

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO BICOCCA

---

# Teoria della materia condensata I

---

Raccolta di appunti, dispense e libri

Anno accademico 2021/2022

**Marco Gobbo**

<https://github.com/marcogobbo/tecnologie-quantistiche>

4 ottobre 2021



# Indice

<b>1</b>	<b>Elettroni interagenti</b>	<b>5</b>
1.1	Modello di Hartree . . . . .	5
1.2	Modello di Hartree-Fock . . . . .	10



# Capitolo 1

## Elettroni interagenti

LEZIONE 1 - 04/10/2021

### 1.1 Modello di Hartree

Il **modello di Hartree** si preoccupa di andare a descrivere i sistemi che prevedono un'interazione tra elettroni nel medesimo sistema (ad esempio atomi). Prima di addentrarci nella trattazione del modello stesso, facciamo una breve digressione sul concetto di **particelle identiche**.

**Definizione 1.1.** *Particelle identiche* Nel momento in cui si considera un sistema, al cui interno sono presenti delle particelle identiche, a seconda del tipo di quest'ultime si deve soddisfare una determinata proprietà di simmetria rispetto allo scambio tra particelle.

Identifichiamo con  $\psi$  la funzione d'onda di un sistema di particelle. In particolar modo essa sarà  $\psi(\bar{x}_1, s_1, \dots, \bar{x}_n, s_n)$ , dove  $\bar{x}_i$  e  $s_i = \pm \frac{1}{2}$  sono rispettivamente la variabile spaziale e la proiezione dello spin lungo l'asse  $z$ . A questo punto, ricordiamo che possiamo classificare le particelle nel seguente modo:

- **Fermioni:** particelle a spin semi-intero con  $\psi$  antisimmetrica rispetto allo scambio tra particelle e seguono la statistica di Fermi - Dirac;
- **Bosoni:** particelle a spin intero o nullo con  $\psi$  simmetrica rispetto allo scambio tra particelle e seguono la statistica di Bose - Einstein.

Osserviamo quindi che una funzione d'onda ha queste proprietà di simmetria rispetto lo scambio. La  $\hat{H}$  di un sistema è sempre simmetrica rispetto allo scambio tra particelle, essa è definita, nel modo più generale possibile come:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \hat{U}_{\text{int}}$$

dove:

- $\hat{h}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \hat{V}_{\text{ext}}(\hat{x}_i)$  è l'hamiltoniana della particella  $i$ -esima e ne indichiamo la sua somma con:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$$

- $\hat{U}_{\text{int}}$  è il potenziale di interazione che, nel caso elettrostatico, è:

$$\hat{U}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\bar{x}_i - \bar{x}_j|}$$

Se non ci fosse questo termine di interazione sapremmo risolvere il problema, infatti avremmo che  $\hat{H} = \hat{H}_0$ , per cui la soluzione esatta sarà data da:

$$\hat{H}_0\psi = E\psi$$

Per componenti

$$\hat{h}u_\alpha(\bar{x}) = \varepsilon_\alpha u_\alpha(\bar{x})$$

dove  $\alpha$  rappresenta un set completo di numeri quantici  $(n, l, m, m_s)$ . Sappiamo quindi costruire una soluzione a  $n$  particelle come:

$$\Phi(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n) = u_\alpha(\bar{x}_1)u_\beta(\bar{x}_2) \dots u_\omega(\bar{x}_n) \quad E = \varepsilon_\alpha + \dots + \varepsilon_\omega$$

Scritta in questo modo non soddisfa la condizione riguardante lo scambio tra particelle.  $\Phi$  è quindi sì soluzione dell'hamiltoniana  $H_0$  (hamiltoniana separabile), ma non rispetta la simmetria rispetto lo scambio tra particelle.

Introduciamo il **determinante di Slater** distinguendo il caso **fermionico** da quello **bosonico**.

## Determinante di Slater per fermioni

Affinché soddisfi questa richiesta, costruiamo il **determinante di Slater**. Partendo dalla scelta di  $\alpha \dots \omega$  possiamo costruire una funzione d'onda che è una combinazione lineare in cui si permutano gli indici. La matrice si costruisce mantenendo  $u_i$  costante sulle righe e variando la particella in considerazione e mantenendo la particella costante sulle colonne e variando la  $u_i$ .

$$\text{Determinante di Slater} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(1) & u_\alpha(2) & \dots & u_\alpha(N) \\ u_\beta(1) & u_\beta(2) & \dots & u_\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_\omega(1) & u_\omega(2) & \dots & u_\omega(N) \end{vmatrix}$$

Osserviamo che questo è il determinante di una matrice e corrisponde alla somma di  $N!$  addendi, si tratta di diverse permutazioni con diversi segni (a causa del calcolo del determinante). Sono tutti addendi a cui corrispondono funzioni d'onda ortogonali tra loro. Se sono tutti ortogonali posso facilmente normalizzare la funzione d'onda complessiva con un termine  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ . Concludiamo quindi che questa funzione d'onda soddisfa le proprietà di simmetria rispetto lo scambio. Questo lo notiamo soprattutto nello scambio tra colonne, per cui, uno scambio tra esse produce un segno meno.

Ricordiamo che il determinante di una generica matrice è diverso da zero se tutte le righe e colonne sono *linearmente indipendenti*. Questo significa che se tentassimo di costruire un sistema di  $N$  particelle con 2 particelle aventi lo stesso set di numeri quantistici, il determinante si annulla, per cui non posso costruire il determinante di Slater. Questo risultato permette di enunciare il seguente principio.

**Definizione 1.2.** *Principio di esclusione di Pauli* In un sistema di particelle identiche, soluzioni dell'hamiltoniana  $\hat{H}$ , non posso costruire una  $\psi$  che abbia al suo interno funzioni d'onda con lo stesso set di numeri quantici.

## Determinante di Slater per bosoni

Se abbiamo un sistema bosonico, la nostra funzione complessiva sarà simmetrica rispetto lo scambio tra particelle. Osserviamo che vi è un modo semplice per costruire un sistema di funzioni d'onda che soddisfi questa simmetria. Partendo anzitutto dagli stati a particella singola si costruisce il determinante di Slater, tuttavia, a differenza del caso fermionico, ogni segno negativo è trasformato in positivo. Vediamo quindi che non vi è più il problema della *linearità indipendente* di righe e colonne. Quindi, nel caso di bosoni, posso costruire una funzione a N particelle con lo stesso set di numeri quantici, non avrò quindi alcuni equivalente del principio di esclusione di Pauli per i bosoni.

Questo però comporta delle complicazioni in termini del fattore di normalizzazione. Se abbiamo N bosoni che occupano stati a singola particella diversa, abbiamo sempre una normalizzazione pari a  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ .

Possiamo però ora mettere più di una particella con lo stesso  $\alpha$  nello stesso stato, non è detto che siano ortonormali tra loro, per cui il coefficiente di normalizzazione non è più  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ . Supponiamo di mettere un certo numero di particelle nello stato  $n_\alpha$ , avremo allora questo coefficiente di normalizzazione:

$$\frac{1}{\sqrt{N! \Pi_\alpha n_\alpha!}}$$

Abbiamo quindi, sia nel caso fermionico che bosonico, queste funzioni d'onda che sono delle soluzioni esatte della hamiltoniana separabile:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$$

Le funzioni d'onda formano anche una base per lo spazio di Hilbert. Quindi sono un sistema di autostati per  $\hat{H}_0$  e si può pensare di sviluppare su questa base nel momento in cui si ha anche delle interazioni del tipo:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}_{\text{int}}$$

Lo spazio che quindi ho costruito con questa base, lo possiamo usare per lavorare anche il caso di particelle interagenti.

Il modello più semplice per descrivere l'interazione elettrone-elettrone è il **modello di Hartree**, consiste nello scrivere l'equazione agli autovalori a particella singola a cui però si somma un termine che descrive l'interazione con gli altri elettroni noto come **potenziale di Hartree**. L'equazione agli autovalori risulta quindi:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{x}) + V_H(\vec{x}) \right] u_\alpha = \varepsilon_\alpha u_\alpha$$

Nel caso elettrostatico  $V_H(\vec{x})$  è:

$$V_H(\vec{x}) = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{x}' \frac{n(\vec{x}')}{|\vec{x} - \vec{x}'|}$$

dove  $n(\vec{x}') = \sum_i^N |u_i(\vec{x}')|^2$  è la densità di carica associata a tutti gli elettroni e gli  $u_i(\vec{x})$  sono gli autostati dell'hamiltoniana  $\hat{H}_0$ .

In questo caso stiamo facendo un'approssimazione di campo medio, tuttavia in questa relazione stiamo considerando anche un termine di autointerazione che va, ovviamente, risolto.

Il modello di Hartree risolve il problema attraverso una soluzione autoconsistente. Si procede attraverso una procedura iterativa, per cui:

**Ciclo 0:**

- Si trascura il termine  $V_H$ , si risolve l'equazione agli autovalori e si trovano gli stati  $u_i^0$ ;
- Si parte dagli orbitali a energia più bassa e si riempiono i vari orbitali;
- Con questi stati  $u_i^0$  si costruisce la  $n^0(\bar{x})$ ;
- Nota  $n^0(\bar{x})$  ricavo  $V_H(\bar{x})^0$ .

**Ciclo 1:**

- Inserisco nell'equazione il termine  $V_H^0$ , si risolve l'equazione agli autovalori e si trovano gli stati  $u_i^1$ ;
- Si parte dagli orbitali a energia più bassa e si riempiono i vari orbitali;
- Con questi stati  $u_i^1$  si costruisce la  $n^1(\bar{x})$ ;
- Nota  $n^1(\bar{x})$  ricavo  $V_H^1(\bar{x})$ .

**Ciclo j:**

- Inserisco nell'equazione il termine  $V_H^{j-1}$ , si risolve l'equazione agli autovalori e si trovano gli stati  $u_i^j$ ;
- Si parte dagli orbitali a energia più bassa e si riempiono i vari orbitali;
- Con questi stati  $u_i^j$  si costruisce la  $n^j(\bar{x})$ ;
- Nota  $n^j(\bar{x})$  ricavo  $V_H^j(\bar{x})$ .

Itero questo procedimento finché non raggiungo un risultato consistente tale per cui le funzioni d'onda  $N-1$  e  $N$  differiscono di poco tra loro. Tramite questo processo raggiungo una soluzione autoconsistente. Per quanto riguarda invece l'energia totale, essa non sarà data da:

$$E = \sum_i \varepsilon_i = \sum_i \langle u_i | \hat{h} + V_H | u_i \rangle = \sum_i \langle u_i | \hat{h} | u_i \rangle + \int d^3x V_h(\bar{x}) |u_i(\bar{x})|^2$$

Analizziamo bene l'ultimo integrale:

$$\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3\bar{x}' \int d^3\bar{x} \frac{n(\bar{x})n(\bar{x}')}{|\bar{x} - \bar{x}'|}$$

Stiamo contando due volte l'interazione coulombiana, quindi a questo risultato si pone davanti un fattore  $\frac{1}{2}$ . Quindi l'energia sarà:

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \int d^3\bar{x}' \int d^3\bar{x} \frac{n(\bar{x})n(\bar{x}')}{|\bar{x} - \bar{x}'|} = \sum_i \varepsilon_i - E_H$$

Questo modello è molto semplice, ci permette di descrivere in particolare il caso di 2 elettroni in interazione come nell'atomo di elio. Precisiamo però che nello stato fondamentale funziona, però già nello stato eccitato vi è una complicazione.



## Atomo di He

Ripartiamo dall'hamiltoniana del sistema:

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|} \text{ dove } \hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e_0^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r}$$

La ricerca di soluzioni approssimate ci ha portati all'utilizzo della teoria perturbativa considerando l'interazione come una perturbazione. Per l'hamiltoniana di singola particella abbiamo:

$$\hat{h}u_{nlmm_s}(\bar{x}) = \epsilon_n u_{nlmm_s}(\bar{x})$$

Se abbiamo, in questo caso, due particelle bisogna decidere quali stati occupare:  $1s^2$  oppure  $1s2s$ . Siccome siamo interessati allo stato eccitato, consideriamo quest'ultima. Bisogna ora scegliere come costruire il determinante di Slater.

Vi sono quattro possibili scelte a seconda di come andiamo a posizionare gli elettroni:

Ogni configurazione è un determinante di Slater e vi sono 4 stati degeneri. Una volta individuata la soluzione esatta, si procede con l'accendere la perturbazione e la si tratta con la teoria delle perturbazioni. Partiamo con il definire il potenziale di interazione

$$U_{\text{int}} = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}$$

Successivamente dobbiamo costruire la matrice di elementi:  $\langle j|U_{\text{int}}|i\rangle$  e per farlo dobbiamo diagonalizzarla sul sottospazio degli stati degeneri. In questo caso risulta opportuno trovare delle simmetrie così da facilitare la risoluzione del problema agli autovalori. In maniera molto intuitiva, gli operatori di spin, commutano con l'hamiltoniana, infatti  $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ , da cui possiamo costruire gli operatori  $\hat{S}^2$  ed  $\hat{S}_z$ . Vediamo ora se gli autostati dati dal determinante di Slater sono dei buoni autostati di  $\hat{H}$ ,  $\hat{S}^2$  ed  $\hat{S}_z$ :

$$\psi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_{1s}(1)\alpha(1) & u_{1s}(2)\alpha(2) \\ u_{2s}(1)\alpha(1) & u_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(1)u_{2s}(2)\alpha(1)\alpha(2) - u_{1s}(2)u_{2s}(1)\alpha(2)\alpha(1)]$$

$$\psi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) [u_{1s}(1)u_{2s}(2) - u_{1s}(2)u_{2s}(1)]$$

osserviamo che la componente di spin è simmetrica rispetto allo scambio delle due particelle, mentre la componente spaziale è antisimmetrica. Pertanto dalla funzione  $\psi^{(1)}$  abbiamo il primo **stato di tripletto**:  $|11\rangle$ , lo stesso ragionamento lo possiamo applicare per  $\psi^{(2)}$  dove in questo caso abbiamo  $\beta(1)\beta(2)$ , cioè il secondo **stato di tripletto**:  $|1-1\rangle$ . Tuttavia se costruissi i determinanti di Slater per  $\psi^{(2)}$  e  $\psi^{(4)}$ , essi non si fattorizzano in una componente spaziale e una di spin, per cui non sono delle buone funzioni/autostati. Se però eseguiamo una combinazione lineare di  $\psi^{(2)}$  e  $\psi^{(4)}$  troveremo due stati ortogonali che possono essere fattorizzati in una componente spaziale e una di spin, ottenendo:  $|10\rangle$  (terzo **stato di tripletto**) e  $|00\rangle$  **stato di singoletto**). Quindi avremo tre **stato di tripletto** simmetrici e uno **stato di singoletto** antisimmetrico rispetto allo scambio tra le due particelle.

Quindi se scelgo ora questa nuova base  $\psi^{(1)}$ ,  $\psi^{(2)}$ ,  $\psi^{(3)}$  e  $\psi^{(4)}$ , ho che la perturbazione è già diagonale ed è indipendente dallo spin. Per cui non resta che valutare, rispettivamente per il tripletto e il singoletto queste quantità:

$$\langle \psi_T | \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|} | \psi_T \rangle = J - K$$

$$\langle \psi_S | \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} | \psi_S \rangle = J + K$$

Queste due quantità vengono chiamate rispettivamente:

$$\text{Integrale diretto } J = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3x d^3x' u_{1s}^*(\vec{x}) u_{1s}(\vec{x}) u_{2s}^*(\vec{x}') u_{2s}(\vec{x}') \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}'|}$$

$$\text{Integrale di scambio } K = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3x d^3x' u_{1s}^*(\vec{x}) u_{1s}(\vec{x}') u_{2s}^*(\vec{x}') u_{2s}(\vec{x}) \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}'|}$$

In questo caso possiamo osservare che il contributo dell'interazione sarà minore nel caso del tripletto rispetto a quello del singoletto. Inoltre  $K$  è un effetto puramente quantistico, non ha alcun analogo classico. Pertanto per l'atomo di elio,  $J \approx 9.2$  eV, mentre  $K \approx 0.8$  eV. In questo caso però l'**integrale di scambio** non c'è nel **modello di Hartree**, lo abbiamo trovato in regime perturbativo, ma non possiamo usare la teoria delle perturbazioni per gli atomi più grandi, a più elettroni. Le funzioni d'onda idrogenoidi non sono un buon punto di partenza, bisogna introdurre qualcosa che tenga conto di  $K$  e questo viene fatto dal seguente modello.

## 1.2 Modello di Hartree-Fock

LEZIONE 2 - 08/10/2021