

# Appunti di Struttura della Materia

Davide Passaro

Anno scolastico 2017-2018

## Lezione 3, 8 Marzo 2018

Avevamo visto l'interpretazione della parte radiale della funzione d'onda. Avviamo visto lo spettro degli autovalori, che utilizzando la costante di Hartree è

$$E_N = - \left( \frac{\mu}{m_e} \right) \frac{E_{Ha}}{2} \left( \frac{Z}{N} \right)^2$$

Dove  $\mu$  è la correzione di massa ridotta. Si ricorda che  $E_{Ha} = \dots$ . La formula può semplificarsi ancora con l'ausilio della costante del raggio di Bohr. Quando uno va a vedere la forma della funzione d'onda trova i limiti possibili su  $m$  e  $l$  ad un  $n$  fissato. Nella base della posizione si ha dunque:

$$\langle \vec{r} | nlm \rangle = R_{nl}(r) Y_{nlm}(\theta, \phi)$$

La  $Y_{lm}$  è l'armonica sferica. Si identificano anche con lettere i valori di  $l$ . In ordine da zero sono  $s, p, d, f, g, h \dots$ . Se uno disegnasse le parti radiali, trova che per  $l = 0 (= s)$  la parte radiale allo zero va ad un valore costante. Parte da un valore finito e decresce esponenzialmente. Mentre per  $n = 1, l = 1$  questa ha un nodo, dovuto alla parte di momento angolare ma l'andamento all'origine e all'infinito rimane invariato. Per  $n = 2$  invece parte dall'origine con il valore zero, e questo costituisce il nodo, e poi scende esponenzialmente a zero all'infinito. Nello stato  $1s$  il modulo quadro della funzione d'onda ha un picco preciso che indica il luogo in cui è più probabile trovare l'elettrone. Nel caso dell'orbitale  $2s$  i massimi sono due. Avendo le parti radiali in forma analitica uno può anche chiedersi quanto valgono i valori medi di osservabili comuni. Per esempio si possono calcolare i valori medi del raggio elevato a esponenti interi, del potenziale e dell'energia cinetica. La relazione tra il valor medio dell'energia cinetica e del potenziale possono trovarsi con il teorema del viriale. A partire dalle armoniche sferiche espresse su  $z$  è anche possibile trovare quelle espresse sugli altri assi prendendone combinazioni lineari. Per esempio:

$$\begin{aligned} \Psi_{2p_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{211} + Y_{21-1}) \\ \Psi_{2p_y} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{211} - Y_{21-1}) \end{aligned}$$

Questi sono ancora autovettori di  $L^2$  ma non di  $L_z$  perché mischiano autovettori diversi di  $L_z$ .

*Exercise.* Vediamo un esempio di un atomo "esotico" di idrogeno, ossia un atomo d'idrogeno con un muone al posto che un elettrone. Ricordiamo che il muone ha la stessa carica dell'elettrone ma massa oltre duecento volte maggiore. Sappiamo che nell'idrogeno normale, il raggio è di circa mezzo Angstrom (è il raggio di Bohr). La massa ridotta dell'idrogeno è circa uguale alla massa dell'elettrone (perché la massa del protone è molto più grande). Questo non è vero nel caso del muone, mentre si è più piccola non di molto. La massa ridotta viene circa 186 volte la massa dell'elettrone. L'energia per  $n = 1, l = 0$  è direttamente proporzionale alla massa ridotta. L'energia è dunque 186 volte più negativa. Quindi è molto più legato. La distanza media è invece inversamente proporzionale alla massa ridotta. Questa è quindi 186 volte più piccola che nel caso dell'elettrone. Un altro esempio in cui questo è importante è il positronio, uno stato legato di elettrone e positrone. Si può produrre (ha un tempo di vita molto piccolo). La massa ridotta è la metà di quella dell'elettrone.

Per il calcolo della probabilità di transizione in approssimazione di dipolo si parte sempre dalla regola d'oro di Fermi:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | H_{per} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega)$$

L'hamiltoniana cambia in conseguenza alla presenza del potenziale elettromagnetico, e diventa:

$$H = \frac{(p - qA)^2}{2m} + V(r) \implies H = \frac{p^2}{2m} + \frac{qA^2}{2m} - \frac{q}{2m} (\langle p, A \rangle + \langle A, p \rangle) + V(r) + q\Phi$$

Si ha inoltre che:

$$[p, A] = -i\hbar \nabla \cdot A$$

$A$  è un oggetto vettoriale che dipende da  $r$  e dal tempo. Si può scrivere in trasformata di Fourier in funzione di  $\omega$  e  $k$ . Si ha quindi:

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

Queste si considerano quindi per le singole frequenze:

$$H_{per} = -\frac{q}{m} \vec{A}(e^{-i\omega t} e^{ikr}) \vec{p}$$

A causa della delta di Dirac nella regola d'oro di Fermi possiamo considerare solo le frequenze che siano risonanti con il  $\Delta E$ . Una volta nota  $\Delta E$  è quindi nota la hamiltoniana perturbata. Un fattore che ancora disturba è l'esponenziale  $ikr$ . Qui interviene l'approssimazione di dipolo si scrive:  $e^{ikr} = 1 + ikr + \dots$ . Il trucco è ricordarsi che per un campo elettromagnetico, nel caso dei fotoni, sappiamo che la lunghezza d'onda corrispondente ad un  $\hbar\omega \approx 1\text{eV}$  la lunghezza d'onda è circa uguale a  $10^3$  angstrom. Le transizioni che ci interessano sono associate ad assorbimento e rilascio di fotoni tipicamente nel visibile ma anche UV. Se la lunghezza d'onda è dell'ordine descritto prima possiamo dire che:

$$\langle k, r \rangle \approx \frac{2\pi}{\lambda} a_0 \ll 1$$

Quindi la lunghezza d'onda della perturbazione è molto più grande della dimensione del sistema. Quindi sulla scala delle dimensioni del sistema, grossomodo la perturbazione è costante (nella scala delle lunghezze, non il tempo). Quindi posso buttare via tutto e considerare  $e^{i\langle k, r \rangle} \approx 1$ . Se guardo il campo magnetico, trascurando le variazioni spaziali, così sto dicendo che trascuro tutti gli effetti magnetici, e dico che  $\vec{\nabla} \wedge \vec{A} \approx 0$ . Questa approssimazione è nota come approssimazione di dipolo elettroco. Se si aggiunge il primo termine dell'esponenziale si chiama quadrupolo elettrico e dipolo magnetico. In tutto con questa approssimazione abbiamo trovato che:

$$H_{per} = -\frac{q}{m} \langle \vec{A}, \vec{p} \rangle \implies \langle i | H_{per} | f \rangle = -\frac{q}{m} \vec{A} \langle i | \vec{p} | f \rangle.$$

Posso ancora esprimere il campo elettrico come derivata nel tempo di  $E$ . Così:

$$E = -\frac{\partial A}{\partial t}, \quad E_0 = i\omega A_0$$

Si può anche semplificare il valor medio di  $p$ , ricordando che:

$$\vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H]$$

Da cui si può scrivere:

$$\langle i | \vec{p} | f \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_i - E_f) \langle i | \vec{r} | f \rangle$$

Risostituendo tutto si trova che la probabilità di transizione è:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \vec{E}_0 \langle i | q\vec{r} | f \rangle \right|^2 \delta(\dots)$$

Posso anche tirar fuori il campo elettrico indicandolo come prodotto per il modulo e il versore di polarizzazione. Risulta comodo tirare fuori il modulo del campo elettrico perchè si può mettere insieme alla delta a formare la densità di energia del campo che è definita come:

$$\rho(E) := 2\varepsilon_0 |E_0|^2 \delta(E - (E_i - E_f)), \quad (E_i - E_f) = \hbar\omega$$

In termini di questa densità si ha che la probabilità di transizione è uguale a

$$W_{if} = \frac{\pi}{\varepsilon_0 \hbar} \rho(\hbar\omega) \left| \vec{r} \langle i | \vec{d} | f \rangle \right|^2$$

Di solito uno non ha modo di scegliere la polarizzazione e dunque è costretto a mediare  $\vec{r}$  su tutte le direzioni. Si ha  $\vec{r} \langle i | \vec{d} | f \rangle = \left| \langle i | \vec{d} | f \rangle \right| \cos \theta$ . Da cui:  $\int_{\Omega} d\Omega \cos^2(\theta) = \frac{1}{3}$ . Da cui:

$$W_{if} = \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar} \rho(\hbar\omega) \left| \langle i | \vec{d} | f \rangle \right|^2$$

Il coefficiente in modulo quadro dipende solo dal sistema mentre la densità dipende solo dal campo esterno. Si può fare questa separazione. Il coefficiente dipendente dal sistema è detto coefficiente di assorbimento (o di emissione nel caso sia stimolata).

$$B_{if} := \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar} \left| \langle i | \vec{d} | f \rangle \right|^2$$

Si vedrà poi come questo coincida con quello di emissione stimolata.

## Lezione 4, 12 Marzo 2018

Avevamo calcolato nello schema on campo semiclassico le probabilità di assorbimento,  $W_{if}$ ,  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ . Avevamo visto che questo coincide con la probabilità di emissione stimolata. I fenomeni sono di incidenza di un fotone che induce un salto di livello e di emissione stimolata in cui il fotone arriva, e ne vengono emessi due (alla stessa frequenza). Naturalmente siamo in condizioni di risonanza per adempiere alla regola d'oro di Fermi. La probabilità di emissione è proporzionale alla densità spettrale di energia incidente. Ossia l'energia per unità di volume e intervallo unitario di tempo (in questo caso di frequenza) della radiazione elettromagnetica.

$$\frac{\omega_{if}}{2\pi} = \nu_{if} = \frac{|E_f - E_i|}{\hbar}$$

Avevamo visto che il coefficiente di assorbimento, che è una proprietà del sistema è definita in modo che:

$$W_{if} = B_{if} \rho(E)$$

Dove l'informazione sul sistema è *encoded* nella matrice  $B_{ij}$  mentre quella del sistema nella densità di energia. Se succede inoltre che

$$\lambda_{if} \gg a_0 \text{ lunghezza tipica del sistema}$$

Si può fare l'approssimazione di dipolo in cui il coefficiente di assorbimento è proporzionale al modulo quadro dell'elemento di matrice tra lo stato iniziale e quello finale del campo elettrico scalare la posizione. Avevamo fatto i passaggi necessari per dimostrare questa espressione. In particolare avevamo trovato che, in approssimazione di dipolo:

$$B_{if} = \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar} \rho(\hbar\omega_{if}) \left| \langle i | q\vec{r} | f \rangle \right|^2$$

L'elemento di matrice si chiama operatore di dipolo e si indica anche con  $\vec{d}$ . Avevamo visto che questo è quindi il coefficiente di assorbimento e di emissione stimolata. Avevamo visto che l'emissione spontanea che non si ottiene con processi semiclassici, è comunque dipendente da questi coefficienti nel seguente modo:

$$A_{if} = \frac{(\hbar\omega_{if})^3}{\hbar^3 \pi^2 c^2} B_{if}$$

La probabilità di emissione spontanea è crescente con il salto energetico (infatti dipende dal suo cubo).

Si hanno le regole di selezione del dipolo elettrico:

$$\left| \langle i | \vec{d} | f \rangle \right|^2 \neq 0 \iff \begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = 0, \pm 1 \end{cases}$$

Questo deriva dal fatto che ci deve essere sovrapposizione della parte radiale. Se queste fossero in zone di spazio diverse allora non ci sarebbe probabilità di transizione. L'elemento di matrice del dipolo è tanto maggiore quanto è maggiore la sovrapposizione della nuvola elettronica. Per esempio tra  $n = 1$  e  $n = 2$  l'elemento sarà più grande che tra  $n = 1$  e  $n = 10$ . L'integrale da calcolare in toto è:

$$\langle n_i, l_i, m_i | r \frac{\vec{r}}{r} | n_f, l_f, m_f \rangle = \int dr R_{n_i, l_i, m_i}^\dagger(r) R_{n_f, l_f, m_f}(r) \int d\Omega Y_{l_i, m_i}^\dagger \frac{\vec{r}}{r} Y_{l_f, m_f}$$

Dall'ultimo termine saltano fuori le regole di selezione. (Rappresentazione grafica delle transizioni permesse fino al terzo livello energetico). Con l'introduzione del campo elettromagnetico si spezza la simmetria sferica e l'energia può dipendere anche dal momento angolare in  $l$  ed  $m$ .

Incominciamo ora ad includere nel nostro discorso lo spin. Questo è un momento angolare intrinseco alle particelle. Gli elettroni, protoni, e neutroni hanno spin uguale ad un mezzo. È nota la meccanica degli autovalori. Uno deve considerare il momento angolare totale ottenuto dalla somma del termine spinoriale e orbitale. Sono note anche le regole di composizione dei momenti angolari quantistici. Ci furono molti esperimenti che evidenziarono l'esistenza dello spin. L'esperimento tipico è quello di Stern Gerlach. In questo esperimento si fa passare il fascio elettronico in un campo magnetico non omogeneo e si studiava come questo si divideva. Altri esperimenti possibili sono di spettroscopia, in cui si studiano le transizioni. Si trova che ci sono degli splitting ad energia molto vicina tra loro. Negli spettri del visibile, per elementi con un elettrone molto esterno ed altri interni molto legati, l'elettrone vede una carica che sostanzialmente è  $+1$  perché l'altra carica viene schermata. Questi metalli, alcalini, hanno un potenziale simile a quello coulombiano. Si vede la transizione, simile a quella di prima per questo elettrone più esterno. Inoltre per questa si vede che c'è uno splitting delle linee di transizione, con righe ad energie molto vicine tra di loro. Questo effetto è dovuto all'interazione spin-orbita. Questa interazione è un effetto relativistico che si manifesta nell'Hamiltoniana come un termine dipendente dal prodotto scalare del momento angolare con lo spin. Questo ha un coefficiente positivo, dunque se il momento angolare e lo spin sono diretti parallelamente allora l'energia è maggiore mentre se sono diretti antiparallelamente ha energia minore. L'esperimento di Stern Gerlach inizialmente non fu visto come manifestante la presenza di Spin, bensì di un momento magnetico intrinseco dell'atomo. Questo infatti è presente, e può essere generato sia dal momento angolare orbitale che di quello spinoriale. La costante di proporzionalità tra momento angolare e quello magnetico è diversa a seconda dei due casi, in più quello di spin differisce tra particella e particella. Per quanto riguarda quello orbitale la relazione quantistica è uguale a quella classica. Se uno costruisce una spirale percorsa da corrente ottiene:

$$\vec{\mu} = IA\vec{n}$$

Dove  $\vec{n} \perp$  all'area della spirale. Scrivendo  $I = \frac{q}{2\pi r}$  si ottiene dunque

$$\vec{\mu} = \frac{qvr}{2} \vec{n} = \frac{q}{2m} \vec{l}$$

Si definisce una costante che si chiama il magnetone di Bohr:  $\mu_B = \hbar \frac{|q_e|}{2m} = 9.27 \times 10^{-29} \text{ JT}^{-1}$  da cui:

$$\vec{\mu} = -\mu_B \left( \frac{\vec{l}}{\hbar} \right)$$

In un fascio dunque uno calcola la deflessione con la seguente formula:

$$F_z = \mu \frac{\partial B}{\partial z} \implies \langle F_z \rangle = \langle \mu_z \rangle \frac{\partial B}{\partial z} = -\mu_B \frac{\langle l_z \rangle}{\hbar}$$

## Lezione 5, 14 Marzo 2018

*Exercise.* Given a free electron with kinetic energy of  $T = 4 \text{ eV}$ , meeting a stationary  $\text{He}^{2+}$  ion and decays into the bound state emitting a photon of  $123.415 \text{ nm}$ . Question:

1. What is the principal quantum number  $n$  of the bound state of the electron?
2. In the case that  $n > 1$  what is the energy and the wave number of the photon subsequently emitted in the transition to a state  $n - 1$ ?

*Solution.* First we need to convert the photon energy from nanometers to electronVolts. We have:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = 10.0461 \text{ eV} \quad (1)$$

Hence the ionization energy of the electron is  $\Delta E - T$ . We have that the energy levels of the helium atom are:

$$E_n^{\text{He}^{2+}} = -Z^2 \left( \frac{\mu}{m_e} \right) \frac{E_{Ha}}{2} \frac{1}{n^2} \frac{1}{n^2} \quad (2)$$

With the ionization energy calculated before we have:  $n = 3$ . With 2 we can also calculate the difference in energy between the bounded states with  $n = 3$  and  $n = 2$  and using 1 get back the wavelength. Afterwards the wave quantum number is defined as the inverse of such quantity:

$$N_\lambda = \frac{1}{\lambda} = \dots$$

*Exercise.* A photon ionizes a hydrogen atom from the ground state. The liberated electron recombines with a proton into the first excited state. In the process it emits a  $E_p = 466 \text{ \AA}$  photon.

1. What is the energy of the free electron?
2. What is the energy of the initial photon?

*Solution.* Using again equation 1 we can find the energy of the photon. From the equation of the hydrogen atom energy we can find the energy of the first excited state. This is given by an equation analogous to 2. The energy of the free electron is then:

$$k = \frac{-13.6}{2^2} + h\nu = 23.6 \text{ eV} \quad (3)$$

It is then easy to find the energy of the first incident photon.

*Exercise.* Show that when the recoil kinetic energy of the atom is taken into account the energy of the emitted photon in a transition between atomic levels, the energy difference is reduced by a factor approximately of

$$1 - \frac{\Delta E}{2mc^2}$$

Compare the wavelength of the light emitted from a hydrogen atom in the  $3 \rightarrow 1$  transition when the recoil is taken into account and when it is not.

*Solution.* Before the emission we know that the energy of the atom is equal to  $E_{a_i} = mc^2 + E_{in}$  (where  $E_{in}$  is the initial energy). After emission we know that it is:

$$E_{a_f} = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} + E_{fin}$$

The emitted photon energy is

$$h\nu = E_{a_f} - E_{a_i} = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} + E_{fin} - (mc^2 + E_{in})$$

We know that the momentum of the photon is:

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda} = pc = h\nu$$

## Lezione 6, 15 Marzo 2018

Riassumendo finora abbiamo parlato del rapporto giromagnetico, la proporzionalità tra momento angolare e momento magnetico. Abbiamo visto che questo rapporto può essere diverso a seconda dei casi. Rispaccia il caso classico. Abbiamo visto che la costante di proporzionalità nel caso del momento magnetico orbitale è il magnetone di Bohr.

$$\vec{\mu}_l = \mu_B \frac{\vec{l}}{\hbar}$$

dove si ha che il magnetone di Bohr è uguale a:  $\mu_B = \frac{\hbar q_e}{2m_e}$ . Se generalizziamo questa idea del rapporto giromagnetico al momento angolare totale. In generale uno può dire che il momento magnetico spin genrato è:

$$\mu_{spin} = -g_s \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar}$$

Nel caso dell'elettrone per esempio il coefficiente  $g_s = 2$ . Sempre in questo caso, gli autovalori del momento magnetico possono essere dunque:

$$\langle \mu_{spin_e, z} \rangle = -2\mu_B \frac{\langle s_z \rangle}{\hbar} = \pm \mu_B$$

In generale quindi la funzione d'onda sarà esprimibile come prodotto di due termini, la parte orbitale e la parte spinoriale:

$$\psi_e(\vec{r}, \vec{s}) = R_{nl}(\vec{r}) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{spin}(s, m_s) = |nlm_s m_s\rangle$$

Avevamo anche detto che il grado di libertà di spin che non appare nell'hamiltoniana è semplicemente un grado di libertà in più. Può essere matematicamente codificato come un prodotto tensoriale di spazi di hilbert, a priori non ci sono alcune interazioni. Come effetto relativistico invece questa interazione è presente e si manifesta come un accoppiamento dello spin con i momenti angolari orbitali. Nella trattazione classica si considera il sistema di riferimento dell'elettrone e si considera il moto del nucleo come generante una corrente. Questa causa un momento magnetico che interagisce con l'elettrone. Il problema di questa trattazione è che il sistema di riferimento dell'elettrone non è uno inerziale. Facendo correttamente i calcoli viene lo stesso risultato a meno di un fattore moltiplicativo di un mezzo. La trattazione coi calcoli è sul libro. Dunque il termine di interazione di spin-orbita da aggiungere è:

$$U = -\langle \vec{\mu}_s, \vec{B} \rangle = \xi(r) \frac{\langle \vec{l}, \vec{s} \rangle}{\hbar^2}$$

Dove  $\xi(r)$  è una funzione dipendente dal potenziale. La sua forma generale è nota ma non sempre si può utilizzare. Nel caso della forza di coulomb si ha:

$$\xi(r) = \frac{Ze^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2 r^3}$$

L'hamiltoniana di spin orbita, a causa del prodotto tra  $l$  e  $s$  non commuta più con  $l_z$  e  $s_z$ . Per quanto riguarda la parte radiale. Uno potrebbe cercare di valutare il valore medio di  $\frac{1}{r^3}$ . Si può calcolare con la nota formula ricorsiva e si trova che è proporzionale a  $Z^3$ . Moltiplicando per quanto si aveva prima viene che:  $\langle H_{so} \rangle \propto Z^4$ . Questo valor medio si vede che dipende ora anche da  $l$  infatti viene inversamente proporzionale a  $n^3$  e a  $l^2$ . Per permettere la diagonalizzazione del termine di prodotti scalari passiamo adesso alla base dei momenti accoppiati. Trascuriamo in questo momento i termini non diagonali della interazione di spin orbita che colleghino  $n$  ed  $l$  diversi. Anche se presenti questi sono molto piccoli. Osserviamo che nella base accoppiata possiamo scrivere  $\langle \vec{L}, \vec{S} \rangle$  come:

$$\langle \vec{L}, \vec{S} \rangle = \frac{|J|^2 - |L|^2 - |S|^2}{2}$$

che nella base accoppiata è diagonale. Si ha quindi che:

$$\langle n, l, J, m_J | \frac{\langle \vec{L}, \vec{S} \rangle}{\hbar^2} | n', l', J', m_J' \rangle = \delta_{J, J'} \delta_{m_J, m_J'} \frac{J(J+1) - S(S+1) - l(l+1)}{2}$$

Nel caso dell'elettrone in cui  $S = \frac{1}{2}$ , nell'atomo idrogenoide:

$$J_{min} = l - \frac{1}{2}, \implies J(J+1) = l^2 - \frac{1}{4}$$

$$J_{max} = l + \frac{1}{2} \implies J(J+1) = l^2 + 2l + \frac{3}{4}$$

Si hanno quindi due possibili valori per  $J$ . Si ha dunque in tutto:

$$\begin{aligned}\Delta E &= l & J &= J_{min} \\ \Delta E &= -(l+1) & J &= J_{max}\end{aligned}$$

Si trovano quindi due possibili valori per  $J$ , quindi anche per l'energia. Se in assenza dello spin orbita l'energia è  $E_{nl}^0$  con degenerazione  $2(l+1) \times 2$  ( $\times 2$  per la degenerazione di spin). Accendendo lo spin orbita il livello ciascun livello si splitta e diventa:

$$\begin{aligned}E_{max} &= E_{nl}^0 + \frac{l}{2}\xi_{nl} \\ E_{min} &= E_{nl}^0 - \frac{(l+1)}{2}\xi_{nl}\end{aligned}$$

Il la differenza tra i due valori è dunque:

$$\Delta_{s-o} = \left(l + \frac{1}{2}\right) \xi_{nl}$$

In generale la notazione che si usa è quella spettroscopica in cui si indica il  $J$  dell'elettrone, e in generale gli stati elettronici con

$$^{2S+1}L_J$$

Dove  $L = s, p, d, \dots$ . Per un elettrone il termine in alto a sinistra è sempre uguale a 2. In generale questo rappresenta la molteplicità di spin. Nel caso in cui  $L = p$  uno può pensare a delle transizioni a degli stati che sono più in basso. Per un atomo di idrogeno possiamo dire che le transizioni  $2p \rightarrow 1s$  possibili sono tali che abbiano  $\Delta l = 1$  (questo deriva dal discorso dell'approssimazione di dipolo). Si vede dunque una riga singola. Accendendo ora lo spin orbita, lo stato  $2p$  si splitta in due. Non c'è più quindi una sola transizione allo stato fondamentale ma ce ne sono due. La differenza tra gli stati splittati è molto più piccola di quella tra gli stati  $2p$  e quello fondamentale. Guardando però con strumentazione ad alta risoluzione si nota che c'è uno splitting delle righe. I momenti angolari totali di questi stati sono, da quello fondamentale in su:  $l = 0, S = 1/2, J = 1/2$ ,  $l = 1, J = 1/2, S = 1/2$  e  $l = 1, S = 1/2, J = 3/2$ . La regola di selezione del dipolo elettrico ci dice che:  $\Delta J = 0, \pm 1$  da cui tutte le transizioni di cui sopra sono permesse (c'è anche una condizione uguale su  $\Delta m_j$ ). Questo doppietto è molto ravvicinato nell'idrogeno, e inizialmente non è stato osservato. Invece questo fenomeno è molto più pronunciato nel sodio, dove si era osservato fin da subito. In generale lo splitting di questo doppietto è molto pronunciato per tutti gli atomi alcalini a causa della loro struttura elettronica. Nel caso del sodio, abbiamo  $Z = 11$ , in prima approssimazione diciamo che abbiamo 10 elettroni più interni (con  $n = 1, 2$ ) ed uno esterno che abbia  $n = 3$ . Nel suo ground state l'elettrone più esterno del sodio sta nel  $3s$ . Si ha quindi uno schema analogo a questo dove la transizione non avviene più tra  $2p \rightarrow 1s$  ma da  $3p \rightarrow 3s$ . Poiché il potenziale non è più coulombiano infatti non è più degenere tra questi livelli. La differenza è di circa 2 eV. La transizione tra questi livelli è indotta da luce nel campo visibile (giallo). Ci si accorse però che non c'è una singola riga ma ce ne sono due: questo splitting è dovuto allo spin orbita. La differenza di energia tra i livelli è di circa 2 meV. Ancora molto più piccola di quella tra  $3p$  e  $3s$  ma abbastanza grande da essere visibile con uno spettrometro con una buona risoluzione. Questo fenomeno diventa più pronunciato man mano che si aumenta il momento angolare dello stato eccitato. Supponiamo di prendere la transizione che va dallo stato  $3d$ . Lo stato  $3d$  sarà diviso in  $J = 5/2, 3/2$ . Le transizioni possibili, selezionate dalle regole di dipolo sono tra  $d_{5/2} \rightarrow p_{3/2}$ ,  $d_{3/2} \rightarrow p_{3/2}$  e  $d_{3/2} \rightarrow p_{1/2}$ . Vedremo in seguito come l'inserzione di un campo magnetico influenza lo splitting, fenomeno noto come *Lamb Shift*.

## Lezione 7, 19 Marzo 2018

Gli argomenti di oggi copriranno la correzione relativistica all'energia cinetica e lo spettro degli atomi idrogenoidi in presenza di campo magnetico. Siamo quindi nell'ambito della struttura fine e successivamente iperfine dell'atomo di idrogeno. Abbiamo visto l'introduzione del termine di correzione spin orbita, e abbiamo visto come questa è una correzione relativistica (che si può vedere anche dal termine moltiplicativo inversamente proporzionale al quadrato della velocità della luce). Vediamo ora la correzione relativistica ad un altro termine, quello cinetico. Quello che facciamo è esprimere l'energia

cinetica nell'ambito della relatività ristretta. Possiamo considerare l'energia totale, che si può scrivere come energia a riposo più in contributo cinetico. Si può dimostrare che questa può essere scritta come:

$$K = \sqrt{\mu_0^2 c^4 + p^2 c^2} - \mu c^2 \quad (4)$$

La massa nella formula è la massa relativistica si ha che, con  $p = \mu v = \gamma \mu_0 v$ :

$$\sqrt{\mu_0^2 c^4 + p^2 c^2} = \sqrt{\mu_0^2 c^4 + (\gamma \mu_0 v)^2 c^2} \quad (5)$$

Facendo lo sviluppo di Taylor dell'energia in  $\frac{1}{c^2}$  si ha, all'ordine zero l'espressione classica dell'energia, mentre al primo ordine si ha la correzione relativistica:

$$K = \mu_0 c^2 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{\mu^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{\mu^4 c^4} + \dots - 1 \right) \quad (6)$$

Bisogna calcolare quindi, in tutt l'elemento di matrice:

$$\langle n, l | \frac{p^2}{8\mu^3 c^2} | n, l \rangle = \dots = -E_n^0 \frac{Z^2 \alpha^2}{n^2} \left( \frac{3}{4} - \frac{n}{l + \frac{1}{2}} \right) \left( \frac{\mu_0}{m_e} \right)^3 \quad (7)$$

Quest'ultima espressione è dipendente dall'energia imperturbata dell'atomo di idrogeno. Gli stati imperturbati non sono tuttavia autostati dell'operatore  $p^4$  ma noi ci limitiamo al calcolo di elementi diagonali. Il bra e il ket sono lo stesso stato perché sono i termini più rilevanti nello sviluppo perturbativo. Infatti i termini correttivi sono tanto più piccoli quanto più grandi quanto maggiore è la differenza tra i valori di energia. Il valore di aspettazione di questi è trascurabile rispetto al contributo degli operatori sulla diagonale. Vediamo che è una correzione all'energia proporzionale a  $\alpha^2$  con un  $c$  al denominatore quindi va al secondo ordine nella correzione relativistica. Poiché è dello stesso ordine della correzione spin orbita non va trascurato. Tipicamente, l'interazione spin orbita genera però uno splitting quindi ha un effetto maggiore. Questo termine di correzione rappresenta solo uno shifting dei livelli, senza disturbare troppo il sistema. Nel caso di atomi idrogenoidi però la situazione diventa più interessante?. Consideriamo adesso la hamiltoniana relativistica (non propriamente vanno altri termini che aggiungeremo dopo). Questa è data da:

$$H_{rel} = H_{S-O} - \frac{p^4}{8\mu^3 c^2} \quad (8)$$

Si ha che:

$$\langle nlj | H_{rel} | nlj \rangle = -\frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} E_{Ha} \left( \frac{\mu_0}{m_e} \right)^3 \left( \frac{1}{2j+1} - \frac{3}{8n} \right) \quad (9)$$

Abbiamo incluso una correzione relativistica all'energia cinetica che vale a tutti i livelli ma l'abbiamo costruita solo per gli stati con  $l \neq 0$ . Si può dimostrare che questa correzione vale anche per il caso  $l = 0$ . Questo però è valido solamente aggiungendo il termine correttivo:

$$H_D = \text{Costante} \delta(\vec{r}) \quad (10)$$

La costante si trova sul libro. Il valore di aspettazione è dunque proporzionale al modulo quadro della funzione d'onda nello zero. Questo, per  $l \neq 0$  è nullo. Si ha quindi che per  $l \neq 0$  questo termine è influente. In conclusione l'espressione ?? è valida per ogni  $l$  ma si trova in modo diverso a seconda del caso di  $l = 0$  o  $l \neq 0$ . Si può dimostrare che questa è anche la soluzione dell'equazione di Dirac e quindi è corretta ad ogni ordine. Quello che ci aspettiamo è che due livelli con lo stesso  $j$  a parità di  $n$  hanno la stessa energia.

Tenendo conto delle regole di selezione è quindi possibile fare un grafico delle transizioni possibili con le corrispondenti linee. Per ottenere lo spettro sperimentalmente è necessario fare degli accorgimenti, perché le linee sono sempre allargate. I motivi dell'allargamento sono già stati riportati. Per evitare gli allargamenti dovuti all'effetto doppler, che risulta essere maggiore della risoluzione necessaria per vedere alcuni degli splitting spin orbita.

Risulta essere presente anche un altro termine di correzione, dovuto a fenomeni relativistici di fluttuazioni del campo elettromagnetico. Con questa correzione i risultati sperimentali coincidono meglio con la teoria.



Vediamo adesso cosa succede nel momento in cui rompiamo la simmetria sferica del problema e cerchiamo di estrarre più informazioni eliminando alcune delle degenerazioni ancora presenti nel sistema. Si è visto che un certo approccio i livelli energetici non dipendono da  $l$ , poi con spin orbita dipendono anche da  $l$ , successivamente non più da  $l$  ma da  $j$ . . . . Rompiamo ora la simmetria sferica del sistema per far dipendere l'energia anche da  $l_z$ . Questo in genere si fa inserendo un campo magnetico. Il momento magnetico atomico è dato dalla somma dei due contributi, di spin e orbitale. Di fatto sappiamo che:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (11)$$

Si ha quindi un contributo all'Hamiltoniana di:

$$H_{magn} = -\langle \vec{B}, \vec{\mu} \rangle \quad (12)$$

che rappresenta il contributo magnetico. Questo termine non è diagonale in  $|l, s, j, m_j\rangle$  ma lo è in  $|l, s, m_s, m_s\rangle$ . A seconda della scelta della base scelta possiamo calcolare o  $H_{magn}$  o  $H_{S-O}$ . Consideriamo ora i due casi, campo debole e campo forte. Nel caso di campo forte supponiamo di poter trascurare il termine di spin orbita. In questo caso, l'energia magnetica è data dall'espressione:

$$E_{magn} = \langle m_l, m_s | H_{magn} | m_l, m_s \rangle$$

Questi momenti angolari si allineano al campo magnetico per dare un contributo il più piccolo possibile all'energia. Viceversa, quando il campo è debole, ossia quello che avviene normalmente, la situazione è diversa. I livelli sono determinati dall'interazione spin orbita e questi livelli saranno a loro volta splittati a causa della presenza del campo magnetico secondo le loro componenti dirette secondo la proiezione del momento angolare sulla direzione del campo. In questo caso il  $j$  totale tende ad allinearsi.  $S$  e  $L$  hanno una loro posizione relativa fissata dalla loro interazione spin orbita e precedono attorno a  $J$ . Quello che si può pensare è che in media nel tempo la direzione di  $L$  è parallela a  $J$  e stessa cosa vale anche per  $S$ . Sostanzialmente i momenti magnetici  $L$ ,  $J$ ,  $S$  sono in media diretti nella stessa direzione, quella del campo magnetico esterno  $B$ . Il valore finale è:

$$E_{magn} \approx \langle j, m_j | B | j, m_j \rangle = g_l \mu_B B m_j \quad (13)$$

dove  $g$  è il *fattore di Landé*. Questo fattore è stato calcolato in classe ma non è riportato, la dimostrazione è sul libro. Si ha che:

$$g_l = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (14)$$

Quindi questo termine magnetico è causa di un ulteriore splitting dovuto al numero quantico  $m_j$ . Questo effetto è noto come effetto Zeeman. Nel caso di campi che tendono a zero gli spin orbita sono ben chiari, ma non c'è splitting di  $m_j$ . Aumentando man mano il campo, questa singola linea viene splittata, rompendo la degenerazione. Per campi grandi questa separazione è netta. Inoltre è anche possibile avere un overlapping che confonde le linee spettrali appartenenti a valori di  $J$  totale differenti.

Passiamo ora ad introdurre i sistemi e nuclei a più particelle. Fino ad ora abbiamo visto un sistema che contiene un sistema ad un solo elettrone. Consideriamo ora il caso in cui ci siano più elettroni. Il punto chiave per affrontare ed interpretare le evidenze sperimentali e costruire la teoria è il concetto di indistinguibilità delle particelle. Questa indistinguibilità, non è ovvia. Questo argomento è stato largamente affrontato nel corso di meccanica quantistica e quindi non verrà riportato in questo testo.

## Lezione 8, 21 Marzo 2018, Esercitazione

*Exercise* (8 aprile 2014). In the standard treatment of the Hydrogen atom, it is assumed that, the core is a point charge with a potential energy:

$$V_{coul} = -\frac{e^2}{r^2} \quad (15)$$

But in reality the nucleus has a finite size, and can be approximated as a uniform sphere with radius  $r_n \approx 0.9 \text{ fm}$ . The potential energy for this is given by:

$$V_{true} = \begin{cases} -\frac{3e^2}{2r_n} + \frac{e^2 r^2}{2r_n^3} & \text{Inside the nucleus} \\ -\frac{e^2}{r^2} & \text{Outside the nucleus} \end{cases} \quad (16)$$

Evaluate the first order perturbation of that energy change for a hydrogen atom in the ground level. We are going to use the fact that:

$$\exp(x) \approx 1, \quad x \ll 1 \quad (17)$$

*Solution.* We are going to work with the hydrogen atom solution at the ground level. Because this has zero angular momentum it does not have an angular dependence. We are going to calculate the perturbation. To do so, we need to measure  $\Delta E$ , the difference between the perturbed and unperturbed equation. We have:

$$\Delta E = \langle 1, 0, 0 | \Delta V | 1, 0, 0 \rangle = \int_0^\infty (-V_{coul} + V_{true}(r)) (R_{10}(r))^2 r^2 dr \quad (18)$$

$\Delta V$  is nonzero only inside the nucleus, there we have:

$$\int_0^\infty (-V_{coul} + V_{true}(r)) (R_{10}(r))^2 r^2 dr \quad (19)$$

## Lezione 9, 22 Marzo 2018

Il principio di Pauli, per il quale particelle identiche non possono essere identificate dagli stessi numeri quantici, è equivalente alla richiesta di una particolare simmetria nella funzione d'onda. Storicamente quello che è nato prima è il principio di esclusione di Pauli. I bosoni richiedono una funzione d'onda simmetrica dello scambio e i fermioni antisimmetriche. In modo fenomenologico si vede che i fermioni hanno spin semidispari mentre i bosoni ce l'hanno intero.

Per scrivere funzioni d'onda a molte particelle si è soliti utilizzare una base costituita da prodotti tensoriali di funzioni d'onda di singola particella. La nostra teoria si basa sul fatto che l'errore che commettiamo con questa descrizione è piccola. In generale dunque scriviamo la funzione d'onda di molte particelle come una sommatoria di prodotti tensoriali di funzioni d'onda di singola particella. Questo ci permette con una certa libertà di considerare il sistema a due particelle come se fosse costituito da particelle indistinguibili ma con una loro indicibilità. In realtà non è proprio così, le particelle sono indistinguibili e non è possibile definire la prima o la seconda particella. Si scrive dunque:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) + \psi_2(\vec{r}_2) \quad (20)$$

In generale l'hamiltoniana sarebbe:

$$H = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{p_j^2}{2m_j} - \frac{Ze_0^2}{r_j} \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (21)$$

Tuttavia consideriamo l'ultimo termine, quello di interazione tra gli elettroni come se fosse trascurabile. Quindi scriviamo l'hamiltoniana come somma di energia cinetica e potenziale della singola particella. A questo punto la 20 non è più un'approssimazione ma è una soluzione esatta: l'hamiltoniana può infatti essere completamente separata nelle sue variabili. Partendo da quest'approssimazione viene naturale sviluppare le funzioni d'onda a più particelle come prodotti di funzioni d'onda di particella singola. Vedremo in seguito dei modi migliori di approssimare il potenziale di singola particella per includere parzialmente anche l'effetto di un elettrone sull'altro. Abbiamo quindi due particelle, la prima nello stato fondamentale della sua hamiltoniana e la seconda nello stato fondamentale della sua, che può equivalere a quello eccitato della prima in quanto queste non possono avere gli stessi numeri quantici. Scriviamo quindi le funzioni d'onda delle singole particelle come uno stato *hydrogen-like*. In questo modo scriviamo:

$$\Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_n}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \prod_k^n \psi_{\alpha_k}(\vec{r}_k) \quad (22)$$

(in generale c'è anche la somma). Se le particelle sono fermioni (come nel nostro caso) allora è possibile esprimere la funzione d'onda come un determinante, detto *determinante di Slater*. Una funzione scritta tramite determinante di Slater è completamente antisimmetrica per le proprietà del determinante. Se dovessimo prendere una coppia di  $\alpha_i, \alpha_j$  uguale allora ci sarebbero due righe o colonne uguali. Nel caso

dei bosoni va fatto un calcolo di tipo diverso perché la funzione d'onda deve essere simmetrica. Cambia anche il termine moltiplicativo all'inizio ma non lo citiamo.

Nel caso dell'atomo di Elio. L'hamiltoniana è la particolarizzazione di quello che avevamo detto però per due soli elettroni. L'ultimo termine, di interazione elettrone-elettrone per ora noi non lo consideriamo. Scriviamo quindi l'hamiltoniana come somma di due hamiltoniane separate con variabili separabili. Dunque ci sono due set di numeri quantici, cosa che non è ovvia perché in un sistema a due particelle dovrebbe essercene uno solo per tutte e due le particelle. Nella nostra approssimazione lo interpretiamo come due set. Ora vediamo come costruire le funzioni d'onda con la corretta simmetria. Possiamo quindi scrivere che la funzione d'onda a due particelle  $\psi(r_1, r_2)$  può essere scritta come:

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{nlm}(r_1) & \psi_{nlm}(r_2) \\ \psi_{n'l'm'}(r_1) & \psi_{n'l'm'}(r_2) \end{vmatrix} \quad (23)$$

Questa scrittura però non è abbastanza generale perché non include in modo generale anche lo spin. Si suppone dunque di poter separare la parte spinoriale con una nuova funzione  $\chi_{m_s}(\sigma)$ . Perciò, nell'antisimmetrizzazione della funzione d'onda noi possiamo considerare l'antisimmetrizzazione della prima parte, quella contenente i numeri quantici *classici*, oppure quella delle  $\chi$  detta parte di spin o spinoriale. La funzione d'onda deve complessivamente essere antisimmetrica quindi può essere o quella di spin antisimmetrica e quella orbitale simmetrica o viceversa. Consideriamo ora per esempio che la parte orbitale sia antisimmetrica. Se la parte orbitale fosse uguale per le due particelle, antisimmetrizzando la funzione d'onda diventa identicamente nulla. Questa è una situazione non fisica e quindi non la consideriamo. Allo stesso possiamo antisimmetrizzare la parte di spin.

Pensiamo dunque agli elettroni come inclusi in un contesto atomico. Se tutti e due sono nella shell  $1s$  allora la parte orbitale non può essere antisimmetrica, altrimenti la funzione d'onda si annullerebbe ovunque. Deve quindi essere antisimmetrica la parte spinoriale. Per gli stati in cui la parte orbitale è diversa non c'è problema a prenderne l'antisimmetrizzazione. La parte di spin può dunque essere sia simmetrica (di tripletto), quando si consideri quella orbitale antisimmetrica, sia antisimmetrica (di singoletto) quando si consideri quella orbitale simmetrica.

Cerchiamo di correggere il problema dell'elio ad elettroni separati con una correzione perturbativa. Si vede che, facendo il valore atteso dell'hamiltoniana perturbata, per stati di singoletto, con spin antisimmetrico, l'energia viene somata ad una costante, per stati di tripletto invece viene sottratta.