterbazione al secondo ordine:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + \frac{\sum_{q' \neq q} \langle \psi_q | V_{eff} | \psi_{q'} \rangle}{(E_q^0 - E_{q'}^0)} = E^{(0)} + E^{(1)} + \frac{|V^\sim(G)|^2}{\frac{\hbar^2}{2m_e} (q^2 - (q - G)^2)} \quad (8.15)$$

problema al denominatore che non deve divergere:

$$\frac{|G|}{2} = \frac{G}{|G|} \cdot q \quad (8.16)$$

Con q appartenente al piano di Bragg. Questo risultato ha un senso molto profondo, infatti la condizione che esche è proprio la condizione di diffrazione. Quando la lunghezza d'onda dell'elettrone si trova in questa condizione, scattera e viene diffratto.

Metodo delle onde piane

prendo due stati con la stessa energia:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{iG/2x} \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-iG/2x}\end{aligned}\quad (8.17)$$

$$\langle \phi_1 | V | \phi_1 \rangle = V_0 \quad (8.18)$$

$$\langle \phi_2 | V | \phi_1 \rangle = V^*(-G) \quad (8.19)$$

$$\langle \phi_1 | V | \phi_2 \rangle = V^*(G) \quad (8.20)$$

Calcolo il determinante e noto che ho uno splitting degli autovalori.

Oscillazioni di Bloch

Pacchetto d'onda:

$$\psi_q = \int_{k \sim k_0} dk \psi_{j,k}(k) \quad (8.21)$$

La velocità di gruppo del pacchetto d'onda è uguale a:

$$(V_g)_\alpha = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_\alpha} E(k) \quad (8.22)$$

Uso brutalmente la legge di newton:

$$(a)_\alpha = \frac{d}{dt} (V_g)_\alpha = \sum_\beta \frac{\partial (V_g)_\alpha}{\partial k_\beta} \frac{dk_\beta}{dt} = \sum_\beta \frac{\partial}{\partial k_\beta} \left[\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k_\alpha} E(k) \right] \frac{dk_\beta}{dt} = \sum_\beta \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \cdot \frac{F_\beta}{\hbar} \quad (8.23)$$

$$F_\beta = \hbar^2 \sum_\alpha A_{\alpha,\beta}^{-1} \frac{d(V_g)_\alpha}{dt} \quad (8.24)$$

8.2.1 Proprietà Vibrazionali Dei Solidi

Consideriamo il sistema in approssimazione adiabatica, quindi con la possibilità di isolare il moto dei nuclei da quello degli elettroni. L'hamiltoniana del sistema in approssimazione adiabatica è:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{\nabla_{R_\alpha}^2}{M_\alpha} \phi(\{R\}) + U(\{R\})_{ad} \phi(\{R\}) - E \phi(\{R\}) = 0 \quad (8.25)$$

Possiamo ¹ sviluppare il potenziale adiabatico in modo armonico intorno al punto di equilibrio $\{R_0\}$

$$U_{ad} = U_0 + \sum_{i,\alpha,j,\beta} \frac{\partial^2 U_{ad}}{\partial u_{i,\alpha} \partial u_{j,\beta}} \bigg|_{\{R_0\}} u_{i,\alpha} u_{j,\beta} = U_0 + \Phi_{i,\alpha,j,\beta} \quad (8.26)$$

¹Perchè??

Dove con Φ viene definita la **Matrice delle Costanti di Forza**.

Sviluppiamo inizialmente la trattazione in modo classico. Scriviamo la lagrangiana del nostro sistema di 3N particelle:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} M_i (\dot{u}_{i,\alpha})^2 - \frac{1}{2} \Phi_{i,\alpha,j,\beta} u_{i,\alpha} u_{j,\beta} \quad (8.27)$$

Scrivo le equazioni di Lagrange considerando $q_{i,\alpha} = u_{i,\alpha}$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} &= 0 \\ M_i \ddot{u}_{i,\gamma} + \Phi_{i,\gamma,j,\beta} u_{j,\beta} &= 0 \end{aligned} \quad (8.28)$$

Passo all'equazione differenziale in spazio \vec{k} facendo semplicemente la trasformata di Fourier

$$\omega^2 \mathbf{M} u - \Phi u = 0 \quad (8.29)$$

Definisco $w = \mathbf{M} u$ e riscrivo l'equazione differenziale col cambio di variabili:

$$\omega^2 w - \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \Phi \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} w = 0 \quad (8.30)$$

La matrice $\mathbf{D} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \Phi \mathbf{M}^{\frac{1}{2}}$ viene definita *Matrice Dinamica*. Non è diagonale, quindi il punto sarà trovare un operatore unitario per diagonalizzare la matrice.

Sia \mathbf{S} un operatore unitario tale che:

$$\mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} = \mathbf{1}, \text{ e renda diagonale: } \mathbf{S}^\dagger \mathbf{D} \mathbf{S} = \begin{pmatrix} w_1^2 & & \\ & \ddots & \\ & & w_N^2 \end{pmatrix} \quad (8.31)$$

Le coordinate degli autovettori di \mathbf{D} le vedo come :

$$q = \mathbf{S}^\dagger w \implies q = \mathbf{S}^\dagger \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} u \implies u = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S} q \quad (8.32)$$

Riscrivo la Lagrangiana nella nuova base diagonale:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \dot{w}^\dagger \dot{w} - \frac{1}{2} w^\dagger \mathbf{D} w = \frac{1}{2} (\dot{q}^\dagger \mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} \dot{q}) - \frac{1}{2} q^\dagger \mathbf{S}^\dagger \mathbf{D} \mathbf{S} q \quad (8.33)$$

E' tutto diagonale posso riscrivere tutto in funzione ad un solo indice:

$$\sum_\lambda \mathcal{L}_\lambda = \frac{1}{2} \sum_\lambda [(\dot{q}_\lambda)^2 - \omega_\lambda^2 q_\lambda] \quad (8.34)$$

Passo a quantizzare la lagrangiana. Per comodità introduco la variabile: $Q_\lambda = \sqrt{w_\lambda} \cdot q_\lambda$

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{\dot{Q}_i^2}{w_i} - w_i Q_i^2 \right] \quad (8.35)$$

Trasformata di Legendre e scrivo l'Hamiltoniana:

$$H = \sum_i w_i \left(\frac{\hat{P}_i^2 + \hat{Q}_i^2}{2} \right) \quad (8.36)$$

Usando gli operatori di salita e discesa:

$$\begin{aligned} \hat{a}_k^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} (\hat{P}_k - iP_k) \\ \hat{a}_k &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} (\hat{P}_k + iP_k) \end{aligned} \quad (8.37)$$

Arrivo all'hamiltoniana di oscillatore armonico:

$$H = \sum_i \hbar \omega_i \left(\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + \frac{1}{2} \right) \quad (8.38)$$

Quanto scritto fin'ora vale per un insieme di N atomi. Posso ulteriormente semplificare le scritture considerando il fatto che il mio sistema gode della periodicità di Reticolo.

Per la matrice delle *Costanti di Forza* vale il fatto che:

$$\Phi_{i,n\alpha,j,n'\beta} = \Phi_{i,(n+n'')\alpha,j,(n'+n'')\beta} \quad (8.39)$$

In più per scrivere gli stati, posso usare il th. di Bloch, quindi costruire lo stato con una parte periodica con periodo quello del reticolo, e una parte di onda piana.

Vedendolo dal punto di vista della trasformata di Fourier ho che:

$$\begin{aligned} \tilde{W}_{i,n\alpha} &= \sqrt{M_i} u_{i,n\alpha} \\ u_{i,n\alpha} &= \frac{\tilde{W}_{i,n\alpha}}{\sqrt{M_i}} = \frac{W_{i,n\alpha}}{\sqrt{M_i}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_n} \end{aligned} \quad (8.40)$$

Sostituisco nella lagrangiana:

$$\begin{aligned} \omega^2 \mathbf{M} u - \Phi u &= 0 \\ \omega^2 M_i \frac{W_{i,n\alpha}}{\sqrt{M_i}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_n} - \Phi_{i,n\alpha,j,n'\beta} \frac{W_{i,n\alpha}}{\sqrt{M_i}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_n} &= 0 \end{aligned} \quad (8.41)$$

Uso la periodicità del reticolo

$$\omega^2 W_{i,\alpha}(\vec{k}) - \phi_{i,\alpha,j,(n'-n)\beta} \frac{W_{j,(n'-n)\beta}(\vec{k})}{\sqrt{M_j M_i}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{R}_n} = 0 \quad (8.42)$$