

APPUNTI DI
STRUTTURA DELLA MATERIA

autore: **VALERIANO BARASSI** e **FABIO GRAZIOSO**
(docente: *Vincenzo Marigliano Ramaglia*)

Anno Accademico 1998-99

Quest'opera è soggetta alla Creative Commons Public License versione 3.0 o posteriore. L'enunciato integrale della Licenza in versione 3.0 è reperibile all'indirizzo internet:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/deed.it>

- Si è liberi di riprodurre, distribuire, comunicare al pubblico, esporre, in pubblico, rappresentare, eseguire e recitare quest'opera alle seguenti condizioni:

Attribuzione. Bisogna attribuire la paternità dell'opera nei modi indicati dall'autore o da colui al quale è stata data quest'opera in licenza; in questo caso si tratta dell'autore,

Non commerciale. Non si può usare quest'opera per fini commerciali,

Non opere derivate. Non si può alterare o trasformare quest'opera, né usarla per crearne un'altra.

- Ogni volta che si usa o si distribuisce quest'opera, lo si deve fare secondo i termini di questa licenza, che va comunicata con chiarezza.
- In ogni caso si possono concordare con il titolare dei diritti d'autore (in questo caso l'autore) utilizzi di quest'opera non consentiti da questa licenza.

Quest'opera si avvale del diritto di citazione a scopo accademico e di critica previsto dall'Articolo 10 della Convenzione di Berna sul diritto d'autore.

“In questo momento sono alle prese con una nuova teoria dell’atomo. Peccato che non conosca sufficientemente la matematica; ma sono piuttosto ottimista: se riesco a creare questa teoria, sarà molto bella.”

– citato in W. Moore, “A Life of Erwin Schrödinger”

Indice

NOTE	viii
CONVENZIONI TIPOGRAFICHE	ix
1 La Struttura Atomica	1
1.1 L'atomo di idrogeno	1
1.2 Sistemi di particelle identiche	5
1.3 Atomi a due elettroni	9
1.3.1 Autostato di Singola Particella	9
1.3.2 Autostati dei Sistemi di due Particelle	9
1.3.3 Modello a Particelle non Interagenti	10
1.3.4 Modello a Particelle Interagenti	11
1.3.5 Autostati Eccitati	16
1.4 Atomi a molti elettroni (Introduzione)	22
1.5 Modello di Thomas–Fermi	24
1.5.1 Gas di Particelle in una Scatola	24
1.5.2 Modello di Thomas–Fermi	26
1.6 Modello di Hartree e di Hartree–Fock	31
1.6.1 Metodo di Hartree	32
1.6.2 Metodo di Hartree–Fock	36
1.6.3 Applicazione del Metodo di Hartree–Fock	38
1.6.4 Proprietà delle soluzioni delle equazioni di Hartree–Fock	43
1.7 Dalle configurazioni ai termini	47
1.8 Interazione elettrostatica residua	53
1.9 Interazione spin-orbita	57
1.10 Effetto Zeeman anomalo	65
2 L'Interazione Atomo-Radiazione	77
2.1 Teoria classica di Lorentz	77
2.2 Teoria perturbativa semiclassica. Parte I	83
2.3 Perturbazione armonica	88
2.4 Teoria perturbativa semiclassica. Parte II	94
2.5 Regole di selezione	97
2.5.1 Approssimazione di <i>Dipolo Elettrico</i>	97
2.5.2 Approssimazione di <i>Dipolo Magnetico</i> e <i>Quadrupolo Elettrico</i>	99
2.6 Teoria fenomenologica di Einstein	102
2.6.1 Densità di energia della radiazione in una cavità	102
2.6.2 Transizioni spontanee e indotte	106
2.6.3 Il Modello di Einstein	107
2.7 Il L.A.S.E.R.	110
2.7.1 Popolazione dei livelli	111
2.7.2 Attenuazione e amplificazione della radiazione	114

2.7.3	Principio del L.A.S.E.R.	117
2.8	Distribuzione spettrale dei fotoni	121
2.9	Forza dell'oscillatore	129
3	La Struttura Molecolare	135
3.1	Introduzione. Metodo di Born–Oppenheimer	135
3.2	Struttura elettronica della molecola ione idrogeno H_2^+	143
3.2.1	Introduzione	143
3.2.2	Diagonalizzazione della matrice Hamiltoniana	146
3.2.3	Calcolo degli autovalori dell'energia E	148
3.2.3.1	L'Integrale Coulombiano	148
3.2.3.2	L'Integrale di Ricoprimento	149
3.2.3.3	L'Integrale di Risonanza. Origine del legame chimico.	149
3.2.4	Forma esplicita degli autovalori E_{\pm} . Il legame chimico.	151
3.2.5	Notazione degli stati molecolari	154
3.2.6	Stati Eccitati	155
3.3	Struttura elettronica della molecola di idrogeno H_2	156
3.3.1	Introduzione	156
3.3.2	Applicazione del metodo variazionale	157
3.3.3	Note e difetti del metodo variazionale	161
3.3.4	Miglioramento del metodo variazionale: metodo di Heitler–London	162
3.3.5	Miglioramento del metodo di Heitler–London	165
3.3.6	Notazione degli stati molecolari	166
3.3.7	Orbitali ibridi	167
3.4	Spettri di vibrazione e rotazione delle molecole biatomiche	167
3.4.1	Equazione di Schrödinger per il sistema dei nuclei	168
3.4.2	La funzione d'onda	169
3.4.3	Risoluzione dell'equazione	172
3.4.4	Un calcolo più accurato	175
3.4.5	Conseguenze della simmetria per scambio dei nuclei	177
3.5	Molecole a molti atomi	178
3.5.1	Passaggio a coordinate normali	178
3.5.2	Trasformazione delle coordinate	179
3.5.3	Frequenze di oscillazione	181
3.5.4	Orbitali molecolari	182
3.5.4.1	Molecola dell'acqua H_2O	182
3.5.4.2	Molecola di metano CH_4	183
3.5.4.3	Molecola di etilene C_2H_4	184
3.5.4.4	Molecola di acetilene C_2H_2	185
3.5.4.5	Molecola di benzene C_6H_6	185
3.6	Interazione molecole–radiazione	186
3.6.1	Numeri quantici e classificazione degli stati	186
3.6.2	Transizioni e regole di selezione	189
3.6.3	Spettro rotazionale	190
3.6.4	Spettro vibrazionale	193
3.6.5	Difficoltà legate al momento angolare	194
4	La Struttura dello Stato Solido	197
4.1	Teorema di Bloch	197
4.1.1	Introduzione	197
4.1.2	Teorema di Bloch	198
4.1.3	Relazione di dispersione	201
4.1.4	Alcune considerazioni sulla relazione di dispersione	204
4.2	Modello di Kronig–Penney	205
4.2.1	Introduzione al modello	205

4.2.2	Stati legati della buca a delta	206
4.2.3	Spettro del modello di Kronig e Penney	207
4.2.4	Studio dello spettro (bande e gap)	210
4.3	Vibrazioni elastiche dei reticoli	215
4.3.1	Modello Classico	215
4.3.2	Calcolo della relazione di dispersione	217
4.3.3	Modi Normali	220
4.3.4	Formalismo Hamiltoniano. Fononi.	226
4.3.5	Cenni sui reticoli tridimensionali	228
4.4	Elettrone fortemente legato	230
4.5	Proprietà di conducibilità dei solidi	233
4.5.1	Evoluzione della particella libera	233
4.5.2	Evoluzione della funzione di Bloch	234
4.5.3	Comportamento in presenza di campo elettrico	236
4.5.4	Riempimento delle bande	236
4.5.5	Un modello più accurato	238
5	Meccanica Statistica	241
5.1	Distribuzioni statistiche	241
5.1.1	Distribuzioni Classiche: Maxwell–Boltzmann	242
5.1.2	Distribuzioni quantistiche: Fermi–Dirac e Bose–Einstein	245
5.1.3	Distribuzioni di particelle classiche: calcolo standard	246
5.2	Gas perfetto	250
5.2.1	Approccio Quantistico	251
5.2.1.1	Densità degli stati in energia	251
5.2.1.2	Significato fisico di β e α	251
5.2.2	Approccio Classico	253
5.2.3	Teorema di Equipartizione di energia	254
5.3	Calori specifici: isolanti	255
5.3.1	Modello di Einstein	255
5.3.1.1	Un’applicazione del modello: il gas biatomico	258
5.3.2	Modello di Debye	262
5.4	Calori specifici: metalli	268
5.4.1	Il modello del gas di fermioni	268
5.4.2	Calcolo del livello di Fermi	271
5.4.3	Calcolo dell’energia totale	272
5.4.4	Calcolo del calore specifico	273
5.4.5	Gas di bosoni non interagenti	276
5.4.6	Temperatura critica	276
5.5	Magnetismo	280
5.5.1	Paramagnetismo	280
5.5.2	Ferromagnetismo	286
5.5.2.1	Domini di Weiss	287
5.5.2.2	Modello di Ising	292
5.5.3	Cenni sul diamagnetismo	296
A	Teorema di Wigner-Eckart	299

NOTE

Il presente lavoro è costituito dagli appunti raccolti durante il corso di Struttura della Materia tenuto dal prof. VINCENZO MARIGLIANO RAMAGLIA nell'Anno Accademico 1998-99 presso la Facoltà di Fisica dell'Università di Napoli "Federico II".

Queste note non possono tuttavia essere considerate come una trattazione esaustiva dell'argomento.

Il materiale presentato è basato sulle registrazioni delle lezioni trascritte, ampliate e dettagliate da Fabio Grazioso e messe in forma strutturata e organica e ulteriormente completate da Valeriano Barassi. Questo lavoro è distribuito liberamente nella speranza che possa essere utile nella preparazione degli esami, con la sola condizione che si citi il nome degli autori e la fonte

CONVENZIONI TIPOGRAFICHE

Nella tabella seguente sono riportate le convenzioni tipografiche utilizzate nel testo. Si è cercato fin dove possibile di evitare ambiguità laddove tradizionalmente si utilizzano gli stessi simboli per diverse quantità fisiche (ad esempio la “phi” utilizzata sia per le funzioni d’onda che per il potenziale che per la variabile angolare).

<i>Simbolo utilizzato</i>	<i>Quantità fisica</i>
$\psi, \varphi, \Psi, \Phi$	Funzione d’onda
ϕ	Fattore di fase (funzioni d’onda)
θ, ϕ	Variabili Angolari
Ω	Angolo Solido
E	Autovalore dell’Energia
E, ε	Energia
\mathcal{E}	Campo elettrico
ϕ	Potenziale Elettrostatico
Φ	Potenziale generico
ρ	Densità
μ	Potenziale chimico
μ	Momento magnetico
\hat{O}	Operatore(*)
\vec{v}	Vettore(**)
$\int_{\mathcal{O}}$	Integrale esteso ad una sfera

(*)Il simbolo di operatore $\hat{}$ è generalmente omissso per non appesantire inutilmente la notazione, è utilizzato per rimuovere ambiguità o quando essenziale ai fini della comprensione.

(**)Il simbolo $\vec{}$ è sempre utilizzato dove occorre.

La Struttura Atomica

1.1 L'atomo di idrogeno

Il problema dell'atomo di idrogeno¹ (e più in generale degli atomi idrogenoidi, cioè dei sistemi con un solo elettrone), è essenzialmente quello di un sistema fisico di due particelle interagenti tramite un potenziale centrale. Un potenziale di questo tipo presenta una simmetria radiale, ovvero dipende solo dal modulo del vettore $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$.² L'Hamiltoniana del sistema è pertanto data da:

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

Data la simmetria radiale del problema, l'Hamiltoniana è ovviamente invariante per rotazioni. Passando alle coordinate del centro di massa, si può scomporre il problema nel moto del baricentro e quello relativo delle due particelle intorno al baricentro. Questo è un cambio di coordinate canonico³ ed è dato da:

$$\begin{aligned} \vec{R} &= \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} & \vec{r} &= \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \\ \vec{P} &= \vec{p}_1 + \vec{p}_2 & \vec{p} &= \frac{m_2\vec{p}_1 - m_1\vec{p}_2}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

con la posizione poi $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (massa ridotta) e $M = m_1 + m_2$, l'Hamiltoniana diventa:

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(r) \equiv H_{C.M.} + H_r$$

e si vede che effettivamente il moto del centro di massa è separato da quello del sistema "ridotto". Questo implica che esiste (almeno) un sistema completo di soluzioni della forma $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Phi(\vec{R})\psi(\vec{r})$, con $\Phi(\vec{R})$ funzione d'onda relativa al centro di massa – che descrive quindi il moto di una particella

¹Questo paragrafo è in realtà preso da:

- "Appunti di Meccanica Quantistica" del corso del Prof. F. Nicodemi - Università di Napoli "Federico II"
- "Appunti di Meccanica Quantistica I" di V. Formato (tratto dalle lezioni del Prof. L. Biferale)

²La dipendenza del potenziale di interazione da $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ riflette il principio di azione e reazione ed è legata all'omogeneità dello spazio. La presenza del modulo invece è giustificato dalla conservazione del momento angolare, ovvero dall'invarianza per rotazione (isotropia dello spazio).

³Dire che la trasformazione è canonica in meccanica quantistica significa dire che gli operatori commutano. In effetti:

$$\begin{aligned} [r_i, P_j] &= (i\hbar - i\hbar)\delta_{ij} = 0 \\ [r_i, p_j] &= \left(\frac{m_2}{M}i\hbar + \frac{m_1}{M}i\hbar\right)\delta_{ij} = i\hbar\delta_{ij} \end{aligned}$$

libera – e $\psi(\vec{r})$ funzione d'onda del sistema “ridotto”, ovvero quella che descrive il moto relativo delle due particelle. La funzione d'onda completa del sistema ha pertanto la forma:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \vec{P} \cdot \vec{R}}$$

ma la parte interessante è naturalmente quella che descrive il moto relativo delle due particelle.⁴ L'equazione agli autovalori di questa parte assume la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Si noti che siccome H_r è invariante per rotazioni, essa commuta con il momento angolare rispetto al centro del potenziale $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$, per cui l'insieme di operatori (H, \vec{l}^2, l_z) commutano ed ammettono una base di autovettori $\psi_{E,l,m}$ in comune. Siccome H_r commuta anche con l_+ e l_- , ogni suo autovalore è almeno $(2l + 1)$ volte degenere.

Ora è utile sfruttare l'invarianza per rotazioni di H_r , scrivendo tutto in coordinate sferiche.⁵ Il laplaciano in coordinate sferiche è dato da:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} (\vec{r} \times \nabla)^2 = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2 + \frac{1}{r^2} (\vec{r} \times \nabla)^2$$

ed essendo $\vec{l} = -i\hbar r \times \nabla$, l'Hamiltoniana “ridotta” assume la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \psi(\vec{r}) + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} \psi(\vec{r}) + V(r) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Il laplaciano in coordinate sferiche

Il medesimo risultato può essere ottenuto anche per altra via. Si noti che vale la seguente identità:

$$\begin{aligned} \vec{l}^2 + (\vec{r} \cdot \vec{p})^2 &= |\vec{r} \times \vec{p}|^2 + (\vec{r} \cdot \vec{p})(\vec{r} \cdot \vec{p}) = \\ &= r^2 p^2 \sin^2 \alpha + (\vec{r} \cdot \vec{r})(\vec{p} \cdot \vec{p}) \cos^2 \alpha + i\hbar(\vec{r} \cdot \vec{p}) = \\ &= r^2 p^2 \sin^2 \alpha + r^2 p^2 \cos^2 \alpha + i\hbar(\vec{r} \cdot \vec{p}) = \\ &= r^2 p^2 + i\hbar(\vec{r} \cdot \vec{p}) \end{aligned}$$

da cui si ricava:

$$p^2 = \frac{\vec{l}^2}{r^2} - \frac{\hbar^2}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

che con la semplificazione:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] = \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} + r \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)^2 \right] = \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \end{aligned}$$

conduce all'equazione agli autovalori.

⁴Si noti che nel caso specifico dell'atomo di idrogeno poiché risulta $m_P \approx 1836 m_e$, la massa ridotta vale circa $0.999 m_e$: il centro di massa coincide praticamente con il protone ed il moto è – a tutti gli effetti – il moto dell'elettrone intorno al nucleo.

⁵Supponendo di essere nel sistema di riferimento del nucleo dell'atomo.

Siccome le variabili angolari e radiali sono ormai separate, nella base comune a H , \vec{l}^2 e l_z si può porre la soluzione nella forma $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$, ottenendo per l'equazione radiale:⁶

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rR(r)) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R(r) + V(r)R(r) = ER(r)$$

Questa equazione è indipendente dal numero quantico m e pertanto è effettivamente $2(l+1)$ volte degenera. Ponendo ora $u(r) \equiv rR(r)$, l'equazione prende infine la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r) \quad (1.1)$$

Come nel caso classico, per il moto radiale si trova un'equazione unidimensionale per una particella di massa μ nel *potenziale effettivo* $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$, con $r \in [0, +\infty)$. Il termine aggiuntivo al potenziale corrisponde al potenziale centrifugo classico.

Affiché la H_r sia ben definito sulle funzioni a quadrato sommabile in \mathbb{R}^3 occorre che l'operatore $p_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$ sia hermitiano sulle funzioni di r a quadrato sommabile rispetto alla misura $d\mu = r^2 dr$ per $r \in [0, +\infty)$, ovvero che risulti:

$$\int_0^\infty R^*(r) p_r R(r) r^2 dr = \int_0^\infty [p_r R^*(r)] R(r) r^2 dr$$

che implica:

$$\lim_{r \rightarrow 0} rR(r) = 0 \Rightarrow \lim_{r \rightarrow 0} u(r) = 0$$

restano quindi escluse dal dominio di hermiticità di H_r le funzioni che vanno nell'origine come $1/r$, che pure sono a quadrato sommabile in \mathbb{R}^3 .

Dal punto di vista del problema unidimensionale equivalente, dovendo essere $r \geq 0$ si può pensare che per evitare che la particella "penetri" nella zona "proibita" $r < 0$ occorra mettere una barriera di potenziale infinita in $r = 0$ e, come è noto dallo studio dei problemi unidimensionali, ciò comporta $u(0) = 0$.

Nel caso specifico dell'atomo di idrogeno, la massa ridotta $\mu = m_p m_e / (m_p + m_e) \sim m_e \equiv m$ coincide praticamente con la massa dell'elettrone ed il potenziale centrale è quello Coulombiano $V(r) = -e^2/r$. L'equazione (1.1) assume allora la forma:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[\frac{2mE}{\hbar^2} + \frac{2me^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0 \quad (1.2)$$

Avendo chiarito il comportamento che la funzione deve avere nell'origine, bisogna definire il comportamento per $r \rightarrow \infty$. In questo caso l'equazione diventa:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

che per $\forall E > 0$ ammette uno spettro continuo ed autostati impropri. In altri termini, la soluzione è un'onda piana:

$$u(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} r} + B e^{-i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} r}$$

⁶Infatti vale:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} rR(r)Y_l^m(\theta, \phi) + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} R(r)Y_l^m(\theta, \phi) + V(r)R(r)Y_l^m(\theta, \phi) = \\ & = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} rR(r)Y_l^m(\theta, \phi) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} R(r)Y_l^m(\theta, \phi) + V(r)R(r)Y_l^m(\theta, \phi) \end{aligned}$$

dalla quale si può omettere il fattore comune $Y_l^m(\theta, \phi)$ ed in cui le derivate parziali rispetto ad r diventano delle derivate totali.

Per analizzare il caso $E < 0$, si ponga preliminarmente $r_0 = \frac{\hbar^2}{m\varepsilon^2}$ (7) e $\varepsilon^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$. (8) L'equazione (1.2) prende allora la forma:

$$\frac{d^2 u(r)}{dr^2} + \left[-\varepsilon^2 + \frac{2}{r_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u(r) = 0$$

ponendo ora⁹ $u(r) = e^{-\varepsilon r} f(r)$ si ottiene l'equazione per $f(r)$:

$$\frac{d^2 f(r)}{dr^2} - 2\varepsilon \frac{df(r)}{dr} + \left[\frac{2}{r_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f(r) = 0 \quad (1.3)$$

con la condizione che $f(0) = 0$. Si può ora certamente richiedere che la soluzione sia espandibile in serie di potenze, pertanto si cercheranno soluzioni nella forma:

$$f(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+\alpha}$$

dove la condizione $f(0) = 0$ implica senz'altro $\alpha > 0$. Sostituendo lo sviluppo nella (1.3) si ottiene:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left[(n+\alpha)(n+\alpha-1)a_n r^{n+\alpha-2} - 2\varepsilon(n+\alpha)a_n r^{n+\alpha-1} + \frac{2}{r_0} a_n r^{n+\alpha-1} - l(l+1)a_n r^{n+\alpha-2} \right] = 0$$

Per l'indipendenza lineare delle potenze, devono quindi essere nulli tutti i coefficienti della serie. Per il termine più basso, ovvero $n = 0$ e $r^{\alpha-2}$, si ottiene:

$$[\alpha(\alpha-1) - l(l+1)] a_0 r^{\alpha-2}$$

da cui segue immediatamente:

$$\alpha(\alpha-1) = l(l+1) \quad \Rightarrow \quad \alpha = -l \text{ oppure } \alpha = l+1$$

dove però la soluzione $\alpha = -l$ deve evidentemente essere scartata a causa del comportamento richiesto nell'origine.¹⁰ Per gli altri termini, si riorganizza il resto della serie mandando n in $n+1$:

$$[\alpha(\alpha-1) - l(l+1)] a_0 r^{\alpha-2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ [(n+\alpha+1)(n+\alpha) - l(l+1)] a_{n+1} + \left(2\varepsilon(n+\alpha) - \frac{2}{r_0} \right) a_n \right\} r^{n+\alpha+1} = 0$$

da cui si ottiene la relazione di ricorrenza per calcolare i coefficienti:

$$a_{n+1} = \frac{2[\varepsilon(n+\alpha) - 1/r_0]}{(n+\alpha+1)(n+\alpha) - l(l+1)} a_n$$

con $\alpha = l(l+1)$. Da questa relazione si vede che il raggio di convergenza della serie è infinito:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_{n+1}}{a_n} = 0$$

dunque definisce una soluzione su tutto l'asse reale. Tuttavia per n grande vale $a_{n+1} \sim \frac{2\varepsilon}{n} a_n$ il che implica che il comportamento asintotico della serie sia $f(r) \rightarrow \sim e^{2\varepsilon r}$ (a meno di potenze di r), ovvero $u(r) \rightarrow \sim e^{\varepsilon r}$ che non appartiene a \mathcal{L}^2 . Quindi per un generico valore di ε (11) la soluzione dell'equazione esiste, ma non è a quadrato sommabile, e pertanto *non è fisicamente accettabile*. Per

⁷Questo è il cosiddetto *raggio di Bohr*.

⁸ ε ha le dimensioni di inverso di una lunghezza.

⁹Per avere degli stati legati.

¹⁰Il termine $n = 0$ nella sommatoria andrebbe infatti come $1/r^l$.

¹¹L'unico valore su cui si può imporre qualche restrizione, essendo n un indice e l fissato.

avere dunque soluzioni che siano accettabili *fisicamente*, occorre che la serie sia tronca e si riduca ad un polinomio, ovvero che $\exists k : a_k \neq 0 \Rightarrow a_{k+1} = 0$. Ciò avviene se $\varepsilon = 1/(k+l+1)r_0$, ovvero se:

$$E = -\frac{me^4}{2(k+l+1)^2\hbar^2} = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} \quad n \equiv k+l+1$$

questi sono i *livelli energetici dell'atomo di idrogeno*, ovvero *gli unici valori permessi per l'energia di uno stato legato affinché la soluzione dell'equazione di Schrödinger sia a quadrato sommabile*. Poiché il valore dell'energia dipende solo dal numero quantico n si vede che per ogni valore di E sono possibili tutti i valori del momento angolare con $0 \leq l \leq n-1$. Poiché ogni valore di l è $2l+1$ volte degenerare si trova che ogni livello energetico dell'atomo d'idrogeno ha degenerazione:¹²

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \sum_{l=1}^n (2l+1) = 2 \sum_{l=1}^n l + n = \frac{2n(n-1)}{2} + n = n^2 - n + n = n^2$$

Tranne che per lo stato fondamentale (non degenerare) questa è maggiore di quella comune a tutti i potenziali centrali e corrisponde all'invarianza per rotazioni. In effetti questa maggiore degenerazione è una peculiarità del potenziale coulombiano e si può dimostrare che essa corrisponde al fatto che solo questo potenziale (tra quelli che variano come potenza inversa della distanza) ammette orbite chiuse.

Dalle considerazioni svolte si ottiene che la parte radiale delle autofunzioni dell'hamiltoniana per l'atomo d'idrogeno sono della forma:

$$R_{n,l}(r) = e^{-\frac{r}{nr_0}} r^l L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/nr_0)$$

dove $L_p^q(x)$ è un polinomio in x di ordine p denominato *polinomio associato di Laguerre*. Questi polinomi sono dati da:

$$L_p^q = (-1)^q \frac{d^q}{dx^q} L_{p+q}(x)$$

e dove i *polinomi di Laguerre* sono definiti da:

$$L_p(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} (x^p e^{-x})$$

in particolare $L_0^k(x) = k!$. Si può dimostrare che i polinomi $L_p^q(x)$ hanno p zeri per $x \in [0, \infty)$. I polinomi di Laguerre costituiscono l'ortogonalizzazione delle potenze in $[0, \infty)$ rispetto alla misura e^{-x} . Una base di autostati (nel sottospazio degli stati a energia negativa) è quindi caratterizzabile con i tre numeri quantici n , l e m :

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

a meno del fattore di normalizzazione. In particolare, per il livello fondamentale si trova:

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = e^{-\varepsilon r} Y_0^0(\theta, \phi) = e^{-\varepsilon r}$$

cioè è come se l'elettrone fosse "diffuso" in un volume sferico.

1.2 Sistemi di particelle identiche

Si consideri la funzione d'onda di un sistema composto da due particelle, eventualmente identiche. Siano $\varphi_1(\vec{r}_1)$ e $\varphi_2(\vec{r}_2)$ le due funzioni d'onda delle singole particelle, ciascuna rispettivamente nello spazio di Hilbert \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 . La funzione d'onda che descrive il sistema è data dal prodotto delle due:

$$\varphi_1(\vec{r}_1) \in \mathcal{H}_1, \quad \varphi_2(\vec{r}_2) \in \mathcal{H}_2 \quad : \quad \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \in \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$$

¹²Vale la:

$$\sum_{i=1}^n i = \frac{n(n+1)}{2}$$

Ora lo stato per scambio di particelle può essere espresso in due modi a seconda che nello stato iniziale le particelle siano sovrapposte o meno:

$$\begin{cases} \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \rightarrow \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1) & \text{partic. non sovrapposte} \\ \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1) & \text{partic. sovrapposte} \end{cases}$$

Le due funzioni $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ e $\bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ sono in linea di principio diverse e potrebbero anche essere ortogonali. D'altra parte, se le due particelle sono identiche le due funzioni d'onda devono rappresentare lo stesso statico dinamico. Pertanto tutti i possibili stati generati da ψ_0 e $\bar{\psi}_0$ sono "degeneri per scambio", questo sottospazio prende quindi il nome di *sottospazio di degenerazione per scambio*.

A partire dai due stati di singola particella $\varphi_1(\vec{r}_1)$ e $\varphi_2(\vec{r}_2)$ è possibile costruire stati del sistema che sono simmetrici o antisimmetrici per scambio delle particelle, cioè quindi che restano immutati o che cambiano di segno per scambio delle due particelle. Questi stati sono espressi da:

$$\begin{aligned} \psi_0^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) + \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)] \\ \psi_0^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)] \end{aligned}$$

gli stati a simmetria definita possono essere costruiti per altro anche a partire dalle funzioni d'onda per particelle sovrapposte:

$$\begin{aligned} \psi_0^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \\ \psi_0^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \end{aligned}$$

Quindi, per un sistema composto da due particelle identiche si possono costruire due funzioni d'onda degeneri per scambio e due a simmetria definita. Il sottospazio generato da questi ultimi coincide con lo spazio di degenerazione per scambio, ma i due stati a simmetria definita godono di proprietà particolari che li rendono più interessanti.

Innanzitutto, *un autostato dell'Hamiltoniana ha sempre simmetria definita*. Questa proprietà o è già posseduta dall'autostato (nel caso non degeneri) o è facilmente ottenibile (per autostati degeneri). Per dimostrare ciò, si consideri un autostato dell'Hamiltoniana:

$$H\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

E non degeneri. L'autostato $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ è o simmetrico o antisimmetrico. Infatti se l'autostato è non degeneri, qualunque funzione d'onda che rappresenti quello stato deve appartenere alla classe di equivalenza degli elementi dello spazio di Hilbert che differiscono per una costante. D'altra parte se si scambiano le particelle la fisica del sistema non cambia, e dunque scambiando le particelle si devono avere due autofunzioni relative allo stesso autovalore dell'energia. In altre parole scambiando le particelle un'autofunzione non degeneri deve differire solo per una costante moltiplicativa.¹³

$$\mathcal{P}\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = k\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

D'altra parte, è ovvio che riscambiando le particelle si deve riottenere la funzione di partenza:

$$\mathcal{P}\mathcal{P}\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{P}k\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |k|^2\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

da cui discende immediatamente $|k|^2 = 1 \Rightarrow k = \pm 1$.

E degeneri. È sempre possibile costruire autostati (dell'autospazio relativo all'autovalore degeneri E) che siano simmetrici o antisimmetrici per scambio delle particelle:

$$\begin{aligned} \psi_0^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \\ \psi_0^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \end{aligned}$$

¹³Qui \mathcal{P} rappresenta l'operatore di permutazione delle particelle.

e poiché scambiando le particelle la fisica del sistema non deve cambiare, le due funzioni $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ e $\bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ appartengono sicuramente allo stesso autospazio degenere. Inoltre, la proprietà di simmetria/antisimmetria si conserva durante l'evoluzione temporale del sistema.

Si dimostrerà ora che il sottospazio di degenerazione per scambio ed il sottospazio generato dalla coppia di stati a simmetria definita coincidono. Si considerino i due sottospazi in questione:

$$\{\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)\}$$

questo è il sottospazio generato da uno stato arbitrario e da quello ottenuto scambiando le particelle. Gli elementi di questo sottospazio individuano tutti lo stesso stato fisico, per definizione di particelle identiche, mentre

$$\{\psi_0^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \psi_0^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\}$$

è il sottospazio generato dai due autostati a simmetria definita, l'uno simmetrico e l'altro antisimmetrico per scambio di particelle. Tutti gli elementi di questo sottospazio sono non paralleli a quelli di base e non hanno simmetria definita.

Esplicitando le due funzioni d'onda che generano il secondo sottospazio:

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)], \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \bar{\psi}_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \right\}$$

e confrontandoli con quelli del primo sottospazio, appare evidente come gli uni siano combinazione lineare degli altri. Infatti si passa da un sottospazio ad un altro tramite una matrice di trasformazione,¹⁴ ovvero:

$$\begin{bmatrix} \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \psi_0(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_0^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) & \psi_0^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{bmatrix}$$

La degenerazione di scambio introduce delle difficoltà. Per illustrare il punto, si consideri lo stato di due particelle identiche:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \alpha\psi^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \beta\psi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

con α e β arbitrari, ma tali che $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Si verifica che si tratta di uno stato a simmetria non definita appartenente al sottospazio generato dai due stati simmetrico e antisimmetrico, dunque al sottospazio di degenerazione. In altre parole le possibili scelte di α e β "coprono" il sottospazio di degenerazione.

Si calcoli ora la probabilità di trovare una qualunque delle due particelle nel punto \vec{r}' , e l'altra in un punto \vec{r}'' .¹⁵

$$\begin{aligned} Prob(\vec{r}', \vec{r}'') &= |\psi(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + |\psi(\vec{r}'', \vec{r}')|^2 = \\ &= \left[\alpha\psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') + \beta\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') \right] \times \\ &\quad \times \left[\alpha^*\psi^{*(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') + \beta^*\psi^{*(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') \right] + \\ &\quad + \left[\alpha\psi^{(S)}(\vec{r}'', \vec{r}') + \beta\psi^{(A)}(\vec{r}'', \vec{r}') \right] \times \\ &\quad \times \left[\alpha^*\psi^{*(S)}(\vec{r}'', \vec{r}') + \beta^*\psi^{*(A)}(\vec{r}'', \vec{r}') \right] = \\ &= |\alpha|^2 |\psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + \alpha\beta^* \psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'')\psi^{*(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') + \\ &\quad + \beta^*\alpha\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'')\psi^{*(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') + |\beta|^2 |\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + \\ &\quad + |\alpha|^2 |\psi^{(S)}(\vec{r}'', \vec{r}')|^2 + \alpha\beta^* \psi^{(S)}(\vec{r}'', \vec{r}')\psi^{*(A)}(\vec{r}'', \vec{r}') + \\ &\quad + \beta^*\alpha\psi^{(A)}(\vec{r}'', \vec{r}')\psi^{*(S)}(\vec{r}'', \vec{r}') + |\beta|^2 |\psi^{(A)}(\vec{r}'', \vec{r}')|^2 \end{aligned}$$

¹⁴Che è in effetti una rotazione, dal momento che $\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 1$

¹⁵Si ricordi che si vuole la probabilità che o l'una o l'altra particella si trovi in \vec{r}' o in \vec{r}'' e dunque la probabilità è la somma delle probabilità dei due singoli eventi. Si noti inoltre che qui si tratta del modulo quadro di numeri complessi e non della norma quadra funzione. Infatti si tratta del modulo quadro del valore complesso che le funzioni d'onda assumono due punti fissati.

utilizzando le proprietà di simmetria:

$$\begin{aligned}
&= |\alpha|^2 |\psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + \alpha\beta^* \psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') \psi^{*(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') + \\
&\quad + \beta^* \alpha \psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') \psi^{*(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') + |\beta|^2 |\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + \\
&\quad + |\alpha|^2 |\psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 - \alpha\beta^* \psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') \psi^{*(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') + \\
&\quad - \beta^* \alpha \psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'') \psi^{*(S)}(\vec{r}', \vec{r}'') + |\beta|^2 |\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 = \\
&= 2 \left(|\alpha|^2 |\psi^{(S)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 + |\beta|^2 |\psi^{(A)}(\vec{r}', \vec{r}'')|^2 \right)
\end{aligned}$$

Ora, questa quantità è la probabilità che una misura dia un certo risultato, cioè la probabilità di avere una certa configurazione quando il sistema si trova in questo stato a simmetria non definita. Si tratta di un osservabile e, come si può vedere, quest'osservabile dipende da α e β . Si è dunque giunti ad un assurdo: valori diversi di α (quello di β ne viene di conseguenza), comportano valori di aspettazione diversi di un osservabile, d'altra parte valori diversi di α significano passare da uno stato degenerare per scambio ad un altro. Dunque si potrebbe stabilire in quale degli stati degeneri per scambio si trova il sistema: lo scambio di particelle sarebbe legato ad un osservabile. E questo è un assurdo perché le particelle sono identiche. Per risolvere questa contraddizione si introduce il

Postulato di simmetrizzazione: *Lo stato di un sistema con (due o più) particelle identiche può essere solo una funzione d'onda simmetrica o antisimmetrica rispetto allo scambio di particelle.*

In questo modo si elimina la degenerazione di scambio, ma a prezzo di introdurre un *postulato*.

Quello che invece è dimostrabile è un legame tra la proprietà di simmetria o di antisimmetria con lo spin delle particelle:¹⁶

Teorema spin-statistica: *Se un sistema è composto da particelle identiche e le particelle hanno spin semintero, allora la funzione d'onda del sistema deve essere antisimmetrica rispetto allo scambio delle particelle (fermioni). Se le particelle hanno spin intero la funzione d'onda deve essere simmetrica rispetto allo scambio delle particelle (bosoni).*

Se l'Hamiltoniana del sistema è tale da poter essere scritta come somma di tante Hamiltoniane di singola particella, allora, se non si tenesse conto del postulato di simmetrizzazione, un'autofunzione dell'Hamiltoniana sarebbe il prodotto delle autofunzioni di singola particella (separazione delle variabili).

Dovendo invece richiedere l'antisimmetria per scambio di una qualunque coppia di particelle, bisogna costruire una opportuna combinazione lineare di tali autofunzioni di singola particella. Tale combinazione lineare risulta essere il determinante di una matrice (il cosiddetto *determinante di Slater*) costruita mettendo in colonna le diverse funzioni di singola particella, ed attribuendo ogni colonna alle diverse particelle (detto in altri termini, le funzioni di ogni riga rappresentano la particella nelle diverse posizioni):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\vec{r}_1) & \psi_{n_1}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{n_1}(\vec{r}_N) \\ \psi_{n_2}(\vec{r}_1) & \psi_{n_2}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{n_2}(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{n_N}(\vec{r}_1) & \psi_{n_N}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_{n_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}$$

Se invece si ricerca una funzione totalmente simmetrica si utilizza il *permanente*, cioè la somma di tutte le possibili permutazioni dei prodotti delle n funzioni di singola particella assegnate alle n particelle.¹⁷

¹⁶La dimostrazione riguarda però l'ambito della teoria dei campi relativistica e non verrà data in questa sede.

¹⁷In matematica, il *permanente* di una matrice quadrata $n \times n$ è definito come:

$$\text{perm}(A) = \sum_{\sigma \in S_n} \prod_{i=1}^n a_{i\sigma_i}$$

dove σ_i è una permutazione, cioè un elemento de gruppo simmetrico S_n . La definizione è simile a quella di determinante.

1.3 Atomi a due elettroni

Si tratterà qui un modello per descrivere un atomo con due elettroni. Si può pensare all'atomo di elio, ma il modello che sarà presentato va bene per qualunque ione cui rimangono due soli elettroni.

Sia Z la carica del nucleo, M la sua massa, siano poi e e m rispettivamente la carica e la massa dell'elettrone.

Per semplicità si considererà prima l'approssimazione in cui la massa del nucleo è infinitamente più grande della massa degli elettroni, evitando così di separare il centro di massa. La separazione del centro di massa – a differenza di quanto avviene per l'atomo di idrogeno – non è esatta, quindi se si studia il solo moto relativo si trascurano dei termini (termini di *polarizzazione di massa*).¹⁸

Questo è un discorso qualitativo che sarà trattato rigorosamente nel seguito. Nel seguito si giustificherà anche rigorosamente la separazione tra parte spaziale e parte di spin.

Infine, si lavorerà in unità atomiche.

In queste ipotesi, l'Hamiltoniana¹⁹ del sistema è data da:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (1.4)$$

Si noti che questa Hamiltoniana è invariante per scambio di particelle, non compaiono inoltre operatori di spin. Questo significa che per l'evoluzione del sistema si può utilizzare l'equazione di Schrödinger al posto di quella di Dirac, la quale agisce solo sulla "parte spaziale" della funzione d'onda.

In generale il postulato di simmetrizzazione e il teorema spin-statistica impongono che nel caso un sistema sia composto da due o più particelle identiche con spin semintero, i suoi autostati siano nel complesso antisimmetrici per scambio di particelle. Tuttavia, i sistemi composti da due particelle con spin $\frac{1}{2}$ godono di un'ulteriore proprietà: è possibile ottenere che anche la parte spaziale e la parte di spin prese da sole abbiano simmetria definita per scambio di particelle.

Per dimostrare questa proprietà si studieranno in dettaglio gli autostati del sistema.

1.3.1 Autostato di Singola Particella

Lo spin e la parte spaziale si riferiscono a due variabili dinamiche diverse, si può quindi descrivere lo stato di singola particella come prodotto di una funzione della posizione per una autofunzione dello spin e si possono considerare separatamente le autofunzioni di S_z relative agli autovalori $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. In altre parole, si tratta di elementi di $\mathcal{H} \otimes SU(2)$. In particolare, se lo stato di spin della particella è autostato di S_z , lo spinore sarà uno dei due elementi di base, quindi lo stato del sistema avrà la forma:

$$\psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \psi(\vec{r}) \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{oppure} \quad \psi(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \psi(\vec{r}) \end{bmatrix}$$

se invece la particella non si trova in uno stato di spin definito, ovvero non si trova in un autostato di S_z , allora la forma dello stato sarà una opportuna combinazione dei due:

$$\psi_+(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_-(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{bmatrix}$$

dove le due funzioni rappresentano rispettivamente la proiezione dello stato della particella sui due sottospazi $S_z = \frac{1}{2}$ e $S_z = -\frac{1}{2}$.

Questo è quanto emerge dalla teoria di Pauli dello spin.

1.3.2 Autostati dei Sistemi di due Particelle

Per costruire l'autostato completamente antisimmetrico che descrive il sistema composto da due particelle bisogna costruire il determinante di Slater, i cui elementi sono i due autostati di singola particella attribuiti alle due particelle. Denotando con χ_{s_n} la funzione d'onda di spin e con un numero

¹⁸Questi termini sono comunque molto piccoli e quindi trascurandoli non si commette un grosso errore.

¹⁹A nucleo fisso per quanto appena detto.

tra parentesi che specifica a quale particella sono attribuite le funzioni d'onda, il determinante è dato da:

$$\begin{vmatrix} \psi_{k_1}(\vec{r}_1)\chi_{S_1}(1) & \psi_{k_2}(\vec{r}_1)\chi_{S_2}(1) \\ \psi_{k_1}(\vec{r}_2)\chi_{S_1}(2) & \psi_{k_2}(\vec{r}_2)\chi_{S_2}(2) \end{vmatrix}$$

Le due autofunzioni della parte spaziale sono identificate da un indice k_i . Sviluppando si ottiene:

$$\psi_{k_1}(\vec{r}_1)\chi_{S_1}(1) \cdot \psi_{k_2}(\vec{r}_2)\chi_{S_2}(2) - \psi_{k_2}(\vec{r}_1)\chi_{S_2}(1) \cdot \psi_{k_1}(\vec{r}_2)\chi_{S_1}(2)$$

Il problema è che questa autofunzione – per lo spin totale – è degenera.

Infatti lo spin è un momento angolare, ed il teorema di addizione dei momenti angolari afferma che se si sommano due momento angolari il cui modulo quadro vale $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$, il modulo quadro del momento angolare totale può valere $j = |\vec{j}_1 - \vec{j}_2| = 0$ oppure $j = |\vec{j}_1 + \vec{j}_2| = 1$.

L'autovalore $s = 0$ non è degenera rispetto a S_z , mentre esistono tre autostati diversi relativi con autovalore $s = 1$ del modulo quadro dello spin totale, ma relativi a diversi autovalori rispetto a S_z . Per passare dalla rappresentazione nell'autobase relativa allo spin totale \vec{S} a quella degli autostati comuni al modulo quadro S^2 e S_z , si possono utilizzare i coefficienti di Clebsh-Gordan. Tuttavia, visto che il sistema in esame comprende solo due particelle, il calcolo diretto è ugualmente semplice. Questo calcolo fornisce per l'autofunzione dello spin totale scritta in termini delle autofunzioni di singola particella:

$$\begin{cases} \text{singoletto} \left\{ \begin{array}{l} \chi_{0,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \chi_{1,-1}(1,2) = \beta(1)\beta(2) \\ \chi_{1,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \chi_{1,1}(1,2) = \alpha(1)\alpha(2) \end{array} \right. \\ \text{tripletto} \end{cases}$$

dove i numeri a pedice indicano rispettivamente gli autovalori di S^2 e S_z del sistema totale. Il primo vettore è l'unico relativo all'autovalore $s = 0$ ed è pertanto non degenera, gli altri tre sono relativi all'autovalore degenera $s = 1$, con numeri quantici $m_s \in \{-1, 0, 1\}$ relativi a S_z . Il primo stato si dice di *singoletto*, gli altri di *tripletto*. Vale la pena notare che lo stato di singoletto è antisimmetrico, mentre quelli di tripletto sono simmetrici.

Si è quindi appena mostrato che *dal momento che lo stato totale deve essere antisimmetrico per scambio di particelle e che la parte di spin è a simmetria definita, allora anche la parte spaziale deve sempre essere a simmetria definita*. Gli stati descritti da una funzione d'onda la cui parte spaziale è simmetrica si diranno *para-stati*, mentre quelli descritti da una funzione d'onda la cui parte spaziale è antisimmetrica si diranno *orto-stati*.

Si può quindi ora ricercare lo spettro dell'Hamiltoniana a due particelle (1.4). In prima istanza si farà l'ipotesi che le due particelle non interagiscano fra di loro, trascurando quindi il relativo termine nell'Hamiltoniana che diventa:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}$$

ovvero la somma di due Hamiltoniane idrogenoidi.

1.3.3 Modello a Particelle non Interagenti

Poiché lo spettro delle singole Hamiltoniane è noto, si può costruire il determinante di Slater che rappresenterà l'autofunzione totale antisimmetrica a partire dalle autofunzioni delle singole particelle, che in questo caso sono quelle dell'atomo di idrogeno. Si indichi con $\psi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}_i)$ le parti spaziali delle autofunzioni idrogenoidi della particella i . Allora, tenendo conto anche dello spin, le autofunzioni per la singola particella sono date da:

$$\psi_{n_i, l_i, m_i}(\vec{r}_i)\chi_{s, m_s}(i)$$

dove con m_s si indica la componente z dello spin ed il pedice s per lo spin totale.²⁰ I corrispondenti autovalori in unità atomiche sono:

$$E_{n_i} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_i^2}$$

quindi gli autovalori dell'Hamiltoniana totale sono dati dalla somma:

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

L'autostato fondamentale dell'atomo di idrogeno è noto, ne consegue immediatamente che l'autostato fondamentale del sistema a due particelle non interagenti con nucleo di massa infinita è dato da (da ora in poi si lavorerà in unità atomiche con $r_B \equiv 1$):

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} Z^3 e^{-2Z(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}$$

si noti che nello stato fondamentale di singola particella, i numeri quantici l ed m non possono variare e quindi le parti spaziali delle funzioni d'onda di singola particella sono per forza uguali. Ciò significa che la parte spaziale antisimmetrica $\psi_{1,0,0}(\vec{r}_1)\psi_{1,0,0}(\vec{r}_2) - \psi_{1,0,0}(\vec{r}_2)\psi_{1,0,0}(\vec{r}_1)$ è sempre nulla. Ne consegue che la parte spaziale è simmetrica (para-stato) e pertanto quella di spin deve essere antisimmetrica (singoletto). *Quando entrambe le particelle sono nello fondamentale, queste devono avere spin opposto* (e questo salva il principio di Pauli) e non c'è l'ambiguità dovuta alla degenerazione di scambio.

1.3.4 Modello a Particelle Interagenti

In questo caso l'interazione coulombiana fra le particelle può essere trattata come perturbazione o con il metodo variazionale.

Metodo Perturbativo

L'Hamiltoniana in questo caso si scrive:

$$H = H_0 + V$$

con:

$$H_0 = -\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad V = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

occorre quindi calcolare l'elemento di matrice $\langle n | V | n \rangle$. Essendo interessati allo stato fondamentale, si prenderà in considerazione l'elemento $\langle 1 | V | 1 \rangle$.

La funzione d'onda dello stato fondamentale è:

$$\varphi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} Z^3 e^{-2Z(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}$$

pertanto la correzione al primo ordine è costituita dall'elemento di matrice:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \varphi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V | \varphi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \int_0^\infty \varphi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \varphi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{e^{-2Z(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

per semplificare il calcolo di questo integrale conviene sviluppare il termine di interazione in funzioni di Legendre e quindi di armoniche sferiche:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_2, \phi_2)$$

²⁰Questa è una vera pignoleria in questo contesto, in quanto vale sempre $\frac{1}{2}$.

dove evidentemente si è fatta la posizione $r_< = \min\{r_1, r_2\}$ e $r_> = \max\{r_1, r_2\}$. Ora, evidentemente le armoniche sferiche sono in (θ, ϕ) , mentre l'integrale è in $d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$. Occorre quindi cambiare le coordinate ed integrare sulla sfera:

$$\begin{aligned} \frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{e^{-2Z(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ \frac{Z^6}{\pi^2} \left[\int_0^\infty \sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \right] \times \\ \times e^{-2Z(r_1+r_2)} r_1^2 r_2^2 dr_1 d\Omega_1 dr_2 d\Omega_2 \end{aligned}$$

portando ora le sommatorie fuori il segno di integrale²¹ il termine si riduce a²²

$$\begin{aligned} \frac{Z^6}{\pi^2} \sum_{\substack{0 \leq l \leq \infty \\ -l \leq m \leq l}} \frac{4\pi}{2l+1} \int_{\odot_2} \left\{ \int_{\odot_1} \left[\int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right] \times \right. \\ \left. \times Y_l^{m*}(\theta_1, \phi_1) d\Omega_1 \right\} Y_2^m(\theta_2, \phi_2) d\Omega_2 \end{aligned}$$

ed essendo le variabili di integrazione diverse si possono portare fuori gli integrali uno ad uno:

$$\frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)} \sum_{\substack{0 \leq l \leq \infty \\ -l \leq m \leq l}} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \int_{\odot_2} Y_2^m(\theta_2, \phi_2) d\Omega_2 \int_{\odot_1} Y_1^{m*}(\theta_1, \phi_1) d\Omega_1$$

Consideriamo ora l'integrale sulla sfera n . Moltiplicando e dividendo per $\sqrt{4\pi}$ si ha:

$$\sqrt{4\pi} \int_{\odot_n} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Y_l^m(\theta_n, \phi_n) d\Omega_n$$

ricordando che $\frac{1}{\sqrt{4\pi}} = Y_0^0(\theta, \phi)$ e che le armoniche sferiche sono ortonormalizzate:

$$\sqrt{4\pi} \int_{\odot_n} Y_0^0(\theta, \phi) Y_l^m(\theta_n, \phi_n) d\Omega d\Omega_n = \sqrt{4\pi} \delta_{l,0} \delta_{m,0}$$

l'integrale di correzione al primo ordine diventa:

$$\begin{aligned} &= \frac{Z^6}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)} \sum_{\substack{0 \leq l \leq \infty \\ -l \leq m \leq l}} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 \delta_{l,0} \delta_{m,0} dr_1 dr_2 = \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 = \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Zr_1} e^{-Zr_2} \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 = \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[\int_0^\infty e^{-Zr_2} \frac{1}{r_>} r_2^2 dr_2 \right] dr_1 = \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-2Zr_2} \frac{1}{r_1} r_2^2 dr_2 \right] dr_1 = \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right] dr_1 \end{aligned} \tag{1.5}$$

²¹Le serie sulle armoniche sferiche convergono uniformemente, quindi il passaggio è lecito.

²²Con la notazione \int_{\odot_n} si intende un integrale esteso ad una sfera n .

ed a questo punto occorre calcolare i singoli integrali in dr_2 . Il primo può essere integrato ripetutamente per parti:

$$\begin{aligned} \int_0^R r^2 e^{-2Zr} dr &= -r^2 \frac{e^{-2Zr}}{2Z} \Big|_0^R + \int_0^R 2r \frac{e^{-2Zr}}{2Z} dr = \\ &= -\frac{R^2 e^{-2ZR}}{2Z} + \left. -r \frac{e^{-2Zr}}{2Z^2} \right|_0^R + \int_0^R \frac{e^{-2Zr}}{2Z^2} dr = \\ &= -\frac{R^2}{2Z} e^{-2ZR} - \frac{R}{2Z^2} e^{-2ZR} + \left. -\frac{e^{-2Zr}}{4Z^3} \right|_0^R = \\ &= -\frac{R^2}{2Z} e^{-2ZR} - \frac{R}{2Z^2} e^{-2ZR} + \left(-\frac{1}{4Z^3} e^{-2ZR} + \frac{1}{4Z^3} \right) = \\ &= -\frac{R^2}{2Z} e^{-2ZR} - \frac{R}{2Z^2} e^{-2ZR} - \frac{1}{4Z^3} e^{-2ZR} + \frac{1}{4Z^3} \end{aligned}$$

Anche il secondo può essere integrato per parti:

$$\begin{aligned} \int_0^R r e^{-2Zr} dr &= -\frac{r}{2Z} e^{-2Zr} \Big|_0^R + \int_0^R \frac{e^{-2Zr}}{2Z} dr = \\ &= \frac{R}{2Z} e^{-2ZR} + \left. -\frac{e^{-2Zr}}{2Z^2} \right|_0^R = \frac{R}{2Z} e^{-2ZR} + \frac{e^{-2ZR}}{4Z^2} \end{aligned}$$

e rimettendo i risultati nell'espressione totale (1.5):

$$\begin{aligned} 16Z^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_1} r_1^2 \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty r_2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right] dr_1 = \\ = 16Z^6 \int_0^\infty r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[-r_1 \frac{e^{-2Zr_1}}{2Z} - \frac{e^{-2Zr_1}}{2Z^2} - \frac{e^{-2Zr_1}}{4r_1 Z^3} + \frac{1}{4r_1 Z^3} + \right. \\ \left. + r_1 \frac{e^{-2Zr_1}}{2Z} + \frac{e^{-2Zr_1}}{4Z^2} \right] dr_1 = \\ = 16Z^6 \int_0^\infty r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[-\frac{e^{-2Zr_1}}{4Z^2} + \frac{1}{4r_1 Z^3} - \frac{e^{-2Zr_1}}{4r_1 Z^3} \right] dr_1 = \\ = 4Z^4 \int_0^\infty \left(-r_1^2 e^{-4Zr_1} + \frac{1}{Z} r_1 e^{-2Zr_1} - \frac{1}{Z} r_1 e^{-4Zr_1} \right) dr_1 \end{aligned}$$

si può quindi passare ad eseguire gli integrali separatamente. Il primo:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r^2 e^{-4Zr} dr &= -\frac{e^{-4Zr}}{4Z} r^2 \Big|_0^\infty + \int_0^\infty 2 \frac{e^{-4Zr}}{4Z} r dr = -\frac{e^{-4Zr}}{8Z^2} r \Big|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{e^{-4Zr}}{8Z^2} dr = \\ &= -\frac{e^{-4Zr}}{32Z^3} \Big|_0^\infty = \frac{1}{32Z^3} \end{aligned}$$

il secondo:

$$\int_0^\infty r e^{-2Zr} dr = -\frac{e^{-2Zr}}{2Z} r \Big|_0^\infty + \int_0^\infty 2 \frac{e^{-2Zr}}{2Z} dr = -\frac{e^{-2Zr}}{4Z^2} \Big|_0^\infty = \frac{1}{4Z^2}$$

infine il terzo:

$$\int_0^\infty r e^{-4Zr} dr = -\frac{e^{-4Zr}}{4Z} r \Big|_0^\infty + \int_0^\infty 2 \frac{e^{-4Zr}}{4Z} dr = -\frac{e^{-4Zr}}{16Z^2} \Big|_0^\infty = \frac{1}{16Z^2}$$

ottenendo finalmente la correzione al primo ordine da apportare all'autovalore di stato fondamentale dell'energia che tiene conto dell'interazione fra gli elettroni:

$$E_0^{(1)} = 4Z^2 \left(-\frac{1}{32Z^2} + \frac{1}{4Z^3} - \frac{1}{16Z^3} \right) = \frac{5}{8} Z$$

e quindi l'autovalore dello stato fondamentale corretto al primo ordine (in unità atomiche) è:

$$E_0 = -Z^2 + \frac{5}{8}Z$$

Metodo Variazionale

Si troverà ora l'autovalore dell'energia relativa all'autostato fondamentale utilizzando il metodo variazionale. Si tratta in effetti di trovare la $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ che minimizza la quantità:²³

$$\frac{\langle \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H | \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}{\langle \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}$$

La funzione $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ di prova sarà evidentemente del tipo:

$$\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{Z_e^3}{\pi} e^{-Z_e(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)}$$

dove Z_e è appunto il parametro variazionale. Questa particolare scelta è indotta dal fatto che la funzione d'onda si può fattorizzare come $\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1)\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_2)$ dove:

$$\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) = \frac{Z_e^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-Z_e \vec{r}_i}$$

rappresenta l'autostato fondamentale di un atomo idrogenoide con carica efficace Z_e (diversa da Z). Si suppone, in pratica, che questa funzione d'onda si avvicini abbastanza alla vera autofunzione perché l'introduzione di una Z_e ridotta descrive bene l'effetto di schermo di un elettrone rispetto all'altro. In altri termini, si suppone che l'interazione con l'altro elettrone si possa schematizzare come un elettrone che interagisce ancora con un campo coulombiano, ma con una carica ("efficacia") ridotta. La funzione di prova è normalizzata, pertanto non si tratta di un problema di minimo condizionato e non è necessario utilizzare il metodo dei moltiplicatori di Lagrange.

Si deve dunque calcolare l'elemento di matrice:

$$\langle \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H | \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \frac{Z_e^6}{\pi^2} \int_0^\infty e^{-Z_e(r_1+r_2)} [T_1 + T_2 + V_1 + V_2 + V_{12}] e^{-Z_e(r_1+r_2)} dr_1 dr_2$$

dove si sono fatte le posizioni:

$$\begin{aligned} T_1 &= -\frac{\nabla_{r_1}^2}{2} & T_2 &= -\frac{\nabla_{r_2}^2}{2} \\ V_1 &= V(r_1) = -\frac{Z}{r_1} & V_2 &= V(r_2) = -\frac{Z}{r_2} \\ V_{12} &= V(r_1, r_2) = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned}$$

Il calcolo dell'integrale può essere evitato sfruttando il teorema del Viriale. Infatti, l'Hamiltoniana di un atomo idrogenoide con carica nucleare Z_e è data da:

$$H_i = T_i + V_i = -\frac{\nabla_{r_i}^2}{2} - \frac{Z_e}{r_i}$$

ed essendo noto il suo stato fondamentale:

$$\begin{aligned} &\langle \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle + \langle \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \\ &= \langle \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \langle \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1)\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_2) | H_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1)\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_2) \rangle = \\ &= \langle \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | H_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) \rangle = E_0 = -\frac{Z_e^2}{2} \end{aligned}$$

²³Infatti sussiste la relazione

$$E_0 \leq \frac{\langle \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H | \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}{\langle \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle}$$

e quindi minimizzando questa quantità si riesce a stimare per eccesso E_0 .

D'altra parte la funzione del potenziale è omogenea di grado -1 ⁽²⁴⁾, si può quindi applicare il teorema del Viriale che ci permette di concludere:

$$2\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle$$

e dunque:

$$\begin{aligned} \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | H_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle &= \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle + \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = \\ &= \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle - 2\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -\frac{Z_e^2}{2} \end{aligned}$$

cioè

$$\boxed{\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = \frac{Z_e^2}{2}}$$

analogamente:

$$\begin{aligned} \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle + \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle &= \\ = -\frac{1}{2}\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle + \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle &= \\ = \frac{1}{2}\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -\frac{Z_e^2}{2} \end{aligned}$$

cioè

$$\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | -\frac{Z_e}{r_i} | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -Z_e^2$$

notiamo ora che il potenziale che si sta valutando è $-\frac{Z}{r_i}$ e non $-\frac{Z_e}{r_i}$. Bisogna pertanto moltiplicare tutto per Z/Z_e per ottenere l'elemento di matrice che interessa:

$$\boxed{\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i) | -\frac{Z}{r_i} | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_i)\rangle = -ZZ_e}$$

l'integrale $\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V_{12} | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle$ è stato invece già calcolato nel contesto della teoria delle perturbazioni, dove si era trovato:

$$\boxed{\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \frac{5}{8}Z_e}$$

Mettendo tutti i vari termini insieme si trova:

$$\begin{aligned} E_0 &\leq \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \\ &= 2\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | T_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle + 2\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V_i | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle + \\ &+ \langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V_{12} | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \\ &= 2Z_e^2 - 4ZZ_e + \frac{5}{8}Z_e \end{aligned} \quad (1.6)$$

bisogna ora trovare il minimo di questa funzione rispetto al parametro Z_e . Per far ciò basta imporre che la derivata rispetto a Z_e si annulli:

$$\frac{d}{dZ_e}\langle\varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | H | \varphi_0^{Z_e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \frac{d}{dZ_e}\left(2Z_e^2 - 4ZZ_e + \frac{5}{8}Z_e\right) = 4Z_e - 4Z + \frac{5}{8} = 0$$

ricavando:

$$Z_e = Z - \frac{5}{16}$$

²⁴Infatti:

$$V(t r_i) = -\frac{Z_e}{t r_i} = -t^{-1}\frac{Z_e}{r_i} = -t^{-1}V(r_i)$$

che risostituito nell'espressione (1.6) dell'energia:

$$\begin{aligned} E_0 &\approx \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 - 2Z \left(Z - \frac{5}{16}\right) + \frac{5}{8} \left(Z - \frac{5}{16}\right) = \\ &= Z^2 + \frac{25}{256} - \frac{10}{16}Z - 2Z^2 + \frac{10}{16}Z + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{128} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} \end{aligned}$$

ovvero l'autovalore, che sappiamo essere un'approssimazione per eccesso:

$$E_0 \approx - \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2$$

Si confronti con il risultato ottenuto con il metodo perturbativo $E_0 = -Z^2 + 5/8Z$: si nota come il metodo perturbativo corrisponda ad un metodo variazionale non ottimale. Ripristinando le corrette unità di misura, le due correzioni sono date da (indicando con $E_H = e^2/2a_0 = 13.6$ eV l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno):

$$E_{\text{pert}} = \left(-2Z^2 + \frac{5}{4}Z\right) E_H \quad E_{\text{var}} = \left(-2Z^2 + \frac{5}{4}Z - \frac{25}{128}\right) E_H = E_{\text{pert}} - \frac{25}{128} E_H$$

e quindi l'energia variazionale, che rappresenta un limite superiore all'energia, è più piccola di quella perturbativa di una quantità indipendente da Z pari a $25/128 E_H = 2.64$ eV.

Questo risultato ha una semplice interpretazione fisica: gli elettroni si schermano l'uno con l'altro e questo effetto di schermo si manifesta attraverso una riduzione della carica nucleare di $5e/16$. L'energia dello stato fondamentale è quella di una Hamiltoniana della stessa forma dell'atomo di idrogeno nella quale si è sostituita una carica efficace al vero numero atomico Z . Il confronto dei valori calcolati per i primi tre atomi idrogenoidi a due elettroni è riportato nella tabella seguente:

	Z	E_0	ϵ	E_{pert}	E_{var}	E_{sper}
He	2	-108	34	-74	-76.6	-78.6
Li^+	3	-243.5	50.5	-193	-195.6	-197.1
Be^{2+}	4	-433	67.5	-365.5	-368.1	-370.0

Lo scarto restante tra i valori calcolati e quelli misurati è troppo grande per essere attribuito alle approssimazioni e ai termini trascurati nell'Hamiltoniana. Esso è dovuto in realtà alla forma della funzione d'onda di prova in cui è del tutto assente la correlazione tra gli elettroni. Infatti la densità di probabilità di trovare i due elettroni in un punto è il prodotto di due densità di probabilità e quindi si riferisce a due eventi indipendenti, mentre ci si aspetta che la mutua repulsione correlli il moto dei due elettroni.²⁵

1.3.5 Autostati Eccitati

Si noti innanzitutto che un atomo a due elettroni con un elettrone nello stato fondamentale e l'altro "all'infinito" (ionizzato) ha un'energia minore dell'atomo con entrambi gli elettroni del primo stato eccitato. Questo vale del tutto in generale per qualunque stato con due elettroni nello stato eccitato e anche per atomi a più elettroni. Siccome il sistema tende verso lo stato a minore energia totale, ne consegue che *un atomo posto in uno stato con due elettroni eccitati si auto-ionizza* (è il cosiddetto *effetto Auger*).

Dunque gli stati che presentano due elettroni con $n > 1$ (stati eccitati) non rappresentano dei stati legati dell'atomo, poiché essendo la loro energia maggiore di quella con uno dei due elettroni nello stato fondamentale ($n = 1$) e l'altro "a infinito", esso tende a ionizzarsi.²⁶ Per questo motivo si studiano solo gli stati in cui un solo elettrone è eccitato e l'altro rimane nello stato fondamentale (stati legati "genuini").

²⁵Questo è stato preso in conto da Hylleraas usando funzioni di prova che non dipendono solo da r_1 e da r_2 ma anche da $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$.

²⁶Inoltre, la probabilità di autoionizzazione aumenta all'aumentare del numero atomico.

Nel modello a particelle indipendenti, per assegnare lo stato del sistema totale (in linguaggio tecnico “assegnare la configurazione dell’atomo”) si possono specificare i numeri quantici delle funzioni d’onda di singola particella. Utilizzando la notazione spettroscopica, si può rappresentare per esempio lo stato fondamentale con $1s, 1s$. Il primo numero è il numero quantico principale n mentre la lettera rappresenta il valore del numero quantico orbitale l secondo la convenzione:

Valore di l	Lettera	Significato
0	s	<i>sharp</i>
1	p	<i>principal</i>
2	d	<i>diffuse</i>
3	f	<i>fundamental</i>
4	g	segue alfab.
5	h	segue alfab.
...

C’è da dire che in questa notazione non compare il numero quantico magnetico m . Questo è dovuto al fatto che l’interazione tra gli elettroni (quindi l’Hamiltoniana) è a simmetria sferica in quanto non ha una direzione privilegiata, mentre m_l e m_s sono legati alla proiezione lungo un certo asse del momento angolare. Questo significa che particelle con lo stesso n , e che ruotano con lo stesso modulo (quadrato) del momento angolare – orbitale o di spin – ma attorno ad assi diversi, non possono che avere la stessa energia, cioè essere autostati degeneri di H .

Detto ciò, i primi stati eccitati che si prenderanno in considerazione saranno $1s, 2s$ e $1s, 2p$.

Per il modello a particelle indipendenti questi due stati eccitati sono degeneri in energia. Infatti in questo modello l’energia è data da:

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

in quanto l’Hamiltoniana è la somma delle due Hamiltoniane di singola particella e dunque l’autovalore è la somma degli autovalori di singola particella. Per i due stati – che sono quindi degeneri in energia – vale:

$$E_{1,2}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{4} \right) = -Z^2 \frac{5}{4}$$

Nel modello a particelle interagenti, invece, si tiene conto del solito termine di interazione coulombiano tramite la teoria delle perturbazioni.

Gli autovalori dell’energia dell’Hamiltoniana imperturbata sono degeneri rispetto ai numeri quantici l ed m (quindi autostati con diversi numeri quantici orbitale e magnetico corrispondono alla stessa energia) delle autofunzioni di singola particella, e quindi anche delle autofunzioni totali. Tra l’altro questo è espresso dal fatto che la forma degli autovalori dipende solo da n e non vi compare né l né m_l .

Inoltre c’è la cosiddetta *degenerazione di scambio*: fissata l’energia, anche una volta fissati i numeri quantici orbitale e magnetico per ognuna delle autofunzioni di singola particella, e anche se il postulato di simmetrizzazione costringe a scegliere un’autofunzione totale antisimmetrica, c’è ancora la libertà di scegliere orto-stati o para-stati.²⁷

In conclusione, si deve utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri, la quale dice che per ogni fissato autovalore degenero dell’Hamiltoniana imperturbata esistono in linea di principio tante correzioni al primo ordine quant’è l’ordine della degenerazione. E questo nel migliore dei casi, quando si dice cioè che la perturbazione “risolve completamente la degenerazione”.

Queste correzioni sono date dal sistema:

$$\det \left(\langle \varphi_{ku} | H' | \varphi_{ks} \rangle - E_{ku}^{(1)} \delta_{us} \right) = 0 \quad H' = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (1.7)$$

²⁷Questo perché a differenza del caso con entrambe le particelle nello stato fondamentale, trovandosi in due stati diversi non hanno la stessa parte spaziale della funzione d’onda e pertanto non sono obbligate ad essere simmetriche.

$E_{ku}^{(1)}$ sono le correzioni al primo ordine per ottenere gli autovalori dell'Hamiltoniana perturbata e sono dunque le incognite di questo sistema lineare.

Le φ_{ku} sono invece le autofunzioni dell'Hamiltoniana imperturbata.

k ingloba i due numeri quantici di singola particella e dunque individua un fissato autovalore dell'Hamiltoniana imperturbata.

Infine, u e s inglobano i numeri quantici orbitali e magnetici di singola particella, nonché un indice a due valori (+ e -) che distingue para-stati e orto-stati. In pratica ognuno di questi due indici scorre l'autospazio di degenerazione in questione.

Il pedice u dell'energia può creare confusione: in realtà è contenuto in k , qui lo si è evidenziato solo per rendere l'idea che esistono – in linea di principio – tante correzioni diverse per quant'è la degenerazione, e u spazia su queste.

In questo discorso si tenga presente che, nonostante le particelle siano due, per individuare lo stato eccitato basta una sola terna di numeri quantici perché una delle particelle (elettroni) è nello stato fondamentale.

Stabilito questo, si noti che la matrice (1.7) è diagonale. Infatti:

1) le autofunzioni dell'Hamiltoniana imperturbata sono rappresentate da armoniche sferiche, e sono dunque ortogonali. Inoltre la perturbazione H' è un operatore di moltiplicazione, che dunque non altera l'espressione delle autofunzioni. Nel calcolare gli elementi di matrice si devono effettuare delle integrazioni su tutto lo spazio (prodotti scalari). Se tali integrazioni sono fatte in coordinate sferiche, si possono integrare separatamente le parti angolari grazie al teorema di Fubini²⁸, e queste risulteranno essere dei prodotti scalari tra armoniche sferiche ortonormali.

2) riguardo invece la degenerazione tra orto-stati e para-stati, anche questi sono ortogonali. Infatti:

$$\begin{aligned} \langle \psi_+^{(0)} | \psi_-^{(0)} \rangle &= \langle \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) + \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) | \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) - \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) \rangle = \\ &= \langle \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) | \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) \rangle - \langle \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) | \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) \rangle + \\ &+ \langle \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) | \varphi_{n_1}(\vec{r}_1)\varphi_{n_2}(\vec{r}_2) \rangle - \langle \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) | \varphi_{n_1}(\vec{r}_2)\varphi_{n_2}(\vec{r}_1) \rangle = \\ &= 1 + 0 + 0 - 1 = 0 \end{aligned}$$

e quindi $\langle \psi_+^{(0)} | \psi_-^{(0)} \rangle = 0$

L'equazione al primo ordine si riduce quindi a:

$$\langle \varphi_{kr} | H' | \varphi_{kr} \rangle = E_{kr}^{(1)}$$

ovvero è come se si usasse la teoria delle perturbazioni per stati non degeneri. Le correzioni al primo ordine sono quindi date da:

$$\langle \psi_{nlm\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \psi_{nlm\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle$$

dove si è fatta la posizione:

$$\psi_{nlm\pm}^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} [\psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1)]$$

La costante di normalizzazione $1/\sqrt{2}$ vale nell'ipotesi che le funzioni d'onda di singola particella siano normalizzate. Si ricordi inoltre che questa è la sola parte spaziale della funzione d'onda che

²⁸Il teorema di Fubini afferma che l'integrale esteso al prodotto $A \times B$ di due intervalli può essere espresso tramite due integrali semplici:

$$\int_{A \times B} f(x, y) d(x, y) = \int_A \left(\int_B f(x, y) dy \right) dx = \int_B \left(\int_A f(x, y) dx \right) dy$$

e se risulta in particolare $f(x, y) = h(x)g(y)$, allora:

$$\int_{A \times B} f(x, y) d(x, y) = \int_A h(x) dx \cdot \int_B g(y) dy$$

descrive lo stato del sistema. Qui, il segno “+” fornisce la funzione spaziale simmetrica (orto-stato) che dovrà essere completata da uno stato di singoletto di spin, e viceversa per il segno “-” che sarà completato da uno stato di tripletto. Denotando $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = 1/r_{12}$ e sviluppando l’elemento si ottiene:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) \rangle = \\ & = \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[\psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \\ & \pm \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[\psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_1 \pm \\ & \pm \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[\psi_{100}^*(\vec{r}_2)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ & + \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[\psi_{100}^*(\vec{r}_2)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \end{aligned}$$

si noti, per inciso, che il segno dell’ultimo integrale è un “+” perché si stanno calcolando gli elementi diagonali della matrice, dunque le due autofunzioni che compaiono nel primo integrale sono uguali (anche se coniugate):

$$\begin{aligned} & = \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \\ & \pm \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[\psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_1 \pm \\ & \pm \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[\psi_{100}^*(\vec{r}_2)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\ & + \frac{1}{2} \iint_0^\infty \left[|\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_1)|^2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \end{aligned}$$

Ora, il primo ed il quarto integrale ed il secondo ed il terzo sono uguali (le variabili di integrazione sono infatti mute e si possono rinominare a piacere). Si noti anche come il primo ed il quarto siano sempre positivi mentre il secondo ed il terzo sono positivi o negativi a seconda che lo stato sia “para-” o “orto-”. Sommando si ottiene quindi:

$$\begin{aligned} & = \iint_0^\infty \left[|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \\ & \pm \iint_0^\infty \left[\psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_1 \end{aligned}$$

Il primo integrale è chiamato *integrale coulombiano* Q , o “diretto”; il secondo *integrale di scambio* K . Per l’integrale coulombiano esiste una interpretazione classica. Rispristinando le usuali unità di misura, questo integrale ha la forma:

$$\iint_0^\infty \left[|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} |\psi_{nlm}(\vec{r}_2)|^2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

poiché il modulo quadro della funzione d’onda fornisce la probabilità di trovare l’elettrone, ne consegue che la quantità:

$$\varrho(\vec{r}_i) = e|\psi_{nlm}(\vec{r}_i)|^2$$

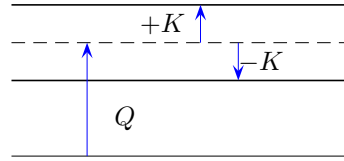
può essere interpretata come la densità di carica dovuta all’elettrone i -simo. L’integrale stesso può quindi essere interpretato come l’energia elettrostatica dei due elettroni qualora questi siano considerati come due distribuzioni elettrostatiche di carica.²⁹ L’integrale di scambio, con analoghi ragionamenti, può essere invece visto come l’autorepulsione di una distribuzione di carica $e\psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{nlm}(\vec{r}_2)$ con sé stessa, che non ha – evidentemente – un “equivalente” classico.

²⁹Ovvero, se si considera l’elettrone come un guscio sferico o – più precisamente – una sfera a densità di carica variabile.

Come si vedrà, questi integrali dipendono da l oltre che da n . Questo significa che la correzione all'energia è diversa per i diversi valori di l , e quindi autostati che erano degeneri per l'Hamiltoniana imperturbata saranno relativi ad autovalori perturbati diversi. Inoltre si nota fin da subito che la degenerazione di scambio è risolta, in quanto il segno \pm garantisce che la correzione è diversa a seconda che si considerino orto-stati o para-stati. Quindi è stata rimossa automaticamente anche la degenerazione rispetto allo spin totale (tripletto o singoletto).³⁰

Si dimostra che Q è sempre positivo (e questo è coerente con l'interpretazione classica: l'energia di interazione di due cariche positive è positiva), mentre K è sia positivo che negativo. Inoltre Q è più grande di K .

La correzione totale è quindi fatta in questo modo:



Si può dare ora la

Regola di Hund: gli stati con molteplicità di spin (totale) (o del valore del numero quantico di spin totale, S) maggiore tendono a essere più bassi in energia a causa dell'interazione coulombiana.

Gli stati con maggiore molteplicità richiedono “maggiore antisimmetria” e l'antisimmetria tende a far stare lontani tra loro gli elettroni. Infatti una funzione antisimmetrica tende ad annullarsi quando i vettori posizione (le variabili) diventano uguali (cioè quando le particelle si avvicinano) e viceversa sarà massima quanto più le particelle si allontanano. Ma elettroni lontani hanno appunto energia d'interazione coulombiana minore. È inoltre difficile avere transizioni fra stati di singoletto e tripletto, a tal punto che agli inizi gli spettroscopisti parlavano proprio di “orto-elio” e “para-elio” come di due specie distinte.

Si passerà ora finalmente al calcolo esplicito dei due integrali per trovare il termine di correzione. Innanzitutto, si scrive il termine di interazione e le autofunzioni idrogenoidi nella solita forma in termini di armoniche sferiche:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_{\lambda}^{\mu*}(\Omega_1) Y_{\lambda}^{\mu}(\Omega_2)$$

con $r_{<} = \min\{r_1, r_2\}$ e $r_{>} = \max\{r_1, r_2\}$ e come al solito l'autofunzione è data dal prodotto di una parte radiale ed una parte angolare:

$$\psi_{nlm}(\vec{r}_i) = R_{nl}(r_i) Y_l^m(\Omega_i)$$

ed infine si tenga presente che:

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi \quad Y_0^0(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Il calcolo dell'integrale coulombiano porta quindi al calcolo di:

$$Q = \iint_0^{\infty} \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} |R_{10}(r_1) Y_0^0(\Omega_1)|^2 \left[\sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^{\lambda}}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_{\lambda}^{\mu*}(\Omega_1) Y_{\lambda}^{\mu}(\Omega_2) \right] \times \\ \times |R_{nl}(r_2) Y_l^m(\Omega_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2$$

³⁰L'espressione “degenerazione di scambio”, potrebbe apparire errata, in quanto in realtà si tratta di degenerazione all'interno dello spazio generato da un autostato simmetrico e uno antisimmetrico, con gli stessi numeri quantici. In realtà è stato già dimostrato in §1.2 come questo autospazio di degenerazione coincida con quello generato da un autostato e quello ottenuto da questo scambiando le particelle (autospazio di degenerazione di scambio propriamente detto).

essendo gli indici di sommatoria indipendenti da quelli di integrazione, si possono portare gli integrandi sotto le sommatorie:

$$Q = \iint_0^\infty \int_{\mathbb{O}1} \int_{\mathbb{O}2} \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda |R_{10}(r_1)Y_0^0(\Omega_1)|^2 \times \\ \times \left[\frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1)Y_\lambda^\mu(\Omega_2) \right] |R_{nl}(r_2)Y_l^m(\Omega_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2$$

che può essere integrata termine a termine, grazie ancora alla convergenza uniforme della serie sulle armoniche sferiche:

$$Q = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \iint_0^\infty \int_{\mathbb{O}1} \int_{\mathbb{O}2} |R_{10}(r_1)Y_0^0(\Omega_1)|^2 \times \\ \times \left[\frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1)Y_\lambda^\mu(\Omega_2) \right] |R_{nl}(r_2)Y_l^m(\Omega_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2$$

si raggruppano quindi gli integrandi:

$$Q = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \int_{\mathbb{O}1} \int_{\mathbb{O}2} |Y_0^0(\Omega_1)|^2 Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1)Y_\lambda^\mu(\Omega_2)|Y_l^m(\Omega_2)|^2 \times \\ \times \left[\iint_0^\infty |R_{10}(r_1)|^2 \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} |R_{nl}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right] d\Omega_1 d\Omega_2$$

e si porta infine la parte radiale all'esterno dell'integrazione sulle coordinate angolari:

$$Q = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \left[\int_{\mathbb{O}1} \int_{\mathbb{O}2} |Y_0^0(\Omega_1)|^2 Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1)Y_\lambda^\mu(\Omega_2)|Y_l^m(\Omega_2)|^2 d\Omega_1 d\Omega_2 \times \right. \\ \left. \times \iint_0^\infty |R_{10}(r_1)|^2 \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{r_{<}^\lambda}{r_{>}^{\lambda+1}} |R_{nl}(r_2)|^2 r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \right]$$

Si consideri per ora la sola parte angolare:

$$\sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \int_{\mathbb{O}1} \int_{\mathbb{O}2} |Y_0^0(\Omega_1)|^2 Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1)Y_\lambda^\mu(\Omega_2)|Y_l^m(\Omega_2)|^2 d\Omega_1 d\Omega_2 = \\ = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \int_{\mathbb{O}1} |Y_0^0(\Omega_1)|^2 Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1) d\Omega_1 \times \int_{\mathbb{O}2} Y_\lambda^\mu(\Omega_2)|Y_l^m(\Omega_2)|^2 d\Omega_2 = \\ = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda \int_{\mathbb{O}1} Y_0^{0*}(\Omega_1)Y_0^0(\Omega_1)Y_\lambda^{\mu*}(\Omega_1) d\Omega_1 \times \int_{\mathbb{O}2} Y_\lambda^\mu(\Omega_2)Y_l^{m*}(\Omega_2)Y_l^m(\Omega_2) d\Omega_2$$

ora, anche volendo ammettere che le armoniche sferiche siano reali, e dunque il coniugio è inutile, rimane sempre un'elevazione al quadrato, che crea difficoltà nell'utilizzazione dell'ortonormalità delle armoniche sferiche. In ogni caso resta una $\delta_{l0}\delta_{m0}\delta_{\lambda l}\delta_{\mu m}$, il che implica che nelle sommatorie resti solo il termine in cui $\lambda = l = \mu = m = 0$, ovvero in definitiva:

$$Q_{nl} = \iint_0^\infty R_{10}^2(r_1)R_{nl}^2(r_2) \frac{1}{r_{>}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

La cose importanti da notare sono due:

- il risultato è maggiore di 0,
- il risultato dipende da n ed l , ma non dipende da m (numero quantico magnetico del secondo elettrone).

1.4 Atomi a molti elettroni (Introduzione)

Si vogliono ora estendere le considerazioni fatte per l'atomo di elio a tutti gli altri atomi, e quindi ad un numero qualsiasi di elettroni. A questo scopo si utilizza l'approssimazione del *campo centrale medio autoconsistente*. Questa idea fu formulata negli anni '20 da Hartree senior. Dirac diede fondamento formale a questa idea tramite un calcolo variazionale e ne esiste una versione in cui si utilizza una funzione di prova costituita da un determinante di Slater. Questa seconda idea è dovuta a Fock, quindi il metodo che ne scaturisce si chiama *metodo di Hartree-Fock*. Un'altra approssimazione è quella di Thomas–Fermi. Quest'ultima consiste nel trattare gli elettroni come particelle semiclassiche e porta anch'essa ad una sorta di campo centrale medio autoconsistente.

Approssimazione di campo centrale medio autoconsistente

Si è visto durante l'applicazione del metodo variazionale per lo stato fondamentale dell'elio che era possibile tenere conto dell'interazione elettrone-elettrone semplicemente considerando ogni elettrone interagente con il solo nucleo, ma sostituendo alla carica di questo una "carica efficace" $Z_e e$ ridotta rispetto alla carica $Z e$ reale per l'effetto di schermo degli altri elettroni. Il punto in cui entra questa nozione è quando si sceglie come funzione di prova per il metodo variazionale (sul livello fondamentale) l'autofunzione del livello fondamentale di un atomo idrogenoide con una carica nucleare $Z_e e$, e cioè una carica "ritoccata" rispetto all'atomo di idrogeno.³¹

In particolare, dal confronto dei risultati del primo ordine del metodo perturbativo e del metodo variazionale si può notare che se nel risultato del metodo perturbativo si sostituisce alla carica del nucleo il valore $Z_e e$ si ottiene lo stesso risultato del metodo variazionale.

L'idea del campo medio autoconsistente è quella che in effetti è alla base del calcolo perturbativo.

Il metodo perturbativo consiste nel partire dall'Hamiltoniana senza interazione (modello a particelle non interagenti), di cui è facile ottenere lo spettro. Gli autostati di questa Hamiltoniana sono denominati *configurazioni* e sono naturalmente degeneri. L'introduzione dell'interazione tra gli elettroni come una perturbazione rimuove questa degenerazione – del tutto o in parte – e permette di ottenere delle autofunzioni distinte di \vec{L}^2 ed \vec{S}^2 (momenti angolari totali), che sono denominate *termini*.

Purtroppo, a differenza del caso di due soli elettroni, nel caso di molti elettroni non è possibile considerare la parte di interazione tra elettroni dell'Hamiltoniana come una perturbazione, semplicemente perché non è trascurabile rispetto al potenziale centrale del nucleo, come richiede la teoria perturbativa.

L'idea base del campo medio autoconsistente consiste nel cambiare il potenziale centrale, cioè quello del modello a particelle non interagenti. In questo modo si può continuare ad utilizzare lo stesso schema, ovvero le autofunzioni di singolo elettrone. Inoltre per il modello a particelle non interagenti (cioè prima di perturbare) lo stato del sistema totale è descritto da un determinante di Slater, in modo che valga il principio di Pauli, che in questo caso si riduce essenzialmente a tenere conto del principio di esclusione nel distribuire gli elettroni negli orbitali singoli del potenziale centrale. Al potenziale coulombiano del nucleo si sostituisce tuttavia un potenziale centrale diverso.

Come accennato, il motivo che spinge a fare ciò è il seguente. Si consideri l'Hamiltoniana di un atomo con N elettroni nell'ipotesi di nucleo a massa infinita tenendo conto anche del potenziale d'interazione:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{P}_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Il problema è che non è possibile considerare il potenziale di interazione come una perturbazione dell'Hamiltoniana a particelle non interagenti perché tale perturbazione non è – in effetti – piccola.

L'idea è quindi di dividere il potenziale d'interazione in due parti. La prima, a simmetria centrale, e che è in pratica un effetto di schermo, si ingloba nell'Hamiltoniana imperturbata, mentre il pezzo rimanente si tratta come perturbazione (*interazione elettrostatica residua*). Bisogna tuttavia cercare un compromesso tra il rimpicciolire la perturbazione ed il non complicare troppo la "nuova" Hamiltoniana "imperturbata", in modo che sia comunque facile trovarne lo spettro: e proprio per questo motivo si sceglie come pezzo da inglobare nell'Hamiltoniana un potenziale a simmetria sferica, che

³¹È il caso, ed esempio, di uno ione cui sono stati tolti tutti gli elettroni meno uno.

verrà detto, appunto, *potenziale centrale medio*. In questo modo l'Hamiltoniana imperturbata è data da:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{P}_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + S(r_i) \right)$$

per la quale valgono tutte le proprietà delle Hamiltoniane con potenziale centrale, ovvero le autofunzioni dipenderanno da n , l ed m (armoniche sferiche), mentre le energie dipendono da n ed l . In altre parole, questo significa che i livelli energetici degli elettroni degli atomi a molti elettroni non dipendono più solo da n , come si trova per l'atomo di idrogeno e per gli atomi idrogenoidi, ma anche da l . E quindi il fatto che il potenziale centrale sia sferico, ma non più coulombiano, rimuove parzialmente la degenerazione dei livelli energetici rispetto a quelli di un atomo idrogenoide.

La parte rimanente di interazione elettrostatica residua si trova facendo semplicemente la differenza:

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i)$$

Questa interazione elettrostatica residua rimuoverà ulteriormente la degenerazione delle configurazioni, dando una struttura ancora più fine ai livelli.

Il problema è dunque ora trovare il potenziale centrale medio $S(r_i)$. Per questo si sono sviluppati i metodi di Hartree, Hartree-Fock e Thomas-Fermi, che saranno trattati nei prossimi paragrafi.

Cenni sul metodo di Hartree

L'idea di Hartree era la seguente: una volta assegnato un potenziale centrale a simmetria sferica $S(r_i)$ opportuno, si trova lo spettro di questa Hamiltoniana imperturbata partendo dalle Hamiltoniane di singola particella.

$$h_i = \frac{\vec{P}_i^2}{2} - \frac{1}{r_i} + S(r_i)$$

ovvero si trovano gli autostati di singola particella $\psi_i(\vec{r})$. Con queste autofunzioni di singola particella si costruisce un potenziale che rappresenta l'interazione di un elettrone con tutti gli altri nel modo seguente :

$$W_k(\vec{r}_k) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \int_0^\infty |\psi_i(\vec{r}_i)|^2 \frac{e^2}{r_{ik}} |\psi_k(\vec{r}_k)|^2 d\vec{r}_i$$

Questo integrale può essere visto in maniera semiclassica:³² ogni elettrone con la sua funzione d'onda da luogo ad una distribuzione di carica, e l'integrazione sul volume fornisce l'energia potenziale di una coppia di elettroni. La somma è quindi estesa a tutte le coppie possibili che forma l'elettrone k -esimo con tutti gli altri e questo fornisce l'energia potenziale dell'interazione di quel certo elettrone con tutti gli altri.

Questa quantità dipende dalla particolare coppia di elettroni e dagli angoli θ e ϕ della posizione dell'elettrone k -esimo: se ne prende quindi la media integrando sulla sfera e dividendo per 4π . Per eliminare la dipendenza dalla coppia k si procede in maniera analoga sommando su tutti i k e dividendo per N , ottenendo quindi:

$$\langle W \rangle(r_i) = \frac{1}{4\pi N} \sum_{k=1}^N \int_{\Omega_i} W_k(r_i, \theta_i, \phi_i) d\Omega_i$$

Questo è il cosiddetto *potenziale centrale medio*. Se le autofunzioni di partenza (o il potenziale $S(r_i)$) erano state ben scelte, questa risulta essere una costruzione rigorosa della parte sferica del potenziale del sistema, e quindi si ritrova $S(r_i)$. Se invece non è così, si usa questo potenziale medio come nuovo $S(r_i)$ e si reitera il processo.

Il calcolo pratico risulta quindi composto da tre fasi: 1) si calcola la densità di carica a partire dalle funzioni d'onda di prova; 2) si calcola quindi la distribuzione di carica e da questa il potenziale generato (*potenziale di Hartree*); 3) si risolve l'equazione di Schrödinger per ottenere le nuove

³²Fra l'altro, questo è proprio l'integrale coulombiano Q del metodo perturbativo per gli stati eccitati dell'atomo di elio.

funzioni d'onda. Queste nuove funzioni d'onda saranno in genere diverse da quelle di partenza, ma fortunatamente questo processo converge: ad un certo punto si otterranno sostanzialmente le stesse funzioni del passo precedente (e quindi la stessa $S(r_i)$). Allora il potenziale è consistente con le funzioni d'onda ed è quindi chiamato *potenziale centrale medio autoconsistente*.

Il punto cruciale è pertanto costituito dal potenziale (o le autofunzioni) di partenza.

NOTA: Dalla sola forma della Hamiltoniana H_0 si possono ricavare le proprietà di periodicità degli elementi. Il fatto che con la sola Hamiltoniana H_0 riesca a dare conto della tavola degli elementi, significa che la gran parte dell'interazione elettrone-elettrone è effettivamente descritta dal potenziale centrale.

1.5 Modello di Thomas–Fermi

Essenzialmente, si vuole costruire un potenziale centrale medio autoconsistente da sostituire al potenziale coulombiano del modello a particelle non interagenti. Il metodo di Thomas–Fermi è basato su considerazioni semiclassiche. L'aspetto prettamente quantistico è che, essendo gli elettroni dei fermioni, esiste una relazione tra il numero di elettroni presenti nell'atomo e la massima energia che essi possono raggiungere, quando il sistema si trova nello stato fondamentale. Quindi, conoscendo lo spettro dell'energia (ovvero i livelli energetici possibili), si calcola come gli elettroni li riempiono e, dato il numero di elettroni, si trova l'energia massima occupata.

1.5.1 Gas di Particelle in una Scatola

Si studierà preliminarmente il sistema costituito da N elettroni liberi ma chiusi in una scatola, quindi con la condizione al contorno che la loro funzione d'onda si annulli sui bordi della scatola.

Si supponga la scatola di forma cubica di lato L . L'Hamiltoniana degli elettroni nella scatola è pertanto data dalla sola energia cinetica (particella libera). L'equazione di Schrödinger corrispondente in una dimensione è:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E_x \psi(x) \Rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \psi(x)$$

l'equazione algebrica associata è:

$$Y^2 = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \Rightarrow Y = \pm i \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}} \equiv \pm i k_x \quad (1.8)$$

e le autofunzioni sono dunque $\psi(x) = A e^{i k_x x} + B e^{-i k_x x}$, che è meglio scrivere nella forma trigonometrica:

$$\psi(x) = A \sin k_x x + B \cos k_x x$$

Le condizioni al contorno implicano che la funzione si annulli sui bordi della scatola, quindi le due condizioni sono:

$$\begin{cases} \psi(0) = 0 \rightarrow B = 0 \\ \psi(L) = 0 \rightarrow A \sin k_x L = 0 \Rightarrow k_x L = n_x \pi \Rightarrow k_x = \frac{n_x \pi}{L} \end{cases}$$

la funzione d'onda nel caso in esame è data pertanto da:

$$\psi(x) = A \sin \left(\frac{n_x \pi}{L} x \right)$$

Per trovare gli autovalori dell'energia si parte dall'equazione di dispersione (1.8):

$$\frac{2mE_{n_x}}{\hbar^2} = \frac{n_x^2 \pi^2}{L^2} \Rightarrow E_{n_x} = \frac{\hbar^2 n_x^2 \pi^2}{2mL^2}$$

un risultato analogo si ottiene sulle altre dimensioni, pertanto le autofunzioni e gli autovalori dell'energia nel caso tridimensionale sono dati da:

$$\begin{aligned}\psi(x, y, z) &= C \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \\ E_n &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \\ n &= \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}\end{aligned}$$

ed in ognuno di questi stati si può mettere una coppia di elettroni con spin opposto. È quindi evidente che c'è degenerazione poiché ci sono più terne di valori n_x, n_y, n_z , e quindi più autostati, che corrispondono allo stesso autovalore dell'energia. Si noti che se si prendono due autofunzioni che differiscono per il segno di un n_i , queste differiscono appunto per un segno (che è una fase) e quindi descrivono lo stesso stato. In conseguenza di ciò ci si può limitare ai valori positivi di n_x, n_y e n_z senza perdita di generalità.

Quello che si vuole determinare ora è la densità di stati rispetto all'energia, cioè il numero di stati nell'intervallo di energia unitario. Questa quantità dipende evidentemente – in linea di principio – dal valore dell'energia E , e sarà quindi indicata con $\mathcal{D}(E)$. Il numero di stati compreso fra E e $E + dE$ è dato allora da $\mathcal{D}(E)dE$. Questa funzione può essere ottenuto con un metodo “grafico”.

Si è detto che ad ogni energia corrisponde un valore di $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$. Se si mettono i tre valori discreti n_x, n_y e n_z in un grafico cartesiano, si ottiene un reticolo tridimensionale in cui ogni punto rappresenta uno stato. Poiché è possibile considerare solo i valori positivi, ci si può limitare solo al primo quadrante. Inoltre, se l'energia è abbastanza grande si fa un errore piccolo nel considerare questo reticolo come continuo. Poiché in questo spazio la quantità $\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ rappresenta la distanza dall'origine, la ricerca della funzione densità di stati $\mathcal{D}(E)$ si può tradurre nel calcolare quanti punti del reticolo cadono, nel primo ottante, all'interno di una corona sferica di raggio n e $n + dn$. Poiché inoltre c'è uno stato per ogni unità di volume³³, basterà calcolare il volume di questa corona sferica (il volume di una corona sferica di raggi r e $r + dr$ è $4\pi r^2 dr$):

$$\mathcal{D}(n)dn = 2 \frac{1}{8} 4\pi n^2 dn = \pi n^2 dn$$

che rappresenta la densità di stati con energia compresa tra E_n e $E_n + dE$, in funzione del numero quantico n . Il fattore 2 dipende dal fatto che in ogni stato ci possono essere due elettroni con spin opposto. La dipendenza di questa quantità dall'energia è presto trovata:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \Rightarrow n = \sqrt{\frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2}} \quad dn = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2}} \frac{dE}{\sqrt{E}}$$

e quindi la densità di stati rispetto all'energia:

$$\begin{aligned}\mathcal{D}(E)dE &= \frac{\pi}{2} \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2}\right) E \sqrt{\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2}} \frac{dE}{\sqrt{E}} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} dE = \\ &= \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{\pi^2}\right)^{3/2} \left(\frac{2m}{\hbar^2 \pi^2}\right)^{3/2} L^3 \sqrt{E} dE\end{aligned}$$

e posto $L^3 = V$ volume della scatola si ha in definitiva:

$$\boxed{\mathcal{D}(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V \sqrt{E} dE}$$

Si dimostra che questo risultato è indipendente dalla forma della scatola e quindi non vale solo nell'ipotesi semplificatrice di scatola cubica, a patto che siano verificate le due condizioni che la

³³Un cubetto di spigolo unitario comprende un solo punto del reticolo.

densità spaziale di stati resti costante e che le dimensioni lineari della scatola siano maggiori della lunghezza d'onda degli elettroni.

Ora che è nota la densità di stati rispetto all'energia, si può trovare una quantità molto importante: la massima energia raggiunta dagli elettroni quando il sistema si trova nello stato fondamentale. In altre parole, si ricerca l'energia dell'elettrone (o degli elettroni) con energia massima quando il sistema si trova nello stato fondamentale (lo stato di minima energia, che è comunque solo energia cinetica).

Si può trovare l'energia di Fermi supponendo noto il numero totale di elettroni N presenti nel gas (numero di moli moltiplicato per il numero di Avogadro). Infatti tale numero totale si può scrivere come integrale della densità di stati $\mathcal{D}(E)$ integrata tra zero e l'energia di Fermi incognita:³⁴

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \left[\frac{2}{3} E^{3/2} \right]_0^{E_F} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E_F^{3/2} \end{aligned}$$

da cui:

$$E_F^{3/2} = 3\pi^2 \frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2}$$

ed essendo la densità spaziale degli stati definita come $\rho \equiv N/V$, si ottiene l'espressione della *densità spaziale degli stati in funzione dell'Energia di Fermi*:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}$$

1.5.2 Modello di Thomas–Fermi

Si consideri ora un atomo o uno ione con molti elettroni. Si vuole studiare questo sistema modellizzandolo come un gas di particelle classiche indipendenti immerse in un potenziale centrale $V(r)$ che le trattiene intorno al nucleo. Questo potenziale centrale è il potenziale centrale medio autoconsistente introdotto nel paragrafo §1.4 e tiene conto del potenziale del nucleo e della parte a simmetria sferica del potenziale di interazione con gli altri elettroni.

Si supponga che le particelle (elettroni) siano abbastanza numerose, in modo che le regioni in cui il potenziale è pressoché costante siano popolate da un numero sufficiente di particelle da poterle trattare col modello di gas di particelle appena sviluppato. Per ogni intervallo ci saranno dei valori diversi di E_F , e quindi di $r(E_F)$. In altre parole, queste quantità ora dipendono da r .

L'energia totale di un singolo elettrone (particella classica) è la somma di energia cinetica ed energia potenziale: $h_i = T + V(r) = T - e\phi(r)$ dove l'energia potenziale è espressa in termini del potenziale elettrostatico, e si è denotata la carica (negativa) dell'elettrone (qui $e = |e^-|$). L'energia di Fermi per definizione si trova come la parte di energia cinetica dell'energia totale massima che possono raggiungere gli elettroni (nello stato fondamentale del sistema):³⁵

$$E_{\max} = E_F(r) - e\phi(r)$$

L'energia massima che può assumere un elettrone non può invece dipendere da r . Infatti per ipotesi ci si trova in uno stato di equilibrio (stato stazionario) e se l'energia totale non fosse la stessa in

³⁴C'è qui l'ipotesi di trovarsi allo zero assoluto (il livello fondamentale), dove ogni livello permesso è occupato "ordinatamente" da un elettrone.

³⁵Scrivendo l'energia totale come somma di energia cinetica ed energia potenziale si adotta un punto di vista prettamente classico. Infatti, quantisticamente l'energia è data semplicemente dallo spettro dell'Hamiltoniana, senza distinzione tra cinetica e potenziale. Invece, scrivere la densità degli elettroni in funzione dell'energia massima è un risultato prettamente quantistico, basato sul comportamento fermionico degli elettroni (principio di esclusione di Pauli e riempimento dei livelli energetici disponibili). L'energia massima E_{\max} deve essere negativa, perché l'elettrone rimane legato: ci si trova nello stato fondamentale (zero assoluto) e lo zero dell'energia è a infinito.

ogni punto, gli elettroni tenderebbero a portarsi nelle zone in cui è più bassa, facendola diminuire e dunque non sarebbe uno stato stazionario.

Ciò posto, scrivendo la densità spaziale di stati r in funzione dell'energia di Fermi e sostituendo in essa l'energia di Fermi come la differenza fra energia massima ed energia potenziale (quest'ultima ha, per come è stata definita, un segno meno avanti):

$$\varrho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [E_F(r)]^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [E_{\max} + e\phi(r)]^{3/2}$$

si noti che:

- $V(r)$ è l'energia potenziale totale, che tiene conto della carica del nucleo e degli elettroni, ed è una funzione incognita del raggio r ,
- l'energia di Fermi è un'energia cinetica, e dunque non può essere negativa,
- si è posto $E_F(r) = E_{\max} - V(r)$

Poiché $V(r)$ è una funzione incognita, bisogna imporre come condizione che l'energia di Fermi sia positiva e questo lo si può fare imponendo che la densità di stati sia nulla per r tali che $E_F < 0$:

$$\varrho = \begin{cases} \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [E_{\max} + e\phi(r)]^{3/2} & [E_{\max} + e\phi(r)] > 0 \\ 0 & [E_{\max} + e\phi(r)] = 0 \end{cases}$$

Per esprimere tutto ciò in maniera più semplice e per passare dalle dimensioni di un'energia alle dimensioni di un potenziale elettrostatico (energia per unità di carica) si può ridefinire E_{\max} come:

$$\phi_{\max} \equiv -\frac{E_{\max}}{e} \quad \Phi(r) \equiv \left[\phi(r) + \frac{E_{\max}}{e} \right] = [\phi(r) - \phi_{\max}] = \frac{E_F}{e}$$

le condizioni da imporre diventano quindi:

$$\varrho = \begin{cases} \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [e\Phi(r)]^{3/2} & r : \Phi(r) > 0 \\ 0 & r : \Phi(r) \leq 0 \end{cases} \quad (1.9)$$

Si noti infine che nello stato fondamentale, in cui tutti gli stati disponibili sono occupati, ϱ rappresenta la distribuzione spaziale di elettroni. Dunque se si moltiplica tale distribuzione spaziale di elettroni per la carica di un elettrone si ottiene una densità di carica $e\varrho(r)$.

La $\Phi(r)$ è – come si è visto – l'energia di Fermi diviso la carica dell'elettrone: si tratta dunque di un'energia cinetica (per unità di carica). Ma tenendo presente che l'energia totale è una costante, si può “considerare” la $\Phi(r)$ come il potenziale elettrostatico.³⁶ D'altra parte, in fisica dello stato solido, si trattano anche casi in cui il sistema non è nello stato fondamentale (zero assoluto) e dunque l'energia totale non è una costante, ma una funzione nota. Anche in questo caso si può “considerare” $\Phi(r)$ come il potenziale elettrostatico in quanto differiscono per una funzione nota. In definitiva, non c'è un vero problema: la $\Phi(r)$ può essere vista come il potenziale elettrostatico in cui sono immersi gli elettroni. L'idea di fondo è di impostare un'equazione di Laplace, $\nabla^2\phi = \varrho/\varepsilon_0$, dove la densità sarà scritta in funzione dell'energia di Fermi. Tra questa e l'energia potenziale c'è solo una costante additiva, l'energia totale. Per ottenere quindi il potenziale elettrostatico dall'energia potenziale, basta dividere per la carica dell'elettrone, mentre al primo membro dell'equazione di Laplace ci sarà proprio il potenziale. Dunque l'equazione di Laplace diventerà un'equazione differenziale nella funzione “potenziale elettrostatico” ϕ . E poiché la soluzione di un'equazione differenziale è nota a meno di una costante, fa poca differenza se si usa l'energia potenziale o l'energia cinetica (energia di Fermi).

³⁶Tra l'altro si può riscrivere l'energia ponendo $E_{\max} = 0$ in modo che $\Phi(r)$ e il potenziale siano uguali a meno di un segno.

Il potenziale $\Phi(r)$ rappresenta quindi il potenziale (essenzialmente) elettrostatico in cui sono immersi gli elettroni. In altre parole si tratta del potenziale che si trova nella regione attorno al nucleo, fino ad una certa distanza, e in linea di principio fino all'infinito. Le cariche presenti, che quindi generano questo campo, sono il nucleo e *tutti* gli elettroni. Dunque questo *non* è il potenziale di cui risente un elettrone, cioè quello generato da nucleo e tutti gli altri elettroni meno lui.

Questo non deve essere confuso col potenziale centrale medio, che si ricordi è un modo per avere un modello a particelle indipendenti che però tenga conto dell'interazione con gli altri elettroni.

Si è ottenuto quindi un potenziale di tipo elettrostatico ed una densità di carica, con i quali si può impostare un'equazione di Laplace. Si noti che in unità di Gauss $1/(4\pi\epsilon_0) = 1 \Rightarrow (1/\epsilon_0) = 4\pi$:

$$\nabla^2\Phi(r) = 4\pi e\rho(r)$$

Poiché il potenziale dipende solo dal modulo del vettore posizione, si può rimpiazzare il laplaciano con la sola sua parte radiale in coordinate sferiche:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = 4\pi e\rho(r)$$

e sostituendo l'espressione della densità di stati trovata prima si ha (equazioni di Thomas-Fermi in forma temporanea):

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\Phi(r)] = \begin{cases} \frac{4\pi e}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} [e\Phi(r)]^{3/2} & r : \Phi(r) > 0 \\ 0 & r : \Phi(r) \leq 0 \end{cases}$$

Si tratta qui di equazioni differenziali non lineari del second'ordine in $\Phi(r)$ di difficile soluzione.³⁸ Innanzitutto, si devono trovare due condizioni al contorno e purtroppo se ne può trovare solo una: avvicinandosi al nucleo il potenziale centrale è essenzialmente quello dovuto al solo nucleo e cioè $\Phi(r)$ deve tendere al potenziale coulombiano di carica puntiforme Ze/r . Formalmente la condizione è espressa da:

$$\lim_{r \rightarrow 0} [r\Phi(r)] = Ze$$

Al posto di una seconda condizione al contorno si può imporre una condizione di normalizzazione richiedendo che l'integrale esteso a tutto lo spazio della densità spaziale di stati restituisca il numero totale di elettroni:³⁹

$$4\pi \int_0^\infty \rho[\Phi(r)] r^2 dr = N$$

Convieni ora dare una forma più compatta e adimensionale alle equazioni ridefinendo $\Phi(r)$ ed r . Con le seguenti posizioni e con b costante opportuna che sarà definita in seguito:

$$r \equiv bx \quad r\Phi(r) = Ze\chi(x) \quad (1.10)$$

le condizioni (1.9) diventano:

$$\begin{cases} r : \Phi(r) = 0 \Rightarrow x = r/b : \chi(x) = 0 \\ r : \Phi(r) > 0 \Rightarrow x = r/b : \chi(x) > 0 \end{cases}$$

ottenendo dunque una nuova espressione per la densità degli stati:

$$\rho = \begin{cases} \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} [e\frac{Ze}{bx}\chi(x)]^{3/2} & x : \chi(x) > 0 \\ 0 & x : \chi(x) \leq 0 \end{cases}$$

³⁷Si può arrivare alla stessa equazione per altra via, cioè considerando l'energia di Fermi come un funzionale della densità di carica e scrivere l'energia totale come somma di questo funzionale e dell'energia potenziale. Imponendo che tale energia sia minima si ottiene l'equazione di Laplace, e dunque non si tratta in realtà di semplici passaggi formali di elettrostatica.

³⁸Esistono alcuni lavori di Majorana e Miranda su questo argomento.

³⁹Si noti che r^2 viene dallo Jacobiano della trasformazione in coordinate sferiche ed il fattore 4π viene dall'integrazione sugli angoli. Infine, se l'atomo è neutro, allora $N = Z$.

che sostituita nelle equazioni di Thomas–Fermi fornisce:

$$\frac{Ze}{b^3} \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} [\chi(x)] = \begin{cases} \frac{4\pi e}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\frac{Ze}{bx} e\chi(x) \right]^{3/2} & x : \chi(x) > 0 \\ 0 & x : \chi(x) \leq 0 \end{cases}$$

ovvero:

$$\frac{Ze}{b^3} \frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} [\chi(x)] = \begin{cases} \frac{4e}{3\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{b} \right)^{3/2} \left[\frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} & x : \chi(x) > 0 \\ 0 & x : \chi(x) \leq 0 \end{cases}$$

dove si è sviluppato:

$$dr = d(bx) = bdx \quad \frac{d^2}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{d}{dr} \right) = \frac{1}{b} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{b} \frac{d}{dx} \right) = \frac{1}{b^2} \frac{d^2}{dx^2}$$

Infine, si ricava il valore di b tale da liberarsi di tutte le costanti. Per questo basta imporre che:

$$\frac{Ze}{b^3} = 4\pi e \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{b} \right)^{3/2} \quad (1.11)$$

che risolta rispetto a b fornisce:

$$\begin{aligned} b^{\frac{3}{2}-3} &= \frac{4e}{3\pi Ze} \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \\ b^{-\frac{3}{2}} &= \frac{4}{3\pi Z} \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \\ b &= \frac{4}{3\pi Z} \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^{-1} = \left(\frac{\hbar^2}{2mZe^2} \right) Z^{2/3} \frac{3\pi^{\frac{2}{3}}}{4} \\ b &= \frac{\hbar^2}{2me^2} Z^{1/3} \frac{3\pi^{\frac{2}{3}}}{4} \end{aligned}$$

con questa posizione, si ricavano finalmente le *Equazioni di Thomas–Fermi*:

$$\boxed{\begin{cases} \frac{d^2}{dx^2} \chi(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} [\chi(x)]^{3/2} & x : \chi(x) > 0 \\ \frac{d^2}{dx^2} \chi(x) = 0 & x : \chi(x) \leq 0 \end{cases}}$$

Con la condizione al contorno:

$$\lim_{r \rightarrow 0} [r\Phi(r)] = Ze \rightarrow \lim_{x \rightarrow 0} \chi(x) = \lim_{x \rightarrow 0} \left[\frac{r\Phi(r)}{Ze} \right] = \frac{Ze}{Ze} = 1$$

quindi in definitiva $\chi(0) = 1$.

Poiché, come detto, queste equazioni differenziali del secondo ordine non lineari sono di difficile risoluzione, quello che si può fare è trarre delle conclusioni qualitative sul comportamento delle soluzioni. Si noti intanto che poiché si tratta di equazioni del secondo ordine e si è imposta una sola condizione al contorno, non vale il teorema di esistenza e unicità, quindi quello che si ottiene è una famiglia di soluzioni.

In secondo luogo, per come è definita la r , trovare il valore di r (o corrispondentemente di x) per cui $\Phi(r)$ (o $\chi(x)$) si annulla significa trovare il “confine” dell’atomo, cioè il raggio r_0 al di sopra del quale (nello stato fondamentale) la densità degli elettroni è nulla.

Riguardo la soluzione $\chi(x)$ si possono dimostrare due proposizioni.

- **Se $\chi(x)$ ha uno zero, questo è unico.**

Si sa già che $\chi(0) = 1$. Si supponga che la $\chi(x)$ si annulli in x_0 per la prima volta. Questo vuol dire che tra $x = 0$ e $x = x_0$ (o almeno nell'intorno sinistro di x_0) la funzione decresce, cioè la derivata prima è negativa. D'altra parte in x_0 vale la seconda delle equazioni di Thomas–Fermi, che dice che la sua derivata seconda è nulla, e quindi $\chi(x)$ è lineare. Allora poiché era decrescente, essa continua a decrescere linearmente sotto l'asse delle x . In linea di principio esiste la possibilità che in x_0 la derivata prima $\chi'(x_0)$ sia nulla, in modo che in x_0 ci sia un punto di minimo, e quindi dopo lo zero la $\chi(x)$ risalga. Ma questa eventualità non può sussistere, perché se in x_0 anche la derivata prima fosse nulla, avremmo che in tale punto si annulla la funzione, insieme alle derivate prima e seconda. In questo caso si avrebbe la soluzione banale (la funzione identicamente nulla). Ne consegue che se $\chi(x)$ ha uno zero in x_0 , tale zero è unico.

- **Se l'atomo è neutro ($N = Z$) questo zero si trova all'infinito.**

La proprietà di normalizzazione della densità spaziale di elettroni fornisce:

$$4\pi \int_0^\infty \varrho(r)r^2 dr = N$$

Si procede a sostituire in questa l'espressione di r in funzione di $\chi(x)$ e quindi ad un cambio di variabile da r a x . Ricordando le posizioni (1.10) e l'espressione della densità di stati (1.9) si ricava:

$$\varrho(x) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\frac{Ze}{bx} \chi(x) \right]^{3/2}$$

e la condizione di normalizzazione diventa:

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[\frac{Ze^2 \chi(x)}{b} \frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} b^2 x^2 dx &= \\ = 4\pi \int_0^\infty \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m Ze^2}{\hbar^2 b} \right)^{3/2} \left[\frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} b^3 x^2 dx &= N \end{aligned}$$

e ricordando la condizione (1.11) imposta su b :

$$\frac{Z^3}{b^3} \int_0^\infty \left[\frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} b^3 x^2 dx = N$$

Inoltre, per quanto appena dimostrato, si può fermare l'integrazione a x_0 , dunque:

$$Z \int_0^{x_0} \left[\frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} x^2 dx = N \rightarrow \int_0^{x_0} \chi^{3/2}(x) \sqrt{x} dx = \int_0^{x_0} \chi^{3/2}(x) x^{-1/2} x dx = \frac{N}{Z}$$

usando ora l'equazione di Thomas–Fermi ($0 < x < x_0 \Rightarrow \chi(x) > 0$):

$$\begin{aligned} Z \int_0^{x_0} \left[\frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} x^2 dx &= \int_0^{x_0} \chi''(x) x dx = \\ &= [x\chi'(x)]_0^{x_0} - \int_0^{x_0} \chi'(x) dx = \\ &= [x\chi'(x) - \chi(x)]_0^{x_0} = \\ &= [x_0\chi'(x_0) - \chi(x_0)] - [0\chi'(0) - \chi(0)] = \frac{N}{Z} \end{aligned}$$

Ora, dalla condizione al contorno si sa che $\chi(0) = 1$ e $\chi(x_0) = 0$, ottenendo dunque:

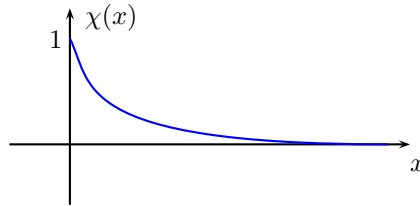
$$x_0\chi'(x_0) + 1 = \frac{N}{Z}$$

ed a questo punto bisogna distinguere i due casi, a seconda che l'atomo sia neutro ($N = Z$) o sia uno ione ($N \neq Z$).

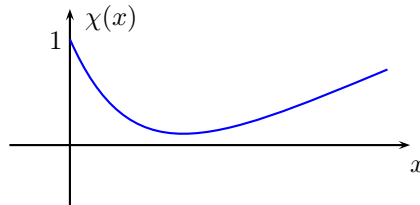
Atomi Neutri. La relazione diventa:

$$x_0 \chi'(x_0) + 1 = 1 \Rightarrow x_0 \chi'(x_0) = 0$$

Se x_0 fosse al finito, la relazione precedente implica che $\chi'(x_0) = 0$, il che ancora una volta porta a concludere che in x_0 sono nulle $\chi(x_0)$, $\chi'(x_0)$ e $\chi''(x_0)$ (quest'ultima per le equazioni di Thomas-Fermi). Ma allora la $\chi(x)$ sarebbe la soluzione banale identicamente nulla, che fra l'altro è anche in contrasto con la condizione al contorno $\chi(0) = 1$. Quindi, l'unica scelta accettabile è quella di porre x_0 all'infinito. In questo caso il grafico della $\chi(x)$ è del tipo:



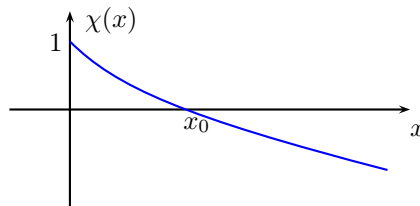
Si ricordi che si è anche dimostrato che se x_0 esiste, esso è unico. Quindi esiste anche la possibilità che la funzione non abbia zeri:



Ioni. In questo caso:

$$x_0 \chi'(x_0) + 1 = 1 \Rightarrow x_0 \chi'(x_0) = \frac{N}{Z} - 1$$

Si noti che *col modello di Thomas-Fermi si possono trattare solo ioni positivi, cioè con $N < Z$* , infatti è stato dimostrato precedentemente che deve essere $\chi'(x_0) < 0$. Il grafico della $\chi(x)$ è dunque in questo caso:



1.6 Modello di Hartree e di Hartree-Fock

Si vuole ora studiare in dettaglio un atomo a molti elettroni. Il modello utilizzato nel seguito è rappresentato dalla Hamiltoniana:

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N g_{ij} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_{ij} \quad (1.12)$$

la seconda notazione, sebbene più prolissa, sarà più comoda nel seguito. Le h_i sono le hamiltoniane di singola particella date da:

$$h_i = \frac{P_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}$$

mentre g_{ij} descrive l'interazione reciproca tra l'elettrone i -simo e j -simo:

$$g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}$$

1.6.1 Metodo di Hartree

Il metodo di Hartree consiste nel trovare l'energia di stato fondamentale dell'Hamiltoniana H variazionalmente, usando come funzione di prova un prodotto di N autofunzioni di singola particella, cioè autofunzioni delle Hamiltoniane h_i di singola particella:

$$\Phi_H(1, 2, \dots, N) = \varphi_{a1}(1)\varphi_{a2}(2) \cdots \varphi_{aN}(N)$$

Queste funzioni di singola particella sono fittizie, nel senso che al momento si può ignorare come sono fatte. Per fissare le idee si possono pensare come autofunzioni dello stato fondamentale di un atomo idrogenoide.

Si noti che questa funzione di prova non è totalmente antisimmetrica, pur avendo a che fare con elettroni (fermioni). Questo non è un problema grave perché questa è solo una funzione di prova: è sufficiente che abbia una proiezione non nulla sulle autofunzioni del sistema che devono, quelle sì, essere antisimmetriche per il postulato di antisimmetrizzazione. Questo rivela tuttavia i limiti del metodo di Hartree, il quale sarà migliorato dal metodo di Hartree-Fock.

Si tratta quindi ora di trovare il minimo del valore di aspettazione di H su queste funzioni. Oltre alla condizione di minimo, si aggiunge la condizione che le autofunzioni di singola particella siano normalizzate:⁴⁰

$$\langle \varphi_{ai}(i) | \varphi_{ai}(i) \rangle = 1$$

Per altro, questa condizione implica la normalizzazione dell'intera funzione di prova. Infatti:

$$\begin{aligned} \|\Phi_H\| &= \langle \Phi_H | \Phi_H \rangle = \\ &= \langle \varphi_{a1}(1)\varphi_{a2}(2) \cdots \varphi_{aN}(N) | \varphi_{a1}(1)\varphi_{a2}(2) \cdots \varphi_{aN}(N) \rangle = \\ &= \int \cdots \int_0^\infty (\varphi_{a1}^*(1)\varphi_{a2}^*(2) \cdots \varphi_{aN}^*(N)) \times \\ &\quad \times (\varphi_{a1}(1)\varphi_{a2}(2) \cdots \varphi_{aN}(N)) d1d2 \cdots dN = \\ &= \int \cdots \int_0^\infty |\varphi_{a1}(1)|^2 |\varphi_{a2}(2)|^2 \cdots |\varphi_{aN}(N)|^2 d1d2 \cdots dN = \\ &= \int_0^\infty |\varphi_{a1}(1)|^2 d1 \times \int_0^\infty |\varphi_{a2}(2)|^2 d2 \times \cdots \times \int_0^\infty |\varphi_{aN}(N)|^2 dN = \\ &= \langle \varphi_{a1}(1) | \varphi_{a1}(1) \rangle \cdot \langle \varphi_{a2}(2) | \varphi_{a2}(2) \rangle \cdots \langle \varphi_{aN}(N) | \varphi_{aN}(N) \rangle = 1 \end{aligned}$$

Quindi effettivamente la normalizzazione delle autofunzioni di singola particella implica la normalizzazione della funzione di prova.

Se si impone quindi che le funzioni di singola particella siano normalizzate, e di conseguenza che lo sia la funzione di prova totale, il metodo variazionale consiste nel minimizzare il valore di aspettazione dell'Hamiltoniana del sistema rispetto alla funzione di prova, cioè di minimizzare il funzionale:

$$\langle \Phi_H | H | \Phi_H \rangle \quad \text{invece di} \quad \frac{\langle \Phi_H | H | \Phi_H \rangle}{\langle \Phi_H | \Phi_H \rangle}$$

D'altra parte, il problema di trovare il minimo del funzionale diviene un problema di minimo condizionato, che si affronta utilizzando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Esplicitando il valore di aspettazione di H sulle funzioni di prova si trova:

$$\langle \Phi_H(1, 2, \dots, N) | H | \Phi_H(1, 2, \dots, N) \rangle = \langle \Phi_H | \sum_{i=1}^N h_i | \Phi_H \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_H | \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_{ij} | \Phi_H \rangle$$

⁴⁰Si noti che non è presente una δ_{ij} in quanto viene richiesta la sola normalizzazione e non l'ortogonalizzazione, altrimenti bisogna imporre $N \times N$ condizioni.

Si consideri il primo termine.

La funzione di prova può essere scritta come prodotto tensoriale.⁴¹ D'altra parte ogni Hamiltoniana h_i agisce solo su una funzione di singola particella. Dunque, portando fuori il simbolo di sommatoria (il che è lecito perché sia gli operatori hamiltoniani che il prodotto scalare sono lineari) e sfruttando la condizione di normalizzazione delle funzioni di singola particella, si ha:

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{a1}(1) \cdots \varphi_{aN}(N) | h_i | \varphi_{a1}(1) \cdots \varphi_{aN}(N) \rangle = \\ & = [\langle \varphi_{a1}(1) | \otimes \cdots \otimes \langle \varphi_{aN}(N) |] h_i [| \varphi_{a1}(1) \rangle \otimes \cdots \otimes | \varphi_{aN}(N) \rangle] = \\ & = \langle \varphi_{a1}(1) | \varphi_{a1}(1) \rangle \cdots \langle \varphi_{ai}(i) | h_i | \varphi_{ai}(i) \rangle \cdots \langle \varphi_{a1}(1) | \varphi_{aN}(N) \rangle = \\ & = \langle \varphi_{ai}(i) | h_i | \varphi_{ai}(i) \rangle \end{aligned}$$

E quindi il primo termine del valore di aspettazione diventa:

$$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_{ai}(i) | h_i | \varphi_{ai}(i) \rangle$$

d'altra parte il valore di aspettazione rappresenta un integrale nella variabile di integrazione i (variabile cumulativa di posizione e spin che compare sia all'argomento della $\varphi_{ai}(i)$ che nell'Hamiltoniana). Siccome la variabile di integrazione è muta e le h_i sono tutte identiche, si può usare sempre la stessa notazione scrivendo:

$$\sum_{i=1}^N \langle \varphi_{ai}(1) | h_1 | \varphi_{ai}(1) \rangle$$

Si noti che il pedice della $\varphi_{ai}(1)$ rimane comunque indeterminato, in quanto rappresentano N particelle identiche in N stati differenti.

Con ragionamenti analoghi si arriva ad una forma equivalente per il secondo termine:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) \rangle$$

che messa insieme al primo termine fornisce come valore di aspettazione dell'Hamiltoniana:

$$\langle H \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_{ai}(1) | h_1 | \varphi_{ai}(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) \rangle$$

il metodo variazionale consiste in una ricerca di minimo condizionato del funzionale scritto sopra (in cui la condizione è data appunto dalla normalizzazione). Secondo il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, occorre trovare il minimo del funzionale:

$$\langle H \rangle - \sum_i^N \lambda_i [\langle \varphi_{ai}(i) | \varphi_{ai}(i) \rangle - 1]$$

dove i λ_i sono i moltiplicatori incogniti. Questo equivale a imporre che la variazione sia nulla:

$$\delta \langle H \rangle - \sum_i^N \lambda_i [\delta \langle \varphi_{ai}(i) | \varphi_{ai}(i) \rangle - \delta 1] = 0$$

La variazione dell'Hamiltoniana è data da:

$$\begin{aligned} \delta \langle H \rangle = & \sum_{i=1}^N \langle \delta \varphi_{ai}(1) | h_1 | \varphi_{ai}(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^N \langle \delta \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i < j}}^N \langle \varphi_{ai}(1) \delta \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(1) \varphi_{aj}(2) \rangle + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

⁴¹In effetti, ogni funzione di singola particella agisce su uno spazio di Hilbert \mathcal{H}_i diverso, pertanto la funzione di prova agisce nello spazio $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N$.

dove i termini denominati genericamente con “complessi coniugati” derivano dall’applicare la variazione ai *ket* oltre che ai *bra*.

Bisogna ora affrontare effettivamente il problema di minimizzare questo funzionale che dipende da N funzioni $\varphi_{ai}(i)$ e dalle N costanti λ_i . La procedura utilizzata è quella di impostare N equazioni in cui si fa variare una funzione alla volta (la k -esima) ponendo le altre variazioni a zero, ovvero imponendo:

$$\delta\varphi_{ai} = 0 \quad \forall i \neq k$$

In questo caso la variazione della k -esima equazione diventa:

$$\begin{aligned} \delta\langle H \rangle = & \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_{ak}(1) | h_1 | \varphi_{ak}(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \delta\varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(1)\delta\varphi_{ak}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(1)\varphi_{ak}(2) \rangle + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

Si noti che il secondo e terzo termine differiscono per lo scambio delle variabili 1 e 2, che però sono variabili mute di integrazione. Dunque i due termini sono uguali e pertanto si possono scrivere una volta sola sopprimendo il termine 1/2:

$$\begin{aligned} \delta\langle H \rangle = & \sum_{i=1}^N \langle \delta\varphi_{ak}(1) | h_1 | \varphi_{ak}(1) \rangle + \\ & + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \delta\varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) \rangle + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

Aggiungendo i moltiplicatori di Lagrange, l’intera variazione è data da (si noti che ovviamente $\delta(1) = 0$ e che $\delta\varphi_{ai} = 0 \quad \forall i \neq k$):

$$\begin{aligned} \langle \delta\varphi_{ak}(1) | h_i | \varphi_{ak}(1) \rangle + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \delta\varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ak}(1)\varphi_{aj}(2) \rangle - \\ - \lambda_k \langle \delta\varphi_{ak}(1) | \varphi_{ak}(1) \rangle + \text{complessi coniugati} \quad (1.13) \end{aligned}$$

e con la posizione:

$$|\alpha\rangle = \left[h_1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(2) \rangle - \lambda_k \right] |\varphi_{ak}(1)\rangle$$

la variazione dell’Hamiltoniana si riscrive come:

$$\delta\langle H \rangle = \langle \delta\varphi_{ak}(1) | \alpha \rangle + \langle \alpha | \delta\varphi_{ak}(1) \rangle$$

dove il secondo termine racchiude quello che si era indicato genericamente con “complessi coniugati” nelle equazioni precedenti.

D’altra parte, la variazione $\delta\varphi_{ak}(1)$ è arbitraria, quindi si può porre:

$$|\delta\varphi_{ak}(1)\rangle = \delta_\varepsilon |\alpha\rangle$$

con δ_ε costante piccola a piacere. In queste ipotesi si ha:

$$\delta\langle H \rangle = \delta_\varepsilon \langle \alpha | \alpha \rangle + \langle \alpha | \alpha \rangle \delta_\varepsilon = 2\delta_\varepsilon \langle \alpha | \alpha \rangle$$

e quindi l’equazione per minimizzare il funzionale diventa:

$$2\delta_\varepsilon \langle \alpha | \alpha \rangle = 0$$

e poiché vale comunque $\delta_\varepsilon > 0$, allora deve risultare $\langle \alpha | \alpha \rangle = 0 \Rightarrow |\alpha\rangle = |0\rangle$. Esplicitando quindi la $|\alpha\rangle$ per la k -sima equazione di Hartree:⁴²

$$\left[h_1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(2) \rangle - \lambda_k \right] |\varphi_{ak}(1)\rangle = 0 \Rightarrow$$

$$\left[h_1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(2) \rangle \right] |\varphi_{ak}(1)\rangle = \lambda_k |\varphi_{ak}(1)\rangle$$

Il sistema delle N equazioni ottenute considerando tutti i valori di k forniranno le funzioni φ_{ai} che minimizzano il valore di aspettazione dell'Hamiltoniana e quindi forniranno una stima dell'autovalore dell'energia per lo stato fondamentale. Si noti che si devono risolvere simultaneamente tutte le N equazioni, infatti in ognuna compaiono le soluzioni di tutte le altre (a causa della sommatoria). Si tratta inoltre di un sistema di equazioni integro-differenziali (l'operatore cinetico \hat{P}^2 è infatti un operatore differenziale), quindi si tratta di un sistema che in linea di principio è più complicato del metodo diretto per trovare l'autovalore dell'energia, ovvero la risoluzione dell'equazione di Schrödinger. Le funzioni φ_{ai} inoltre non sono ortogonali tra loro, e potrebbero dunque sovrapporsi. Infatti ortogonale significa prodotto scalare nullo e quindi l'integrale del prodotto delle funzioni è nullo.⁴³

Questo metodo, anche se impraticabile (è più complesso dell'equazione di Schrödinger, come detto) è molto utile per dare un fondamento più formale all'intuizione di considerare l'elettrone come una distribuzione di carica. Infatti con una considerazione simile a quella fatta per l'integrale coulombiano (termine perturbativo per l'atomo di elio) si può considerare il termine:

$$\langle \varphi_{ak}(1) | \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \int_0^\infty \frac{|\varphi_{aj}(2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \varphi_{ak}(1) \rangle d\vec{r}_2 = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \iint_0^\infty \frac{|\varphi_{aj}(2)|^2 |\varphi_{ak}(1)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

come un termine che descrive l'interazione tra il k -esimo elettrone e tutti gli altri, descritti come distribuzioni di cariche la cui densità è data dal modulo quadro della funzione d'onda. Si riconosce in quest'equazione un'equazione agli autovalori per un operatore che assomiglia all'Hamiltoniana del sistema e quindi si potrebbe pensare che le quantità λ_k siano le energie dei singoli elettroni. Ma non è così a causa del fattore $1/2$ che manca nel termine della sommatoria (si confronti con l'Hamiltoniana del sistema (1.12)). Quindi in un certo senso è come se si contasse due volte l'energia di interazione elettrone-elettrone e questo può essere dimostrato calcolando la somma delle λ_k e confrontandola con l'energia totale del sistema.

In questo contesto diventa più chiaro il concetto di campo medio autoconsistente introdotto in §1.4. Si consideri la k -sima equazione di Hartree:

$$\left[h_1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(2) \rangle \right] |\varphi_{ak}(1)\rangle = \lambda_k |\varphi_{ak}(1)\rangle$$

In effetti, a ben vedere, questa equazione ha la forma di un'equazione di Schrödinger per una singola particella in cui compare però un termine in più. La conseguenza di questa osservazione è che il modello che ne viene fuori è quello di un sistema a particelle non interagenti (e infatti l'operatore totale è la somma di operatori di singola particella). Tuttavia nell'operatore Hamiltoniano di singola particella compare un termine che tiene conto dell'interazione con le altre particelle, infatti in esso compaiono le funzioni d'onda delle altre particelle.

È utile a questo punto fare un passo indietro: si è arrivati qui applicando un metodo variazionale all'Hamiltoniana completa ed utilizzando come funzione di prova il prodotto di funzioni d'onda

⁴²Qui le funzioni d'onda sono sempre costituite da una parte spaziale ed una parte di spin, così come le variabili chiamate "1" e "2". I prodotti scalari sono quindi intesi sempre come un'integrazione sulle variabili spaziali ed una somma su quelle di spin.

⁴³Questo accade – per la precisione – quando le due funzioni hanno supporti (insieme di punti in cui la funzione è non nulla) distinti.

di un atomo idrogenoide, e si sono trovate appunto delle equazioni per determinare il parametro variazionale di queste funzioni d'onda di singola particella, una alla volta. Ora, invece di portare fino in fondo il metodo perturbativo, forti dell'osservazione precedente sulla somiglianza ad un'equazione di Schrödinger, si può seguire un'altra strada. Convinti della validità del concetto di "operatore di singola particella" con in più un termine correttivo che tenga conto dell'interazione con le altre (il solito potenziale centrale medio) si calcola la seguente quantità:

$$W_k(\vec{r}_k) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \langle \varphi_{ak}(1) \varphi_{ai}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{ai}(2) \varphi_{ak}(1) \rangle$$

dove le funzioni d'onda sono il prodotto di una parte spaziale e di spin. Per la parte spaziale:

$$W_k(\vec{r}_k) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \int_0^\infty |\varphi_{ak}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_{ai}(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Questa formula è suggerita da due considerazioni:

1) poiché il modulo quadro della funzione d'onda dà la probabilità di trovare la particella, e ricordando che al numeratore di $1/r_{12}$ c'è in realtà una carica dell'elettrone al quadrato (che in unità atomiche vale 1), l'integrale assume il significato fisico di potenziale di interazione elettrostatica tra l' i -esimo e il k -esimo elettrone;

2) guardando l'operatore di singola particella, si nota questo è il valore di aspettazione sullo stato φ_{ak} della quantità $\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \langle \varphi_{aj}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{aj}(2) \rangle$, che si sa rappresentare la parte uguale per tutte le particelle del potenziale di interazione tra le particelle. Può inoltre essere reso a simmetria centrale integrandolo sull'angolo sferico e dividendo per 4π e quindi mediarlo sommando su k e dividendo per N .

Poiché questa quantità contiene le autofunzioni di singola particella, bisogna mettere in atto un processo iterativo.

Partendo dalle autofunzioni di atomo idrogenoide, si calcola come appena descritto il potenziale centrale medio, e poi si risolvono delle equazioni tipo Schrödinger per singola particella (equazioni di Hartree). Tuttavia utilizzando nell'espressione dell'operatore a due corpi le autofunzioni di atomo idrogenoide si sono disaccoppiate le equazioni, perché ognuna contiene solo la k -esima autofunzione incognita di singola particella e le autofunzioni di atomo idrogenoide, che sono note. Quando si sono risolte tutte le N equazioni di Hartree in questo modo, si ottengono k autofunzioni di singola particella che possono essere utilizzate, come fatto nel primo passaggio con le funzioni di atomo idrogenoide, per ricalcolare il potenziale medio. Se si ottiene lo stesso potenziale – nell'approssimazione desiderata – del passo precedente, si dice che tale potenziale è *autoconsistente*, e dunque si prendono per buone le autofunzioni di singola particella ottenute, da cui si costruisce finalmente un autostato come determinante di Slater. In caso contrario si reitera il processo.

Questo processo iterativo ci porta ad una *stima* dell'autofunzione di stato fondamentale dell'atomo e ad una espressione del potenziale centrale medio autoconsistente. Si noti che la stima così ottenuta per l'autostato fondamentale è molto rozza, e praticamente inaccettabile, in quanto per costruzione non è antisimmetrica per scambio di particelle. Questo problema viene risolto dal metodo di Hartree-Fock.

1.6.2 Metodo di Hartree-Fock

Anche in questo caso si cerca tramite il metodo variazionale l'autovalore fondamentale dell'energia di un atomo a N elettroni. La differenza col metodo di Hartree è che in questo caso si usa come funzione di prova un determinante di Slater invece di un semplice prodotto di funzioni di singola particella.

Come studio preliminare si calcolerà l'elemento di matrice di un operatore ad un corpo e di un operatore a due corpi tra due stati di un sistema di N particelle, descritti ognuno da un determinante

di Slater. Si considerino dunque due stati del sistema rappresentandoli con due determinanti di Slater:

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{vmatrix} \quad B = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} b_1(1) & b_2(1) & \cdots & b_N(1) \\ b_1(2) & b_2(2) & \cdots & b_N(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_1(N) & b_2(N) & \cdots & b_N(N) \end{vmatrix}$$

Caso di un operatore monoelettronico. Si consideri il caso di un operatore che agisce su un corpo solo:

$$\hat{F} = \sum_i^N f_i$$

dove f_i sono operatori tutti uguali ma agenti ciascuno sulla variabile i -esima. Per calcolare i vari elementi di matrice, cioè i valori dell'operatore sui due stati del sistema rappresentati da determinanti di Slater, bisogna distinguere gli elementi sulla diagonale e quelli fuori diagonale. Per gli elementi sulla diagonale:

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{vmatrix} \middle| \sum_i^N f_i \middle| \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{vmatrix} \right\rangle$$

e considerando i calcoli già svolti in precedenza,⁴⁴ si ha in definitiva:

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = \sum_i^N \langle a_i(1) | f_i | a_i(1) \rangle$$

Per gli elementi fuori diagonale invece:

$$\langle A | \hat{F} | B \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{vmatrix} \middle| \sum_i^N f_i \middle| \begin{vmatrix} b_1(1) & b_2(1) & \cdots & b_N(1) \\ b_1(2) & b_2(2) & \cdots & b_N(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_1(N) & b_2(N) & \cdots & b_N(N) \end{vmatrix} \right\rangle$$

ed analogamente a quanto visto per il sistema a due particelle, sono possibili due casi:

1) I due determinanti differiscono solo per un orbitale, sia $a_k \neq b_l$, si ha allora:

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = \pm \langle a_k(1) | f_1 | b_l(1) \rangle$$

dove il segno è “+” se i due orbitali diversi si trovano nella stessa colonna oppure se occorre un numero pari di permutazioni di colonne per riportare le due matrici alla situazione in cui tutte le colonne sono uguali meno una; “-” se questo numero di permutazioni è dispari.

2) I due determinati differiscono per più di un orbitale. In questo caso di ha:

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = 0$$

Caso di un operatore bielettronico. Si consideri il caso di un operatore che agisce su due corpi:

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N g_{ij} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N g_{ij}$$

dove g_{ij} è un operatore sempre uguale, che agisce sulla coppia particelle i e j e la somma è scritta in questo modo perché interessa qui il solo potenziale di interazione del sistema. Non bisogna quindi

⁴⁴Sviluppando i determinanti, l'operatore f_1 compare $N!$ volte, poi compare $N!$ volte l'operatore f_2 e così via, quindi si semplifica la costante di normalizzazione. In ogni termine dello sviluppo c'è l'elemento di matrice di un operatore f_i , e poi $N - 1$ prodotti scalari tra funzioni di singola particella (dette *orbitali*), che essendo normalizzate danno 1. Infine, essendo le variabili di integrazione mute, si vede che rimane solo la sommatoria sugli stati e si arriva quindi alla formula mostrata.

contare due volte ogni coppia e la particella non interagisce con se stessa. Per gli elementi sulla diagonale si ottiene:

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \frac{1}{N!} \left\langle \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{vmatrix} \middle| \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N g_{ij} \middle| \begin{vmatrix} a_1(1) & a_2(1) & \cdots & a_N(1) \\ a_1(2) & a_2(2) & \cdots & a_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_1(N) & a_2(N) & \cdots & a_N(N) \end{vmatrix} \right\rangle$$

che sviluppato fornisce:

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \sum_{\substack{k,l=1 \\ k < l}}^N [\langle a_k(1)a_l(2) | g_{ij} | a_l(1)a_k(2) \rangle - \langle a_k(1)a_l(2) | g_{ij} | a_k(1)a_l(2) \rangle]$$

i primi termini sono detti *termini diretti*, i secondi *termini di scambio*.

Per gli elementi fuori diagonale invece sono possibili tre casi:

1) I due determinanti differiscono per un solo orbitale $a_k \neq b_l$:

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \pm \sum_{\substack{k,i=1 \\ k \neq i}}^{N-1} [\langle a_k(1)a_i(2) | g_{12} | b_l(1)a_i(2) \rangle - \langle a_k(1)a_i(2) | g_{12} | a_i(1)b_l(2) \rangle]$$

dove il segno è + o - a seconda che $l - k$ sia pari o dispari rispettivamente, e la sommatoria è sugli $N-1$ termini uguali nei due determinanti.

2) I due elementi differiscono per due orbitali, $a_k \neq b_m$ e $a_l \neq b_n$:

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \pm \langle a_k(1)a_l(2) | g_{12} | b_m(1)b_n(2) \rangle - \langle a_k(1)a_l(2) | g_{12} | b_n(1)b_m(2) \rangle$$

dove il segno è + se occorre un numero pari di spostamenti (unitari) per portare b_m nella colonna k e b_n nella colonna l (quindi anche se le colonne sono le stesse), e viceversa il segno - se tale numero è dispari. Anche in questo caso si parla di termine *diretto* e di *scambio*.

3) I due determinanti differiscono per più di tre orbitali. In questo caso il termine è nullo:

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = 0$$

infatti nello sviluppare i prodotti ciascun termine conterrà almeno due stati che sono ortogonali tra loro, e quindi ogni termine si annulla.

In realtà occorreranno solo i termini diagonali, che vengono qui riportati per comodità:

$$\langle A | \hat{F} | A \rangle = \sum_i^N \langle a_i(1) | f_1 | a_i(1) \rangle$$

$$\langle A | \hat{G} | A \rangle = \sum_{\substack{k,l=1 \\ k < l}}^N [\langle a_k(1)a_l(2) | g_{ij} | a_l(1)a_k(2) \rangle - \langle a_k(1)a_l(2) | g_{ij} | a_k(1)a_l(2) \rangle]$$

1.6.3 Applicazione del Metodo di Hartree-Fock

Il metodo consiste nel trovare l'energia dello stato fondamentale di un atomo a N elettroni con il teorema variazionale, usando come funzione di prova un determinante di Slater. L'Hamiltoniana del sistema è come al solito data dalla (1.12):

$$H = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N g_{ij}$$

mentre le funzioni di prova sono date dal determinante di Slater:

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_N(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_N(2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_1(N) & \varphi_2(N) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

con φ_i autofunzioni di singola particella dell'atomo idrogenoide. Sulla base di quanto trovato nel paragrafo precedente, si vuole ora calcolare valore di aspettazione dell'Hamiltoniana su questa funzione di prova:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \\ &= \sum_i^N \langle \varphi_i(1) | h_1 | \varphi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N [\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle - \\ &\quad - \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle] \end{aligned}$$

Bisogna però tenere presente che i risultati dello studio preliminare sono subordinati crucialmente all'ipotesi di ortonormalità delle funzioni di singola particella che compongono il determinante di Slater. Dovendo ricercare il minimo di questo funzionale, si deve quindi imporre tale condizione di ortonormalità pervenendo così ad un problema di minimo condizionato con gli N^2 vincoli:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Dunque nello scrivere la condizione di minimo introduciamo N^2 moltiplicatori di Lagrange λ_{kl} :

$$\delta \langle H \rangle - \sum_{k,l} \lambda_{kl} \delta \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = 0$$

In altre parole, si possono vedere i moltiplicatori di Lagrange come una matrice $N \times N$. Si possono semplificare i calcoli tramite la proposizione seguente:

La matrice dei moltiplicatori di Lagrange è hermitiana. Si prenda la complessa coniugata dell'ultima espressione:

$$\delta \langle H \rangle - \sum_{k,l} \lambda_{kl}^* \delta \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle^* = \delta \langle H \rangle - \sum_{k,l} \lambda_{kl}^* \delta \langle \varphi_l | \varphi_k \rangle = 0$$

questa espressione segue dal fatto che l'Hamiltoniana è un operatore hermitiano e dunque i suoi autovalori sono reali. Poiché gli indici di sommatoria sono muti, si possono rinominare ed in particolare scambiare:

$$\delta \langle H \rangle - \sum_{k,l} \lambda_{lk}^* \delta \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = 0$$

che sottratta membro a membro con l'equazione iniziale fornisce:

$$\sum_{k,l} (\lambda_{kl} - \lambda_{lk}^*) \delta \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle = 0$$

e poiché la variazione non è nulla per definizione, deve risultare:

$$(\lambda_{kl} - \lambda_{lk}^*) = 0 \quad \forall k, l \neq k \quad \Rightarrow \quad \lambda_{kl} = \lambda_{lk}^* \quad \forall k, l \neq k$$

ovvero, che la matrice λ_{kl} è hermitiana.

Grazie a questa proposizione si può dimostrare che in realtà sono necessari solo N moltiplicatori di Lagrange. Infatti se la matrice dei moltiplicatori di Lagrange è hermitiana, allora è certamente

diagonalizzabile. Per definizione questo significa che esiste una trasformazione unitaria \hat{U} che applicata alla matrice λ_{kl} la rende diagonale. Si può applicare questa trasformazione a tutti i termini della condizione di minimo, effettuando in pratica un cambio di riferimento. È importante notare che il cambiamento di riferimento in questione è una trasformazione unitaria, e a seguito di una trasformazione unitaria un determinante cambia solo per un fattore di fase ininfluente. E dunque la funzione di prova, che è un determinante, rimane semplicemente moltiplicata per un fattore di fase.⁴⁵ Nella sommatoria dell'ultimo termine quindi saranno non nulli solo i termini diagonali in cui compare λ_{kk} . In altri termini, esiste una base in cui le funzioni di singola particella (orbitali) sono ortogonali. Ed in questa base la condizione di ortonormalizzazione diventa una condizione di sola normalizzazione.

Dunque, posto $\lambda_{kk} = \varepsilon_k$, la condizione di minimo diventa:

$$\delta\langle H \rangle - \sum_l^N \varepsilon_l \delta\langle \varphi_l | \varphi_l \rangle = 0$$

dove compaiono effettivamente solo N moltiplicatori di Lagrange.

Si consideri ancora una volta per il momento la sola variazione dell'Hamiltoniana.

$$\begin{aligned} \delta\langle E \rangle = \delta\langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \sum_i^N \langle \delta\varphi_i(1) | h_1 | \varphi_i(1) \rangle + \frac{1}{2} \left[\sum_i^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \langle \delta\varphi_i(1)\varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle + \right. \\ &+ \sum_n^N \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}}^N \langle \varphi_m(1)\delta\varphi_n(2) | g_{12} | \varphi_m(1)\varphi_n(2) \rangle - \sum_s^N \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq s}}^N \langle \delta\varphi_s(1)\varphi_p(2) | g_{12} | \varphi_p(1)\varphi_s(2) \rangle - \\ &\left. - \sum_r^N \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq r}}^N \langle \varphi_q(1)\delta\varphi_r(2) | g_{12} | \varphi_r(1)\varphi_q(2) \rangle \right] + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

dove si sono separate le sommatorie per chiarezza e con il termine “complessi coniugati” si intendono sempre le variazioni applicate sui *ket*. In analogia a quanto fatto in precedenza, facendo variare una sola φ_k per volta si ha:

$$\begin{aligned} \delta\langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \langle \delta\varphi_k(1) | h_1 | \varphi_k(1) \rangle + \frac{1}{2} \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \langle \delta\varphi_k(1)\varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_j(2) \rangle + \right. \\ &+ \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq k}}^N \langle \varphi_m(1)\delta\varphi_k(2) | g_{12} | \varphi_m(1)\varphi_k(2) \rangle - \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq k}}^N \langle \delta\varphi_k(1)\varphi_p(2) | g_{12} | \varphi_p(1)\varphi_k(2) \rangle - \\ &\left. - \sum_{\substack{q=1 \\ q \neq k}}^N \langle \varphi_q(1)\delta\varphi_k(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_q(2) \rangle \right] + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

che, rinominando gli indici muti delle sommatorie fornisce:

$$\begin{aligned} \delta\langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \langle \delta\varphi_k(1) | h_1 | \varphi_k(1) \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N [\langle \delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_i(2) \rangle + \langle \varphi_i(1)\delta\varphi_k(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_k(2) \rangle - \\ &- \langle \delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_k(2) \rangle - \langle \varphi_i(1)\delta\varphi_k(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_i(2) \rangle] + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

⁴⁵ Infatti si deve moltiplicare (ogni elemento della) matrice del determinante di Slater per la matrice unitaria del cambio di base a destra e a sinistra, ma il determinante di tale matrice è a modulo unitario per definizione, e quindi rimane un fattore di fase.

Si noti ora (in maniera analoga a quanto fatto per il metodo di Hartree) che il secondo e terzo termine, come il quarto ed il quinto, cambiano solo per lo scambio delle variabili 1 e 2, che però essendo variabili di integrazione mute si possono rinominare a piacere ed in particolare scambiare tra di loro, mentre l'operatore g_{12} è simmetrico. Quindi questi termini sono uguali e si possono sommare eliminando il fattore 1/2:

$$\begin{aligned} \delta\langle\Phi | H | \Phi\rangle &= \langle\delta\varphi_k(1) | h_1 | \varphi_k(1)\rangle + \\ &+ \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq k}}^N [\langle\delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_i(2)\rangle - \\ &- \langle\delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_k(2)\rangle] + \text{complessi coniugati} \end{aligned}$$

La condizione di minimo è data dunque da:

$$\begin{aligned} \langle\delta\varphi_k(1) | h_1 | \varphi_k(1)\rangle + \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq k}}^N [\langle\delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(1)\varphi_i(2)\rangle - \\ - \langle\delta\varphi_k(1)\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(1)\varphi_k(2)\rangle] - \varepsilon_k \langle\delta\varphi_k | \varphi_k\rangle + \text{complessi coniugati} = 0 \end{aligned}$$

Sempre seguendo la strada vista con il metodo Hartree, si pone:

$$|\psi\rangle = h_1|\varphi_k(1)\rangle + \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq k}}^N \langle\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2)\rangle |\varphi_k(1)\rangle - \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq k}}^N \langle\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2)\rangle |\varphi_i(1)\rangle - \varepsilon_k |\varphi_k(1)\rangle$$

Si noti che a differenza del metodo di Hartree, nel termine di scambio non si può mettere in evidenza alcun vettore. La condizione di minimo è dunque infine:

$$\langle\delta\varphi_k(1) | \psi\rangle + \text{complessi coniugati} = 0$$

e siccome la variazione $\delta\varphi_k(1)$ è arbitraria, si può porre $|\delta\varphi_k(1)\rangle = \delta_\varepsilon |\psi\rangle$ con δ_ε piccolo a piacere. In questo caso, la condizione di minimo diventa:

$$2\delta_\varepsilon \langle\psi | \psi\rangle = 0 \rightarrow |\psi\rangle = |0\rangle$$

cioè:⁴⁶

$$h_1|\varphi_k(1)\rangle + \sum_{i=1}^N \langle\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2)\rangle |\varphi_k(1)\rangle - \sum_{i=1}^N \langle\varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2)\rangle |\varphi_i(1)\rangle - \varepsilon_k |\varphi_k(1)\rangle = 0$$

Il sistema costituito dalle N equazioni ottenute variando k costituiscono le *equazioni di Hartree-Fock*.

La prima differenza con le equazioni di Hartree è costituita proprio dall'includere nelle sommatorie anche i termini $i = k$. Infatti in questo approccio il termine diretto ed il termine di scambio sono uguali per tutte le equazioni di Hartree-Fock, mentre il termine diretto delle equazioni di Hartree era diverso per ognuna delle singole equazioni, proprio perché mancava il termine k -esimo della sommatoria. La forma di queste equazioni è del tipo "equazione di Schrödinger", nel senso che si tratta di un'equazione agli autovalori per un certo operatore. Per renderla più evidente, si definisce il *potenziale di Hartree-Fock* come segue:

$$V \equiv -\frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_i^{\text{dir}} + \sum_{i=1}^N \hat{V}_i^{\text{ex}}$$

⁴⁶Il fatto di escludere $i = k$ dalla somma è in effetti superfluo in quanto per $i = k$ il termine diretto e quello di scambio si annullano.

dove si sono utilizzate le definizioni per l'Operatore potenziale diretto:

$$\hat{V}_i^{\text{dir}}|\varphi_{ak}(1)\rangle \equiv \langle\varphi_{ai}(2)|\frac{1}{r_{12}}|\varphi_{ai}(2)\rangle|\varphi_{ak}(1)\rangle$$

e per l'Operatore potenziale di scambio:

$$\hat{V}_i^{\text{ex}}|\varphi_{ak}(1)\rangle \equiv \langle\varphi_{ai}(1)|\frac{1}{r_{12}}|\varphi_{ai}(1)\rangle|\varphi_{ak}(2)\rangle$$

Come si vede il potenziale diretto è rappresentato da un semplice operatore di moltiplicazione, mentre il potenziale di scambio è rappresentato da un operatore a nucleo integrale. Il termine del potenziale diretto:

$$\sum_{i=1}^N \langle\varphi_i(2)|g_{12}|\varphi_i(2)\rangle|\varphi_k(1)\rangle = \left[e^2 \int_0^\infty \sum_{i=1}^N \frac{|\varphi_i(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \right] \varphi_k(\vec{r}_1)$$

si può leggere come un potenziale esterno in cui sono immersi gli elettroni e che è dovuto alla somma di distribuzioni di carica di elettrone la cui densità è data dal modulo quadro degli orbitali. Notare che, come osservato sopra, la somma si può estendere a tutti gli orbitali, anche il k -esimo, sarà infatti il termine di scambio ad "aggiustare le cose". Si può dunque dire che questo termine esprime un potenziale dovuto a tutti gli elettroni compreso quello che ne risente. Inoltre, l'operatore tra parentesi non dipende dallo spin: infatti compare lo stesso stato sia come *bra* che come *ket*, mentre l'operatore g_{12} agisce solo sulla parte spaziale. Quindi le due parti di spin possono essere portate fuori dall'integrale ed essendo normalizzate, danno 1.

Il termine:

$$\sum_{i=1}^N \langle\varphi_i(2)|g_{12}|\varphi_k(2)\rangle|\varphi_i(1)\rangle$$

si può leggere invece come un operatore a nucleo integrale applicato a φ_k . Questo operatore dipende dallo spin degli stati φ_k e φ_i : infatti, se la parte di spin di φ_k è opposta alla parte di spin di φ_i , poiché si integra su una variabile che comprende la variabile di spin, il risultato è zero. Per tenere conto di ciò, nell'esplicitare tale termine bisogna introdurre una delta di Kroneker:

$$\sum_{i=1}^N \langle\varphi_i(2)|g_{12}|\varphi_k(2)\rangle|\varphi_i(1)\rangle = \int_0^\infty \left[\sum_{i=1}^N \delta(m_s^i, m_s^k) \varphi_i^*(\vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_2) \right] \varphi_k(\vec{r}_1) d\vec{r}_2$$

Le equazioni di Hartree–Fock sono più complicate di quelle di Hartree, soprattutto per la presenza del potenziale di scambio che è un potenziale non locale (cioè non è una funzione del punto da moltiplicare semplicemente per lo stato dell'elettrone in questione), ma è un operatore a nucleo integrale che dipende dagli stati di tutti i rimanenti elettroni.

La presenza del potenziale di scambio è tuttavia cruciale per una serie di importanti proprietà delle soluzioni delle equazioni di Hartree–Fock.

È importante notare che ognuna delle equazioni contiene tutte le soluzioni, cioè si tratta di equazioni accoppiate. Un approccio più praticabile prevede di risolverle in maniera ricorsiva mettendo in atto un processo iterativo simile a quello descritto alla fine del metodo di Hartree. Per sommi capi si tratta di ricercare il potenziale (almeno il termine diretto) senza risolvere materialmente le equazioni, ovvero non si risolvono subito le equazioni ma si cerca un "suggerimento" a partire dalla loro forma. Il suggerimento consiste nel fatto che la funzione di prova è un determinante di Slater formato da soluzioni delle equazioni tipo Schrödinger per un atomo idrogenoide (con in più un potenziale che tiene conto dell'interazione). Seguendo questo suggerimento, si prendono delle autofunzioni di atomo idrogenoide e con queste si calcola il termine diretto e il termine di scambio. Con questi potenziali si possono risolvere le equazioni di Hartree–Fock più facilmente in quanto non sono più accoppiate e le soluzioni così ottenute possono essere utilizzate per calcolare nuovamente i due potenziali. Questo processo iterativo si arresta quando due calcoli successivi delle soluzioni portano allo stesso risultato.

Questo metodo (e le osservazioni sui potenziali fatte in precedenza) servono ancora una volta a suffragare l'idea di potenziale medio autoconsistente.

1.6.4 Proprietà delle soluzioni delle equazioni di Hartree-Fock

- Proprietà a) (ortogonalità).

Le soluzioni delle equazioni di Hartree-Fock (cioè i singoli orbitali, che poi andranno a comporre i determinanti di Slater che rappresentano lo stato fondamentale del sistema) sono ortogonali tra loro.

L'equazione di Hartree-Fock per l'orbitale k-simo è:

$$h_1|\varphi_k(1)\rangle + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle |\varphi_i(1)\rangle = \varepsilon_k |\varphi_k(1)\rangle$$

l'equazione aggiunta è:

$$\langle \varphi_j(1) | h_1 + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_j(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(1) | \langle \varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle = \langle \varphi_j(1) | \varepsilon_k$$

ora, moltiplicando scalarmente la prima per $\langle \varphi_j(1) |$ e la seconda per $|\varphi_k(1)\rangle$ si ottiene:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_j(1) | h_1 | \varphi_k(1)\rangle + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_j(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle - \\ - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_j(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle |\varphi_i(1)\rangle = \varepsilon_k \langle \varphi_j(1) | \varphi_k(1)\rangle \end{aligned}$$

e:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_j(1) | h_1 | \varphi_k(1)\rangle + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_j(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle - \\ - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_j(2) | \langle \varphi_i(1) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle = \varepsilon_j \langle \varphi_j(1) | \varphi_k(1)\rangle \end{aligned}$$

ora, gli operatori h_1 e g_{12} sono hermitiani, per cui i primi tre termini sono uguali. Sottraendo quindi membro a membro si ottiene:

$$(\varepsilon_k - \varepsilon_j) \langle \varphi_k(1) | \varphi_j(1)\rangle = 0$$

essendo in principio $\varepsilon_k \neq \varepsilon_j$, questa equazione esprime proprio l'ortogonalità tra le φ . Si noti che la presenza del termine di scambio è essenziale per questa proprietà.⁴⁷

- Proprietà b) (Teorema di Koopman sull'energia di ionizzazione).

La somma $\sum_{k=1}^N \varepsilon_k$ non è l'energia totale del sistema, come già notato per il metodo di Hartree. Questa quantità rappresenta piuttosto la *differenza di energia totale tra il sistema studiato e quello con $N - 1$ elettroni che si ottiene eliminando il k-esimo, nell'ipotesi che questa modifica non cambi lo stato dei rimanenti elettroni*. In altri termini, rappresenta l'energia di ionizzazione dell'elettrone k-simo.

Infatti, l'energia totale del sistema è data da:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(1) | h_1 | \varphi_i(1)\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N [\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_i(1) \varphi_j(2)\rangle - \\ - \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_j(1) \varphi_i(2)\rangle] \quad (1.14) \end{aligned}$$

⁴⁷E si noti anche che era stata espressamente richiesta la proprietà di ortogonalità al metodo di Hartree-Fock, cercando un minimo condizionato tramite i moltiplicatori di Lagrange.

mentre la somma delle ε_k è:

$$\sum_{i=k}^N \varepsilon_k = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(1) | h_1 | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N [\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle - \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | g_{12} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle]$$

Si noti la mancanza del fattore 1/2: se si considera questa come energia totale, è come se si calcolasse due volte il termine diretto e quello di scambio. Questo significa, tra l'altro, che le soluzioni delle equazioni di Hartree–Fock non sono interpretabili come stati di singola particella.

L'energia del sistema nello stato dato dal determinante di Slater Φ è data dalla (1.14), la cui k -sima equazione è:⁴⁸

$$h_1 |\varphi_i(1)\rangle + \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(2) \rangle |\varphi_k(1)\rangle - \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_k(2) \rangle |\varphi_i(1)\rangle - \varepsilon_k |\varphi_i(1)\rangle = 0$$

Seguendo l'analogia tra questa e un'equazione di Schrödinger di singola particella, si calcola la somma $\sum_k \varepsilon_k$ moltiplicando scalarmente e sinistra per $\langle \varphi_k |$ e sommando su k :

$$\sum_{k=1}^N \varepsilon_k = \sum_{k=1}^N \langle \varphi_k(1) | h_1 | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \langle \varphi_k(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle | \varphi_k(1) \rangle - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \langle \varphi_k(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle | \varphi_i(1) \rangle$$

Per alleggerire la notazione, si facciamo le posizioni:

$$\begin{aligned} I_k &= \langle \varphi_k(1) | h_1 | \varphi_k(1) \rangle \\ J_{ki} &= \langle \varphi_k(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_i(2) \rangle | \varphi_k(1) \rangle \\ K_{ki} &= \langle \varphi_k(1) | \langle \varphi_i(2) | g_{12} | \varphi_k(2) \rangle | \varphi_k(1) \rangle \end{aligned}$$

Con le posizioni fatte, l'energia del sistema nel caso contenga $N + 1$ elettroni è data da:

$$E_{N+1} = \sum_{k=1}^N I_k + I_{N+1} + \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{i=1 \\ i < k}}^N (J_{ki} - K_{ki}) + \sum_{k=1}^N (J_{k(N+1)} - K_{k(N+1)})$$

si noti che in questo caso si è adottata la scelta di scrivere le sommatorie senza il termine 1/2 e con la condizione $i < k$. Le sommatorie sono poi state spezzate per separare il termine aggiuntivo $N + 1$. L'energia totale di un sistema di N elettroni è data evidentemente da:

$$E_N = \sum_{k=1}^N I'_k + \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{i=1 \\ i < k}}^N (J'_{ki} - K'_{ki})$$

Nella ragionevole ipotesi che:

$$I_k \approx I'_k \quad J_{ki} \approx J'_{ki} \quad K_{ki} \approx K'_{ki}$$

ovvero che la presenza dell'elettrone $N + 1$ non alteri radicalmente le funzioni d'onda dei rimanenti N elettroni, si ha che la differenza fra queste due energie è data proprio da:

$$E_{N+1} - E_N = I_{N+1} + \sum_{k=1}^N (J_{k(N+1)} - K_{k(N+1)}) = \varepsilon_{N+1}$$

⁴⁸Si ricordi che non è necessario escludere i termini $i = k$ in quanto nulli.

che è proprio la tesi del teorema di Koopman. Si noti come anche per questa proprietà sia cruciale la presenza del potenziale di scambio.

Per la terza proprietà occorre definire la *sottoshell*.

Per *sottoshell completa* si intende un insieme di elettroni che hanno eguale numero quantico principale n e orbitale l e tutti i possibili valori dei numeri quantici magnetico m_l e di spin m_s .⁴⁹ Bisogna però chiarire in che senso devono essere interpretati questi numeri quantici.

Si ricordi che sia nell'espressione del termine diretto che in quella del termine di scambio compaiono delle sommatorie contententi delle autofunzioni di singola particella in potenziale centrale (orbitali). In particolare gli orbitali sono funzioni di singola particella che compongono la funzione di prova utilizzata per il metodo variazionale. Queste funzioni si dicono di singola particella anche perché soddisfano le equazioni di Hartree–Fock, che hanno la forma di equazioni di Schrödinger di singola particella. Queste equazioni di Schrödinger hanno come potenziale proprio quello di cui si vuole dimostrare la simmetria sferica.

Si dimostra che le autofunzioni di una particella in un potenziale centrale hanno sempre la forma di una parte radiale (che dipende in generale dall'energia e da l) e da una parte angolare rappresentata da armoniche sferiche, che dipende quindi da l e m . Allora si può fare proprio questa ipotesi: che la forma di questi orbitali sia effettivamente il prodotto di una parte radiale ed un'armonica sferica. Questa ipotesi è abbastanza verosimile, in quanto significa dire che le autofunzioni di singola particella hanno la forma di funzioni di atomo idrogenoide. In altre parole si ipotizza che gli elettroni in un atomo a molti elettroni si comportano in maniera simile a come si comportano nell'atomo di idrogeno.

Infine, il fatto che le funzioni d'onda di singola particella abbiano la forma di parte radiale moltiplicata una parte angolare suggerisce di interpretare gli indici l e m delle armoniche sferiche come numeri quantici associati ai momenti angolari di singola particella.

Dunque per “calcolato su una sottoshell completa” si intende calcolare il valore di aspettazione del potenziale su uno stato rappresentato da un determinante di Slater composto da tutti gli orbitali con un fissato valore di n ed l e tutti i possibili valori di m , cioè quelli che vanno da $-l$ ed l .

Si può ora finalmente affermare la

- Proprietà c) (sulle sottoshell complete)

Il termine diretto e il termine di scambio hanno delle particolari proprietà se vengono calcolati per delle sottoshell complete. In particolare : 1) Il potenziale diretto, se viene valutato su una sottoshell piena, è a simmetria sferica; 2) Il potenziale di scambio gode della stessa proprietà ed inoltre in questo particolare caso diventa locale.

- *Proprietà 1: Il potenziale diretto su una sottoshell piena è a simmetria sferica.*

La somma dei termini di potenziale diretto per ogni elettrone di una sottoshell piena è:

$$V^{\text{dir}}(\vec{r}_i) = 2 \sum_{m=-l'}^{l'} \langle u_{n',l',m}(\vec{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | u_{n',l',m}(\vec{r}_2) \rangle = 2 \sum_{m=-l'}^{l'} \int_0^\infty \frac{|u_{n',l',m}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2$$

dove il fattore 2 tiene conto dei due possibili stati di spin e dove le funzioni di singola particella hanno ovviamente la forma:

$$u_{n,l,m}(\vec{r}_j) = R_{nl}(r_j) Y_l^m(\theta_j, \phi_j) \quad (1.15)$$

Se ora il potenziale è a simmetria sferica, la parte radiale è data dai polinomi associati di Laguerre e si ha:

$$u_{n,l,m}(\vec{r}_j) = r_j P_{nl}(r_j) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$$

e quindi esplicitando il potenziale diretto si ricava:

$$V^{\text{dir}}(\vec{r}_i) = 2 \sum_{m=-l'}^{l'} \int_0^\infty \frac{|r_j P_{nl}(r_j) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_j = 2 \int_0^\infty |r_j P_{nl}(r_j)|^2 \sum_{m=-l'}^{l'} \frac{|Y_l^m(\theta_j, \phi_j)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_j d\Omega_j$$

sfruttando ora il teorema di addizione delle armoniche sferiche:

$$\sum_{m=-l'}^{l'} |Y_l^m(\theta_j, \phi_j)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}$$

⁴⁹Per una definizione più completa si guardi il §1.7.

segue:⁵⁰

$$V^{\text{dir}}(\vec{r}_i) = 2 \int_0^\infty |P_{nl}(r_j)|^2 \frac{2l+1}{4\pi} \frac{1}{r_{ij}} dr_j d\Omega_j = 2 \frac{2l+1}{4\pi} \int_0^\infty |P_{nl}(r_j)|^2 \left[\int_{\odot} \frac{1}{r_{ij}} d\Omega_j \right] dr_j$$

e in analogia all'atomo di elio, sviluppando la quantità $1/r_{ij}$ in termini di armoniche sferiche:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) Y_l^m(\theta_j, \phi_j)$$

dove ancora $r_{<} = \min\{r_1, r_2\}$ e $r_{>} = \max\{r_1, r_2\}$. Dunque:

$$\begin{aligned} \int_{\odot} \frac{1}{r_{ij}} d\Omega_j &= \int_{\odot} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) Y_l^m(\theta_j, \phi_j) d\Omega_j = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) \int_{\odot} Y_l^m(\theta_j, \phi_j) d\Omega_j = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) \sqrt{4\pi} \int_{\odot} \frac{1}{4\pi} Y_l^m(\theta_j, \phi_j) d\Omega_j = \end{aligned}$$

tenendo presente che $\frac{1}{4\pi} = Y_0^0(\theta, \phi)$:

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) \sqrt{4\pi} \delta_{l,0} \delta_{m,0} = 4\pi \frac{1}{r_{>}} Y_0^{0*}(\theta_i, \phi_i) \sqrt{4\pi} = 4\pi \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{r_{>}}$$

cioè:

$$\int_{\odot} \frac{1}{r_{ij}} d\Omega_j = 4\pi \frac{1}{r_{>}}$$

da cui:

$$V^{\text{dir}}(\vec{r}_i) = 2 \frac{2l+1}{4\pi} \int_0^\infty |P_{nl}(r_j)|^2 \frac{4\pi}{r_{>}} dr_j = 2(2l+1) \int_0^\infty |P_{nl}(r_j)|^2 \frac{1}{r_{>}} dr_j$$

e questo rappresenta un operatore che agisce sugli stati di sottoshell caratterizzati da $n = n$ e $l = l'$, cioè sugli autostati:

$$u_{n',l',m}(\vec{r}_j) = R_{n'l'}(r_j) Y_{l'}^m(\theta_j, \phi_j)$$

si noti innanzitutto che questo potenziale è a simmetria centrale. Si noti poi che nella sua espressione non c'è dipendenza da m e quindi è lo stesso per ogni elettrone della sottoshell completa. Questo significa che per il termine diretto – per il momento, si vedrà che per il potenziale di scambio vale la stessa cosa – l'ipotesi di campo centrale medio è corretta sulle sottoshell complete, infatti il potenziale di interazione è realmente a simmetria sferica ed uguale per tutti gli elettroni. Questo risultato vale tuttavia solo per le sottoshell complete, perché solo in questo caso la sommatoria su m corre su tutti gli stati m e quindi compaiono tutte le armoniche sferiche, il che permette di applicare il relativo teorema di somma.

Questo è inoltre il motivo per cui l'interazione elettrostatica residua sarà valutata solo sulle sottoshell incomplete perché su quelle complete tale interazione residua è effettivamente inesistente in quanto l'approssimazione di campo centrale medio autoconsistente non è più in effetti un'approssimazione, ma la descrizione corretta e completa.

- *Proprietà 2: Il potenziale di scambio su una sottoshell piena è a simmetria sferica.*

La somma dei termini di potenziale di scambio per ogni elettrone di una sottoshell piena è:

$$\begin{aligned} V^{\text{ex}}(\vec{r}_i) |u_{n',l',m}(\vec{r}_1)\rangle &= \sum_{m=-l'}^{l'} \langle u_{n',l',m}(\vec{r}_1) | \frac{1}{r_{12}} | u_{n',l',m'}(\vec{r}_2)\rangle |u_{n',l',m}(\vec{r}_1)\rangle = \\ &= \sum_{m=-l'}^{l'} \left[\int_0^\infty u_{n',l',m}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} u_{n',l',m'}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \right] |u_{n',l',m}(\vec{r}_1)\rangle \end{aligned}$$

⁵⁰Con la notazione \int_{\odot} si intende sempre un integrale esteso alla sfera.

Si noti che questa volta viene indicato anche il vettore su cui agisce l'operatore. Inoltre il fattore due che tiene conto dei due possibili stati di spin in questo caso non c'è.⁵¹

È ben noto che le autofunzioni di singola particella in campo centrale (atomo idrogenoide) hanno la forma (1.15), cioè separabili in parte radiale e parte angolare. Si può provare che $V^{\text{ex}}(\vec{r}_i)$ è a simmetria sferica, cioè che la dipendenza dagli angoli sparisce. Infatti sostituendo l'espressione degli orbitali nell'integrale si ha:

$$\sum_{m=-l'}^{l'} \left[\int_0^\infty R_{n'l'}^*(r_2) Y_{l'}^{*m}(\theta_2, \phi_2) \frac{1}{r_{12}} R_{n'l'}(r_2) Y_{l'}^{m''}(\theta_2, \phi_2) d\vec{r}_2 \right] R_{n'l'}(r_1) Y_{l'}^m(\theta_1, \phi_1)$$

utilizzando il teorema di addizione delle armoniche sferiche, anche il termine $1/r_{12}$ può essere riscritto sotto forma di somma di armoniche sferiche. La dimostrazione di ciò non sarà data in dettaglio, ma alla fine di laboriosi calcoli si otterranno degli integrali in cui compaiono tre armoniche sferiche:

$$\int_{\Omega_2} Y_{l'}^m(\Omega_2) Y_{l'}^m(\Omega_2) Y_{l'}^{m''}(\Omega_2) d\Omega_2$$

che si dimostra essere proporzionale ad un coefficiente di Clebsch-Gordan. Alla base c'è il fatto che grazie alla presenza dei coefficienti di Clebsch-Gordan, si passa dagli autostati del momento angolare (orbitale e di spin) delle singole particelle agli autovalori del momento angolare (e dello spin) totale. Poiché il numero quantico M (cioè il numero quantico legato all'autovalore della componente z del momento angolare totale) è la somma dei numeri quantici m dei singoli elettroni, se si considera una sottoshell completa tale somma M fa zero in quanto m può assumere i valori da $-l$ a l , e si considerano tutti gli stati possibili la somma è nulla. Dunque nella rappresentazione dell'autobase del momento angolare totale non c'è più dipendenza dal numero quantico M e questo significa che il termine di scambio è uguale per tutti gli elettroni della sottoshell completa.

Lo stesso discorso lo si può fare per il numero quantico di spin: quello totale è la somma di quelli di singola particella e questi ultimi sono o $-1/2$ oppure $1/2$, se la sottoshell è completa ce ne saranno metà con un segno e metà con l'altro e dunque la somma è zero.

Anche il termine di scambio diventa quindi a simmetria centrale sulle sottoshell complete. Inoltre diventa "locale" e uguale per tutti gli elettroni della sottoshell.

1.7 Dalle configurazioni ai termini

Nello sviluppare i metodi di Thomas-Fermi, di Hartree e di Hartree-Fock, si sono sempre rappresentati gli autostati di un sistema costituito da due o più particelle identiche (atomi a più elettroni) usando determinanti di Slater formati da funzioni d'onda di singola particella. Gli stati così rappresentati sono individuati quindi da numeri quantici di singola particella. Si può dire che questa è una rappresentazione "rispetto ai momenti angolari di singola particella".

Tuttavia in genere si ha che l'Hamiltoniana del sistema commuta col modulo quadro del momento angolare totale, sia orbitale che di spin, e con le loro proiezioni lungo un asse (z).⁵² Gli autostati del sistema possono quindi essere rappresentati anche rispetto a questo nuovo insieme di osservabili compatibili. In altri termini, costruendo opportune combinazioni lineari dei determinanti di Slater (formati da funzioni di singola particella), si possono ottenere degli autostati dell'Hamiltoniana che sono autostati del momento angolare totale sia orbitale che di spin. Si parlerà dunque di *rappresentazione degli orbitali* e *rappresentazione dei momenti angolari totali*, ovvero di *configurazioni* e di *termini*.

La questione in effetti è già stata studiata quando nel contesto dell'addizione dei momenti angolari si è visto che quello che permette il passaggio da una rappresentazione all'altra sono i *coefficienti di Clebsch-Gordan*. Tuttavia in questo contesto si deve tenere in conto anche un'altra questione, ovvero le conseguenze del principio di Pauli e della degenerazione di scambio. Infatti, già nello studio dello stato fondamentale degli atomi a due elettroni si è dovuto escludere lo stato di tripletto perché se i

⁵¹È questa una proprietà particolare dello spin.

⁵²Si consulti a tale proposito il paragrafo sull'interazione elettrostatica residua §1.8.

due elettroni si trovano nello stesso stato “orbitale”, allora non possono avere anche lo spin parallelo (come prevederebbe appunto lo stato di tripletto). Si tratta dunque di generalizzare questo tipo di considerazioni.

Inoltre, nel caso di due soli elettroni equivalenti, poiché la parte spaziale e la parte di spin risultano a simmetria definita, si possono fare delle considerazioni sulla simmetria di queste due parti e tutto sommato la questione risulta abbastanza semplice. Con 3 o più elettroni invece, la questione diviene rapidamente complessa: ad esempio la parte spaziale può essere simmetrica rispetto allo scambio di una coppia di elettroni, ma antisimmetrica rispetto ad un'altra coppia. Quello che verrà fatto è dunque un metodo di classificazione.

Ecco un riassunto della questione che sarà sviluppata in dettaglio.

Definizione di sottoshell: *l'insieme di stati di singola particella che hanno lo stesso valore di n e l .* In effetti le sotto-shell sono l'equivalente, nella rappresentazione dei momenti angolari totali, dei multipletti nella rappresentazione degli orbitali. Si considerino dunque due (o più) elettroni che si trovino nella stessa sottoshell, e che si definiscono *equivalenti*. In questo caso, se si considerano le combinazioni possibili di coppie (o terne, o n-ple) di stati, devono essere eliminate evidentemente tutte quelle che violano il principio di Pauli e considerare una volta sola quelle che sono degeneri per scambio di particelle. Passando alla rappresentazione dei momenti angolari totali, se si considerano tutti gli stati previsti dal teorema di addizione dei momenti angolari, occorrerà un criterio che, in corrispondenza di quelli eliminati tramite il principio di Pauli e di degenerazione per scambio, permetta di individuare gli stati che devono essere inaccessibili al sistema.

Due Elettroni non equivalenti

Si consideri prima un atomo in cui ci sono una o più sottoshell complete e poi due elettroni in due diverse sottoshell incomplete. Per fare un esempio concreto si può pensare all'atomo di carbonio, in cui le sottoshell $1s$ e $2s$ sono complete (due elettroni ciascuna), un elettrone nella sottoshell $2p$ e l'altro nella sottoshell $3p$ (il numero atomico del carbonio è 6).

Configurazioni

Si cerchino quante configurazioni sono possibili rappresentando gli stati in termini delle funzioni d'onda di singola particella, usando quindi i numeri quantici dei momenti angolari di singola particella. Dire sottoshell np significa dire numero quantico principale (autovalore dell'energia) n e numero quantico $l = 1$. Dunque il numero quantico m_l può andare da -1 a 1 , e dunque sono possibili 3 valori. Poiché per ognuno di questi orbitali ci sono due possibili stati di spin, ci sono 6 possibili stati per ogni elettrone e dunque $6 \times 6 = 36$ possibili configurazioni per quest'atomo con i due elettroni non equivalenti (cioè che si trovano in due sottoshell diverse). Questi 36 stati sono descritti dai 36 possibili determinanti di Slater 2×2 che si ottengono combinando le 6 possibili autofunzioni di singola particella.

Termini

Si noti che gli elettroni che non sono in sottoshell complete sono solo due e dunque, poiché si ignoreranno gli elettroni nelle sottoshell complete, per momento angolare totale si intenderà la somma dei due momenti angolari di questi due elettroni.

Il teorema di addizione dei momenti angolari dice in questo caso che il numero quantico L del momento angolare orbitale totale può andare da $|l_1 - l_2|$ a $(l_1 + l_2)$ variando di un'unità alla volta. Nel caso in questione $l_1 = l_2 = 1$ e quindi $L_0 \in \{0, 1, 2\}$. Occorre ora un altro numero quantico per classificare questi autostati del momento angolare totale. Invece di utilizzare M_L si può prendere il numero quantico S , autovalore dell'operatore di spin totale S^2 . Poiché lo spin è un momento angolare, anche per esso valgono le regole di somma viste per il momento angolare orbitale e dunque S può andare da $|s_1 - s_2|$ a $(s_1 + s_2)$. Essendo entrambe le particelle degli elettroni, nel caso in esame caso $s_1 = s_2 = 1/2$, e dunque si ha $S_0 \in \{0, 1\}$.

Si osservi che questo risultato è già noto dallo studio dello spin dell'atomo a due elettroni, quando si cercava lo stato di singoletto e gli stati di tripletto. Infatti qui ci sono due valori possibili del numero quantico S . Per quanto riguarda la degenerazione rispetto all'operatore S_z , cioè i possibili valori che può assumere il numero quantico M_s sapendo che questo può assumere valori compresi tra $-S$ e S , si vede che nel caso $S = 0$ un solo valore è possibile per M_s (singoletto), mentre nell'altro caso sono possibili i tre valori $-1, 0, e 1$ (tripletto).

Se si fa il conto di quanti stati possibili abbiamo per l'insieme delle due sottoshell incomplete, anche in questa rappresentazione dei momenti angolari totali (orbitale e di spin) si ritrovano 36 stati possibili. Ed infatti, utilizzando la notazione atomica introdotta prima, si ha:

- 1S . Stato con $L = 0$ (molteplicità orbitale 1) e molteplicità di spin 1 (singoletto). Molteplicità totale 1.
- 3S . Stato con $L = 0$ (molteplicità orbitale 1) e molteplicità di spin 3 (tripletto). Molteplicità totale 3.
- 1P . Stato con $L = 1$ (molteplicità orbitale 3) e molteplicità di spin 1 (singoletto). Molteplicità totale 3.
- 3P . Stato con $L = 1$ (molteplicità orbitale 3) e molteplicità di spin 3 (tripletto). Molteplicità totale 9.
- 1D . Stato con $L = 2$ (molteplicità orbitale $2 \times 2 + 1 = 5$) e molteplicità di spin 1 (singoletto). Molteplicità totale 5.
- 3D . Stato con $L = 2$ (molteplicità orbitale $2 \times 2 + 1 = 5$) e molteplicità di spin 3 (tripletto). Molteplicità totale 15.

e sommando le molteplicità si ottiene $1 + 3 + 3 + 9 + 5 + 15 = 36$

Si noti che volendo calcolare con la teoria delle perturbazioni l'effetto dell'interazione elettrostatica residua, se si passa nel riferimento di questi autovettori si ottiene la notevole semplificazione di avere la perturbazione già diagonalizzata.

Due Elettroni equivalenti

Si considererà adesso il caso di due elettroni equivalenti (cioè che si trovano nella stessa sottoshell). È il caso di un atomo di carbonio in cui i due elettroni più esterni si trovano entrambi nella sottoshell $2p$.

Configurazioni

Se si considerano gli autostati di singola particella, in uno stato di tipo p ($l = 1$) ci sono tre possibili valori di m ($-1, 0, 1$), quindi la molteplicità orbitale è 3. Ci sono poi due possibili stati di spin ($-1/2$ e $1/2$) e dunque ci sono 6 possibili stati per ogni particella. Tuttavia ora gli elettroni sono equivalenti e dunque non ci sono 36 stati possibili, bensì solo 15.

I criteri per scartare alcune soluzioni sono: a) poiché i due elettroni hanno lo stesso valore di n ed l , si devono scartare le coppie in cui i due elettroni hanno lo stesso valore di m_l ed m_s ; b) inoltre la coppia di configurazioni che differisce solo per scambio degli elettroni deve essere considerata solo una volta. In pratica è come se, messi i 6×6 stati di singola particella a formare una matrice di 36 elementi, si prendesse solo la parte triangolare al di sotto (o al di sopra) della diagonale principale, per cui $(36-6)/2 = 15$.

Termini

Nella descrizione con i momenti angolari di singola particella per due elettroni equivalenti, è stato facile accorgersi che dai 36 stati possibili se ne dovevano scartare alcuni. Si cerca ora un criterio per scartare gli stati anche nella rappresentazione dei momenti angolari totali.

Si ricordi (§1.3.3) come nello studiare lo stato fondamentale di atomo a due elettroni si è scartato uno stato. Si ricordi infatti che se i due elettroni si trovano entrambi nello stato fondamentale, sono in una sottoshell in cui la scelta di m_l , e dunque la parte spaziale, è la stessa per entrambi. Lo stato antisimmetrico di tale funzione d'onda è dunque nullo. La parte spaziale deve essere pertanto necessariamente simmetrica e quindi gli stati di spin di tripletto sono proibiti. In notazione atomica si dice che lo stato $1S$ è permesso e quello $3S$ è proibito.

È possibile generalizzare questa considerazione utilizzando le proprietà dei coefficienti di Clebsch-Gordan. A tal fine si riporterà come esempio il caso di due elettroni equivalenti.

Si consideri la parte spaziale della funzione d'onda del sistema come prodotto delle due funzioni d'onda di singola particella (rappresentazione dei momenti angolari di singola particella):

$$|n_1, l_1, m_1\rangle \otimes |n_2, l_2, m_2\rangle$$

per passare alla rappresentazione dei momenti angolari bisogna sommare sui coefficienti di Clebsch-Gordan:

$$\Phi_{LM}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\substack{m_1, m_2 = -l \\ m_1 + m_2 = M}}^l \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | L, M \rangle |l_1, m_1\rangle \otimes |l_2, m_2\rangle$$

e scambiando le particelle:

$$\Phi_{LM}^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \sum_{\substack{m_1, m_2 = -l \\ m_1 + m_2 = M}}^l \langle l_2, l_1, m_2, m_1 | L, M \rangle |l_2, m_2\rangle \otimes |l_1, m_1\rangle$$

e dunque gli stati simmetrico e antisimmetrico:

$$\begin{aligned} \Phi^{(S)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Phi_{LM}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Phi_{LM}^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \\ \Phi^{(A)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Phi_{LM}^{(1)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \Phi_{LM}^{(2)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \end{aligned}$$

utilizzando ora la proprietà di simmetria dei coefficienti di Clebsch-Gordan:

$$\langle l_2, l_1, m_2, m_1 | L, M \rangle = (-1)^{L-l_1-l_2} \langle l_1, l_2, m_1, m_2 | L, M \rangle$$

esplicitando le combinazioni e notando che per elettroni equivalenti $l_1 = l_2 = l$:

$$\sum_{\substack{m_1, m_2 = -l \\ m_1 + m_2 = M}}^l \langle l, l, m_1, m_2 | L, M \rangle [1 \pm (-1)^{L-2l}] |n, l, m_1\rangle \otimes |n, l, m_2\rangle$$

quindi se L è pari (cioè per gli stati S e D) la forma antisimmetrica si annulla e dunque è proibito l'autostato con spin totale simmetrico (tripletto), non si considererà pertanto lo stato 3S e lo stato 3D . Viceversa, se L è dispari (stati P), è la forma simmetrica che si annulla e dunque risulta proibito lo stato con spin antisimmetrico (singoletto). Si deve quindi escludere lo stato lo stato 1P . Queste osservazioni si possono facilmente riassumere nella seguente regola: si possono ammettere solo gli autostati per i quali la somma di L ed M_s è pari. Nell'esempio, quindi, sono ammessi solo gli stati 1S , 3P e 1D , la cui molteplicità, sommata, da appunto $1 + 3 \cdot 3 + 5 = 15$.

Più di due Elettroni equivalenti

Se si ha una sottoshell incompleta con più di due elettroni equivalenti, non si riesce a fattorizzare la parte spaziale e la parte di spin a simmetria definita. Infatti le parti spaziali possono essere simmetriche rispetto allo scambio di una certa coppia di particelle ed antisimmetriche rispetto ad un'altra coppia, lo stesso dicasi per le parti di spin. Dunque non si applica il ragionamento sulla simmetria per scambio di particelle appena visto per il caso di due elettroni equivalenti. È possibile però far corrispondere i momenti angolari al gruppo delle rotazioni e le proprietà di simmetria o antisimmetria al gruppo delle permutazioni, quindi il problema va trattato tramite la teoria dei gruppi.

Si può tuttavia applicare il *metodo della classificazione*, più semplice e che fornisce il risultato giusto. Si comincerà con l'applicare questo metodo in un caso di cui si conosce il risultato, cioè quello appena visto di due elettroni equivalenti in una sottoshell P .

Una sottoshell, caratterizzata da un certo numero quantico l (di singola particella) ha, per la singola particella, $2(2l+1)$ stati possibili (molteplicità di spin per molteplicità orbitale).

Se si devono sistemare due elettroni in questa sottoshell, posto $X = 2(2l+1)$, ci sono X^2 coppie di stati di singola particella (si pensi agli elementi di una matrice $X \times X$). Tuttavia non tutti questi stati una volta visti come stati del sistema complessivo sono accettabili. Infatti il principio di esclusione di Pauli porta ad escludere gli stati totali in cui due particelle si trovano nello stesso stato, mentre il fatto che gli elettroni sono particelle identiche porta ad escludere gli stati che differiscono solo per scambio di particelle. Con questi due criteri si può ricavare un elenco di stati "possibili", individuandoli tramite i numeri quantici delle proiezioni su z dei momenti angolari orbitale e di spin delle singole particelle e cioè tramite i quattro valori m_{1l} , m_{2l} , m_{1s} e m_{2s} .

Si considerino ora gli stati nella rappresentazione dei momenti angolari totali. Per ottenere l'insieme degli stati possibili si utilizzerà il teorema di addizione dei momenti angolari. Infatti, nella rappresentazione dei momenti totali, si usano i numeri quantici del modulo quadro del momento angolare orbitale totale e del modulo quadro del momento angolare di spin totale.

Poiché $s_1 = s_2 = 1/2$, il teorema di addizione dice che (il modulo quadro del)lo spin totale può assumere i valori (in realtà, numeri quantici) $S_0 \in \{|s_1 - s_2| = 0, s_1 + s_2 = 1\}$ (singoletto e tripletto), mentre per il momento angolare orbitale totale, poiché gli elettroni sono equivalenti, $l_1 = l_2$ e quindi il valore minimo di L è sempre $|l_1 - l_2| = 0$. Da questo, un'unità alla volta, si arriva al valore massimo $l_1 + l_2$. In questo modo si ottiene l'insieme degli stati possibili nella rappresentazione dei momenti totali.

Ad esempio, se la sottoshell in questione è di tipo p si ha $L_0 \in \{0, 1, 2\}$, e quindi gli stati possibili, in notazione atomica sono $^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D$ e 3D . In effetti questi non sono singoli stati, ma dei multipletti ognuno con una certa molteplicità. Da questi stati possibili si devono però ora eliminare alcuni stati, ovvero quelli corrispondenti a quelli eliminati nella rappresentazione per orbitali usando il principio di Pauli e il criterio delle particelle identiche.

Per capire quali stati scartare, nella rappresentazione dei momenti totali, si usa la seguente strategia. Si compila una tabella in cui a sinistra si pongono tutti gli stati accettabili, nella rappresentazione per orbitali segnando per ognuno i quattro valori m_{1l}, m_{2l}, m_{1s} e m_{2s} . A destra, in corrispondenza di ognuno di questi stati accettabili, si scrivono i due valori della componente z del momento angolare orbitale totale e del momento angolare di spin totale, e cioè M_L e M_S . Quindi:

Singole Particelle				Momenti Totali	
m_{1l}	m_{2l}	m_{1s}	m_{2s}	M_L	M_S
1	1	1/2	-1/2	2	0
1	0	1/2	1/2	1	1
1	0	1/2	-1/2	1	0
1	-1	1/2	1/2	0	1
1	-1	1/2	-1/2	0	0
1	0	-1/2	1/2	1	0
1	0	-1/2	-1/2	1	-1
1	-1	-1/2	1/2	0	0
1	-1	-1/2	-1/2	0	-1
0	0	1/2	-1/2	0	0
0	-1	1/2	1/2	-1	1
0	-1	1/2	-1/2	-1	0
0	-1	-1/2	1/2	-1	0
0	-1	-1/2	-1/2	-1	-1
-1	-1	1/2	-1/2	-2	0

Questo è possibile perché (si veda la teoria dell'addizione dei momenti angolari) per le componenti dei momenti angolari vale l'additività, cioè è facile passare dai numeri quantici dei momenti angolari di singola particella ai numeri quantici dei momenti angolari totali: basta in effetti sommare. Invece, per i moduli quadri dei momenti angolari non è così semplice perché non vale l'additività, anzi c'è degenerazione: fissati i moduli quadri di singola particella non sono fissati i moduli quadri totali.

Si noti che gli stati del tipo $1, 0, -1/2, 1/2$ e $1, 0, 1/2, -1/2$ sono da accettare entrambi e non differiscono per scambio di particelle, infatti nel primo stato la particella con $m_l = 1$ ha lo spin down, mentre nel secondo stato questa ha lo spin up.

Ora, considerando le varie coppie di valori di M_L ed M_S dei vari stati si può stabilire quali stati scartare, seguendo il criterio di scartare i multipletti per i quali non ci sono sufficienti stati. In altre parole, se non ci sono stati per costruire un multipletto completo, quel multipletto si scarta.

Questo conto si può fare costruendo una tabella che riporta quanti stati ci sono a disposizione per ogni coppia di valori di M_L e M_S :

		M_L				
		-2	-1	0	1	2
M_S	1	0	1	1	1	0
	0	1	2	3	2	1
	-1	0	1	1	1	0

Si considerano quindi i vari possibili multipletti, nella rappresentazione dei momenti angolari totali, partendo da quelli con i numeri quantici più alti andando a scendere e cercando se ci sono sufficienti stati per costruirli. Il criterio sarà – come detto – che se per un multipletto non ci sono tutti gli stati disponibili, quel multipletto viene scartato, cioè considerato come inaccessibile al sistema.

Si noti che il multipletto 3D ha molteplicità $3(2 \times 2 + 1) = 15$, e sarebbe composto da uno stato per ognuna delle coppie di valori di M_L ed M_S , ma dalla tabella riassuntiva (o da quella dettagliata) si vede che non è disponibile nessuno stato con $M_L = \pm 2$ e $M_S = \pm 1$, dunque questo multipletto deve essere considerato inaccessibile. Subito dopo viene il multipletto 1D , che ha molteplicità 5, e per il quale sono disponibili tutti gli stati, quelli che nella tabella riassuntiva si trovano nella riga centrale ($M_S = 0$ e tutti i valori di M_L da -2 a 2).

La tabella degli stati a disposizione appare dunque così:

		M_L				
		-2	-1	0	1	2
M_S	1	0	1	1	1	0
	0	0	1	2	1	0
	-1	0	1	1	1	0

Ripetendo il procedimento, per i nove stati del multipletto 3P e la tabella diventa:

		M_L				
		-2	-1	0	1	2
M_S	1	0	0	0	0	0
	0	0	0	1	0	0
	-1	0	0	0	0	0

E dunque non esistono stati per il 3S , mentre rimane un unico stato sufficiente per 1S . Si sono dunque ritrovati gli stessi risultati ottenuti prima per altra strada.

Tre Elettroni equivalenti

Fare i conti per il caso con due elettroni equivalenti era solo una prova, perché in quel caso si può anche usare il fatto che la parte orbitale e quella di spin hanno simmetria definita per cambio di particelle. Più interessante è il caso con tre elettroni equivalenti perché in questo caso il metodo visto è l'unico che si può seguire facilmente. Si consideri dunque l'esempio di tre elettroni equivalenti in una sottoshell di tipo p .

Singole Particelle						Momenti Totali	
m_{1l}	m_{2l}	m_{3l}	m_{1s}	m_{2s}	m_{3s}	M_L	M_S
1	1	1	1/2	1/2	-1/2	3	1/2
1	1	1	1/2	-1/2	-1/2	3	-1/2
1	1	0	1/2	1/2	1/2	2	...
1	1	0	1/2	1/2	-1/2	2	...
1	1	0	1/2	-1/2	1/2	2	...
1	1	-1	1/2	1/2	1/2
1	1	-1	1/2	1/2	-1/2
1	1	-1

1.8 Interazione elettrostatica residua

Si riconsideri ora il termine di interazione elettrostatica residua che era stato per il momento accantonato.

Si vuole valutare l'interazione elettrostatica residua utilizzando la teoria delle perturbazioni. Per questo, innanzitutto si richiamerà il concetto di *interazione elettrostatica residua*. In seguito, si noterà come, alla luce di certe proprietà delle soluzioni del metodo di Hartree–Fock, sia sufficiente valutare questa perturbazione sulle sottoshell incomplete.

Si dimostrerà poi che l'operatore di momento angolare totale commuta con l'Hamiltoniana completa (e quindi in particolare col termine di interazione elettrostatica residua). L'autobase del momento angolare totale è pertanto la migliore per studiare questa perturbazione, in quanto in questa rappresentazione essa è diagonale (evitando dunque la teoria delle perturbazioni per stati degeneri).

Infine, utilizzando la rappresentazione dei momenti angolari totali studiata precedentemente, sarà possibile valutare perturbativamente l'interazione elettrostatica residua. Questo ultimo fatto verrà solo enunciato, ma non ne saranno svolti i calcoli.

Si è visto che l'Hamiltoniana completa di un sistema a molti elettroni, a differenza del caso a due elettroni, non si può studiare semplicemente dividendola in Hamiltoniana imperturbata del modello a particelle indipendenti e potenziale di interazione tra gli elettroni, e trattando quindi quest'ultimo come perturbazione della prima. Infatti nel caso a molti elettroni il termine di interazione non è piccolo rispetto al resto. Dunque si divide il potenziale di interazione elettrone-elettrone in due parti: da una parte un potenziale a simmetria centrale (potenziale centrale medio), e dall'altra quello che viene denominata *interazione elettrostatica residua*.

Si potrà così adoperare un modello a particelle indipendenti, che però tenga conto anche della presenza degli altri elettroni. Infatti l'Hamiltoniana:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} P_i^2 - \frac{Z}{r_i} + S(r_i)$$

si può scrivere come la somma di Hamiltoniane di singola particella.

Per questa Hamiltoniana valgono le proprietà delle Hamiltoniane con potenziale centrale: le autofunzioni dipendono da n , l ed m (armoniche sferiche), mentre le energie dipendono da n ed l .⁵³

La parte rimanente del potenziale di interazione di tipo elettrostatico (interazione elettrostatica residua) si trova per differenza:

$$\text{Interazione Elettrostatica Residua} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i)$$

Per un atomo a più elettroni, l'approssimazione di potenziale centrale medio, uguale per tutti gli elettroni, è ben descritta da un determinante di Slater di autofunzioni di singola particella. Infatti una tale funzione d'onda è autofunzione degli operatori di momento angolare dei singoli atomi, e questi commutano con un'Hamiltoniana che abbia come potenziale un potenziale centrale uguale per tutti gli atomi. Dunque l'Hamiltoniana e tutti gli operatori di momento angolare di singolo elettrone costituiscono un insieme completo di osservabili che commutano.

D'altra parte, l'approssimazione di campo centrale medio autoconsistente, nel quadro di Hartree–Fock, è esatta per sottoshell complete. Infatti, è possibile dimostrare che il potenziale medio che si ottiene col metodo di Hartree–Fock (sia il termine diretto che quello di scambio) valutato su sottoshell complete è a simmetria centrale (§1.6.4, proprietà c).

Tuttavia il metodo di Hartree–Fock è un metodo variazionale approssimato ed inoltre indica l'idea di un potenziale centrale che è uguale solo per tutti gli elettroni di una sottoshell completa.

Se si considera invece l'Hamiltoniana completa dell'atomo a più elettroni, compreso il termine di interazione elettrostatica residua, non si ha un potenziale centrale uguale per tutti gli elettroni. Ogni

⁵³L'energia dipende in questo caso anche dal numero quantico l perché il potenziale è a simmetria sferica, ma non coulombiano.

elettrone, infatti, risente di un potenziale diverso che dipende dalla posizione degli altri elettroni. In questo approccio più completo si vede che i numeri quantici relativi al momento angolare orbitale e di spin dei singoli elettroni (spin-orbitals) non sono dei buoni numeri quantici per tutto il sistema. Invece sono buoni numeri quantici quelli degli autostati del momento angolare orbitale e dello spin totale. Infatti, i numeri quantici delle funzioni di singola particella sono relativi ai momenti angolari delle singole particelle ed è possibile dimostrare che questi operatori di momento angolare non commutano con l'Hamiltoniana completa. Gli operatori che commutano con l'Hamiltoniana completa sono quelli del momento angolare orbitale totale e dello spin totale, in particolare il modulo quadro e proiezione su z .

Conviene dunque passare dalla descrizione degli stati in termini degli autostati di singola particella in campo centrale, i cosiddetti *orbitali*, che sono identificati appunto dai numeri quantici del momento angolare di singola particella, alla descrizione in termini degli autostati del(l'operatore) momento angolare orbitale totale e spin totale di tutto il sistema, cioè le somme dei momenti angolari orbitali e spin di singola particella. Gli autostati del momento angolare totale e dello spin totale (di tutto l'atomo) sono chiamati in fisica atomica *termini*. Si possono ottenere questi autostati del momento angolare totale come una combinazione lineare dei determinanti di Slater composti da autofunzioni di singola particella utilizzati nella teoria di Hartree-Fock ed utilizzando la teoria della somma di momenti angolari.

Si è visto quindi come vi siano due modi per rappresentare gli autostati dell'atomo a più elettroni, ossia mediante un determinante di Slater formato da autofunzioni di singolo elettrone (configurazioni) oppure mediante le autofunzioni dei momenti angolari (orbitale e di spin) totali.

Questi due modi di rappresentare gli autostati dell'atomo sono rilevanti ai fini dell'applicazione della teoria delle perturbazioni.

Si ricordi che si vuole studiare l'interazione elettrostatica residua utilizzando la teoria delle perturbazioni. Se si applica sui termini (invece che sulle configurazioni) la teoria delle perturbazioni si ha un grande vantaggio: non si è obbligati ad utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri, è sufficiente quella per stati non degeneri. Infatti si dimostra che l'operatore momento angolare totale commuta con l'Hamiltoniana completa (in particolare commuta col termine di interazione elettrostatica residua) e dunque autostati dell'uno sono autostati dell'altra. In altre parole, l'Hamiltoniana completa è diagonale nella base delle autofunzioni dell'operatore di momento angolare totale. In particolare sarà diagonale il termine di interazione elettrostatica residua che costituisce la perturbazione.

Gli operatori di momento angolare dei singoli elettroni, invece, non commutano con l'Hamiltoniana completa.

Ricapitolando, poiché gli autovalori dell'energia sono degeneri rispetto agli autostati di singola particella, a rigore si dovrebbe usare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri, ma se si trova una base in cui la perturbazione è diagonale, allora si può utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati non degeneri.

Questo caso si è già verificato nello studio degli stati eccitati dell'atomo a due elettroni. In quel caso si poteva usare la teoria per stati non degeneri grazie alle proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche, in questo caso invece occorre cambiare base.

Si può verificare che l'Hamiltoniana completa commuta con l'operatore di momento angolare totale calcolando esplicitamente il commutatore.

L'Hamiltoniana completa è:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_i^2}{2m} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{r_{ij}} \equiv H_0 + H_I$$

mentre per il momento angolare vale ovviamente:

$$\vec{L} = \sum_i^N \vec{l}_i \quad \vec{l}_i = \vec{r}_i \times \vec{p}_i$$

È dunque semplice dimostrare che il momento angolare totale commuta con H_0 : infatti questa è composta da una somma di operatori di momento lineare e un operatore di moltiplicazione (posizione)

e lo stesso si può dire per il momento angolare totale. Si noti inoltre che l'Hamiltoniana completa – e soprattutto la parte di interazione elettrone-elettrone H_I – non commuta con gli operatori di momento angolare di singola particella.

Si vuole dimostrare invece che questo termine commuta col momento angolare totale. Questo si può capire abbastanza semplicemente sul piano fisico. Infatti commutare con un momento angolare significa essere invariante per rotazioni. È semplice capire che l'Hamiltoniana, anche quella completa, è invariante se si ruotano tutti gli elettroni rigidamente, lasciando immutate le distanze relative, mentre se si ruota un solo elettrone ciò non è più vero. Infine si noti che poiché nell'Hamiltoniana non compaiono operatori di spin, essa commuta sia con l'operatore di spin totale che con gli operatori di spin di singola particella.

Dunque:

$$[H_I, \vec{L}] = 0$$

Si riprenda la notazione che si usa in fisica atomica per indicare i termini: con una lettera maiuscola, con la solita convenzione, si indica il valore del momento angolare orbitale totale:

Valore di l	Lettera	Significato
0	S	<i>sharp</i>
1	P	<i>principal</i>
2	D	<i>diffuse</i>
3	F	<i>fundamental</i>
4	G	segue alfab.
5	H	segue alfab.
...

in alto si mette un numero che indica la molteplicità di spin:

$$N^{2S+1}L$$

dove $S = s_1 + s_2 + \dots$ indica il modulo quadro dello spin totale del sistema mentre $L = l_1 + l_2 + \dots$ è il modulo quadro del momento angolare totale del sistema. Se, ad esempio, si hanno due elettroni, uno nello stato $1s$ con $\text{spin}=1/2$ e l'altro nel $2p$ con $\text{spin}=-1/2$, si ha $L = 0 + 1 = 1$ e $S = 1/2 - 1/2 = 0$, quindi la notazione sarà

$$2^1P$$

Riguardo al numero quantico principale N , poiché a causa dell'effetto Auger gli stati eccitati interessanti sono solo quelli in cui uno dei due elettroni è nello stato fondamentale, il numero quantico principale è semplicemente quello relativo all'elettrone più energetico.

È possibile dunque utilizzare la teoria delle perturbazioni per calcolare le correzioni agli autovalori dell'energia degli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata (Hamiltoniana con potenziale centrale). A tal fine occorre calcolare il valore di aspettazione (elemento di matrice) del termine di interazione elettrone-elettrone sugli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata con potenziale centrale. Si ricordi ancora una volta che si è dimostrato che su sottoshell complete l'ipotesi di potenziale medio autoconsistente è esatta e per questo motivo sulle sottoshell complete il termine di interazione elettrostatica residua è nullo. Dunque ci si può limitare a calcolare questi valori di aspettazione solo su sottoshell incomplete.

Si è visto che il termine di interazione elettrostatica residua non è diagonale sulle configurazioni, ma è diagonale sui termini. Dunque conviene rappresentare gli autostati dell'energia nella rappresentazione dei momenti angolari totali. Si parte dalla rappresentazione tramite determinanti di Slater (configurazioni). Il termine di interazione elettrone-elettrone è un operatore a due corpi e nello studio preliminare del metodo di Hartree-Fock si è visto che il valore di aspettazione di un operatore a due corpi su un determinante di Slater porta ai due termini denominati termine diretto e termine di scambio. In generale il termine di scambio dipende dallo spin, mentre quello diretto no.

Detto questo, bisogna passare dalle configurazioni ai termini, cioè dalla rappresentazione degli stati per mezzo di determinanti di Slater composti da orbitali di singola particella alla rappresentazione dei momenti angolari totali. In questa rappresentazione, ogni stato è rappresentato da un

certo insieme di numeri quantici relativi all'energia e ad altri osservabili, che si possono indicare cumulativamente con γ , e dai quattro numeri quantici relativi al modulo quadro e alla componente Z del momento angolare orbitale totale e al momento angolare di spin totale:

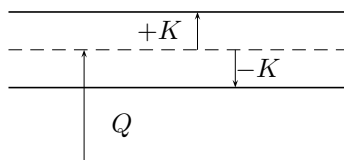
$$|\gamma, L, S, M_L, M_S\rangle$$

Gli stati in questa rappresentazione sono detti termini, come visto. Un termine rappresenta in realtà un multipletto, cioè l'insieme degli stati che nella rappresentazione dei momenti angolari totali hanno gli stessi numeri quantici γ , L e S , e tutti i possibili valori di M_L e M_S . In altre parole, un termine rappresenta una sottoshell rispetto ai momenti angolari totali (orbitale e di spin). Dunque ogni termine ha degenerazione pari a $(2L + 1)(2S + 1)$.

Il motivo per cui si considerano questi autospazi degeneri è che ci si aspetta che lo spettro dell'Hamiltoniana completa (cioè col termine di interazione elettrostatica residua) sia degenere rispetto ai numeri quantici M_L ed M_S , cioè tutti gli stati di un termine hanno la stessa energia anche se si tiene conto dell'interazione elettrostatica residua. Detto in altro modo, ci si aspetta che l'interazione elettrostatica residua sia in grado di risolvere la degenerazione rispetto a L e S , e che non riesca a risolvere la degenerazione rispetto a M_L ed M_S . Il motivo è che l'interazione elettrone-elettrone non ha una direzione privilegiata e quindi deve essere degenere rispetto alla proiezione sull'asse Z dei momenti angolari totali.

Dunque i livelli energetici dell'Hamiltoniana senza l'interazione elettrostatica residua, che può essere scritta come la somma di tante Hamiltoniane di singola particella con potenziale centrale,⁵⁴ sono degeneri rispetto a L e S e l'interazione elettrostatica residua risolve questa degenerazione, cioè assegna energie diverse ai termini, lasciando però la degenerazione rispetto a M_L e M_S (degenerazione pari a $(2L + 1)(2S + 1)$).

In particolare, quello che succede è che il termine coulombiano risolve la degenerazione rispetto a L e quello di scambio risolve la degenerazione rispetto a S , in modo analogo a quanto visto per gli atomi a due elettroni. Si dimostra che il termine diretto Q è positivo (questo è coerente con l'interpretazione classica: l'energia di interazione di due cariche dello stesso segno è positiva), ed in generale anche il termine di scambio K , inoltre Q è più grande di K . La correzione totale è allora fatta in questo modo (come visto in §1.3.5):



Bisogna fare attenzione al fatto che qui il termine diretto e il termine di scambio non sono quelli che compaiono nel metodo di Hartree-Fock: qui si sta valutando la correzione dell'interazione elettrostatica residua. Tuttavia tale termine è comunque rappresentato da un operatore a due corpi e dunque anche esso darà luogo ad un *termine diretto* e ad un *termine di scambio*.

Può nascere una certa confusione riguardo a quale è l'Hamiltoniana imperturbata e quale è la perturbazione. Si è detto che non si può considerare come Hamiltoniana imperturbata quella che descrive le particelle indipendenti, perché a quel punto il termine di interazione elettrone-elettrone è troppo grande per essere considerato perturbativamente. Per questo motivo è stato introdotto il concetto di potenziale centrale medio: bisogna dunque considerare come Hamiltoniana imperturbata quella che descrive le particelle indipendenti con in più il termine di potenziale centrale medio e come perturbazione la cosiddetta interazione elettrostatica residua.

Tuttavia questa formulazione più corretta non cambia di molto la formulazione tecnica perché l'Hamiltoniana imperturbata è sempre la somma di Hamiltoniane di singola particella, con un potenziale non più coulombiano ma pur sempre centrale, e la perturbazione è sempre un operatore a due corpi che quindi dà origine, nella rappresentazione delle configurazioni, al termine diretto e al termine di scambio.

⁵⁴Le Hamiltoniane di singola particella che compaiono nelle equazioni di Hartree-Fock.

Si noti che quanto visto nella rappresentazione delle configurazioni, e cioè la forma della perturbazione composta da un termine diretto ed un termine di scambio, è utile anche nella rappresentazione dei termini, in quanto gli stati nella rappresentazione dei termini (ossia nella rappresentazione dei momenti angolari totali) si possono sempre vedere come combinazioni lineari di stati nella rappresentazione delle configurazioni, ovvero nella rappresentazione dei momenti angolari di singole particelle. I coefficienti di queste combinazioni lineari sono i soliti coefficienti di Clebsch-Gordan.

Regole di Hund

Non si faranno qui esplicitamente i conti per ricavare i livelli, ma si enunceranno due regole che sono state ricavate da Hund sulla base di osservazioni empiriche e che sono di validità abbastanza generale.

Prima regola di Hund: *Nell'ambito dei livelli originati dalla stessa sottoshell, gli stati ad energia più bassa sono quelli a più alta molteplicità di spin.*

Per molteplicità di spin si intende la dimensione del multipletto di spin nella rappresentazione dei momenti angolari totali, cioè la quantità $2S + 1$.

A parità di molteplicità di spin vale la seconda regola

Seconda regola di Hund: *lo stato ad energia più bassa è quello che ha il massimo momento angolare.*

Si tratta di regole empiriche che trovano la loro giustificazione in come sono fatti (ed in particolare il segno) degli integrali coulombiano e di scambio calcolati sui termini (cioè sulle sottoshell). È possibile dare una giustificazione di queste regole sul piano fisico: gli stati con maggiore molteplicità richiedono "maggiore antisimmetria" e l'antisimmetria tende a far stare lontani tra loro gli elettroni. Infatti una funzione antisimmetrica tende ad annullarsi quando i vettori posizione diventano uguali (cioè quando le particelle si avvicinano) e viceversa sarà massima quanto più le particelle si allontanano. Ma elettroni lontani hanno appunto energia d'interazione (coulombiana) minore.

Esempio: il silicio.

Il silicio ha due elettroni nella shell incompleta più esterna. In particolare si tratta della shell $3p$. L'orbitale $3p$ ha una degenerazione pari a 6 per ogni atomo quindi ci sono 36 possibili coppie, ridotte a 15 dal principio di Pauli e dalla simmetria per scambio. La situazione è del tutto analoga al carbonio. In altri termini, la configurazione della shell è $3p^2$.

Passando ai termini, si vede che quelli permessi, analogamente al carbonio, sono 1S , 1D e 3P .

Per verificare se tornano i conti con la degenerazione, si vede che il primo ha degenerazione 1, il secondo $2 \cdot 2 + 1 = 5$ ed il terzo $3 \cdot (2 \cdot 1 + 1) = 9$. La somma è 15, uguale alla degenerazione della configurazione. Le regole di Hund affermano che il più basso in energia è il 3P , poi l' 1D , ed infine l' 1S che è il più alto in energia.

1.9 Interazione spin-orbita

Anche tenendo conto dell'interazione elettrostatica residua, in alcuni casi non si ottengono comunque risultati in accordo con i dati sperimentali e dunque bisogna prendere in considerazione altre possibili interazioni. Il fatto è che anche considerando l'interazione elettrostatica residua, si tiene conto solo dell'interazione elettrostatica (appunto) tra gli elementi del sistema atomo in corso di studio.

In generale, con delle eccezioni che saranno trattate in seguito, quella che segue per importanza l'interazione elettrostatica residua è l'interazione tra lo spin degli elettroni e il momento angolare orbitale degli stessi.⁵⁵ Ciò che deve essere fatto in genere per ottenere dei risultati più accurati è applicare prima la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua, poi quella dovuta all'interazione di spin-orbita.

In dettaglio quindi i passi sono i seguenti:

- si inizia con l'Hamiltoniana a potenziale centrale e con le sue autofunzioni costituite da determinanti di Slater (configurazioni);
- si passa dalla rappresentazione delle configurazioni alla rappresentazione dei termini;

⁵⁵Questo perché il moto orbitale di un elettrone genera un campo magnetico che interagisce, appunto, con lo spin dell'elettrone stesso.

- con la teoria delle perturbazioni si calcolano le correzioni dovute all'interazione elettrostatica residua per gli autovalori corrispondenti ai termini;
- si aggiunge quindi la perturbazione dovuta all'interazione di spin-orbita.

Si noti che, se si considera la teoria delle perturbazioni approssimata al primo ordine, quando si applica la perturbazione di spin-orbita gli autovalori sono quelli corretti dalla perturbazione elettrostatica residua, ma gli autostati sono quelli dell'Hamiltoniana imperturbata. In questo caso l'Hamiltoniana imperturbata è quella con potenziale centrale (parte a simmetria centrale del potenziale di interazione coulombiana elettrone-elettrone). Si utilizzerà la rappresentazione dei termini perché in realtà si è già applicata la perturbazione elettrostatica residua.

In sostanza, si calcola perturbativamente l'effetto dell'interazione spin-orbita, utilizzando come stati imperturbati gli autostati dell'Hamiltoniana con potenziale centrale nella rappresentazione dei termini. Per un atomo a N elettroni il termine di interazione spin-orbita ha la forma:

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{S}_i \quad \zeta(r_i) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i}$$

con \vec{l}_i e \vec{S}_i rispettivamente il momento angolare e lo spin dell'elettrone i -esimo di atomo idrogenoide e $V(r_i)$ è il potenziale centrale.

Una sorta di dimostrazione di questa formula si ottiene considerando l'Hamiltoniana di Dirac (quella che tiene conto anche degli effetti relativistici) per l'atomo di idrogeno. Infatti questo è il termine che si ottiene prendendo in considerazione i contributi all'energia che sono del secondo ordine. Se l'elettrone si trova in un potenziale centrale $V(r_i)$ invece che nel potenziale coulombiano, si può generalizzare questo risultato.⁵⁶

Si può dimostrare esplicitamente che la forma è questa calcolando l'espressione del campo elettrico prodotto dal nucleo, nel riferimento dell'elettrone, utilizzando le trasformazioni di Lorentz:

$$\begin{aligned} \vec{E}'_{\parallel} &= \vec{E}_{\parallel} & \vec{B}'_{\parallel} &= \vec{B}_{\parallel} \\ \vec{E}'_{\perp} &= \gamma \left(\vec{E}_{\perp} + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} \right) & \vec{B}'_{\perp} &= \gamma \left(\vec{B}_{\perp} - \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E} \right) \end{aligned}$$

e dove γ è il fattore di Lorentz, che al secondo ordine si può approssimare con 1.

Supponiamo ora che il campo magnetico \vec{B} sia nullo. Questo implica che:⁵⁷

$$\begin{aligned} \vec{B}' &= -\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E} \\ \vec{E}' &= \vec{E} = -\frac{1}{q} \frac{dV}{d\vec{r}} \frac{\vec{r}}{r} \end{aligned}$$

sostituendo quindi la seconda nella prima si ottiene:

$$\vec{B}' = -\frac{1}{qc} \frac{dV}{d\vec{r}} \frac{\vec{v} \times \vec{r}}{r} = -\frac{1}{mqc} \frac{dV}{d\vec{r}} \frac{\vec{p} \times \vec{r}}{r} = -\frac{1}{mqc} \frac{1}{r} \frac{dV}{d\vec{r}} \vec{l}$$

Questo è il campo magnetico agente sull'elettrone (nel riferimento in cui questo è fermo) a causa del fatto che l'elettrone orbita attorno al nucleo ossia, nel riferimento dell'elettrone, a causa del fatto che il nucleo gli gira intorno.

D'altra parte l'elettrone è dotato di spin e dunque è dotato di un momento magnetico proporzionale allo spin tramite il fattore giromagnetico secondo l'espressione:

$$\vec{\mu}_s = \frac{q}{mc} \vec{s}$$

⁵⁶Fare attenzione al fatto che a volte al posto del potenziale elettrostatico centrale V si usa l'energia potenziale U , cambiando il segno.

⁵⁷Si è sfruttato il fatto che il campo elettrico è la derivata del potenziale e la carica è negativa.

dunque l'energia di interazione tra il campo magnetico dovuto allo spin dell'elettrone e quello dovuto alla sua orbita (interazione spin-orbita) è dato dal prodotto scalare tra fattore giromagnetico ed il campo magnetico cambiato di segno:

$$-\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}' = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{d\vec{r}} \vec{l} \cdot \vec{s}$$

e cioè proprio l'espressione vista prima.⁵⁸

Se si considera l'atomo di idrogeno e ci si limita alla sola interazione coulombiana, ma si passa in un quadro relativistico (equazione di Dirac) si vede che esistono altri contributi che danno origine a delle correzioni perturbative, i quali sono dello stesso ordine di grandezza di questa appena vista. Si tratta della *correzione all'energia cinetica* e del *termine di Darwin*. Questi termini dovrebbero quindi essere considerati sullo stesso piano.

Le cose cambiano se invece del potenziale coulombiano si considera un potenziale centrale non coulombiano. In questo caso allora il termine di interazione di spin-orbita diventa quello più rilevante. Le cose non sono tuttavia semplici, perché quest'ultima affermazione è vera solo per atomi pesanti, cioè con un numero atomico abbastanza alto. Per questi atomi pesanti però subentrano ancora altre complicazioni.

Quello che si può affermare è che per atomi leggeri, come l'idrogeno o l'elio, non è corretto considerare solo l'interazione di spin-orbita, perché esistono altre due interazioni dello stesso ordine di grandezza. È abbastanza corretto considerare la sola interazione di spin-orbita per atomi a metà della tavola periodica. Per atomi molto pesanti invece, quello che accade è che addirittura l'interazione di spin-orbita diventa più rilevante dell'interazione elettrostatica residua.

Allora in questi casi bisogna cambiare schema e calcolare (perturbativamente) prima gli effetti dell'interazione spin-orbita e poi quelli dell'interazione elettrostatica residua.

Il termine di interazione spin-orbita è un operatore a un corpo, mentre l'interazione elettrostatica residua è rappresentata da un operatore a due corpi $\sum_{i,j}^N 1/r_{ij} - V(r)$. Nello studio preliminare al metodo di Hartree-Fock, si è visto che il valore di aspettazione di un operatore a un corpo su un singolo determinante di Slater (cioè su una configurazione) è diagonale, nel senso che basta sommare i valori di aspettazione dei singoli operatori a un corpo sulle funzioni d'onda di singola particella. Ai fini dei calcoli, quindi, è più semplice calcolare prima la correzione di spin-orbita e poi la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua.

Lo spin-orbita è diagonale rispetto alle configurazioni, ma non lo è rispetto ai termini, mentre per l'interazione elettrostatica residua succede l'inverso: è diagonale sui termini, ma non sulle configurazioni. Quindi le due perturbazioni sono competitive, nel senso che se domina lo spin-orbita conviene calcolare prima la correzione di spin-orbita, e sulle configurazioni corrette dallo spin-orbita calcolare la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua.

Se invece i termini dell'interazione elettrostatica residua e dell'interazione spin-orbita sono dello stesso ordine di grandezza, non si potrà mai utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati non degeneri perché se si passa in un sottospazio (in una rappresentazione) in cui è diagonale una perturbazione, l'altra non lo è.

Nella trattazione degli atomi esistono due approcci che schematizzano i due casi estremi. Il primo, detto *schema di accoppiamento l-s*, va bene per atomi abbastanza leggeri. In tal caso l'interazione spin-orbita è abbastanza più piccola dell'interazione elettrostatica residua e dunque si può applicare prima la perturbazione dell'interazione elettrostatica residua (sui termini) e poi, di seguito, la perturbazione dovuta allo spin-orbita. Il secondo, detto *schema di accoppiamento j-j* va bene per atomi abbastanza pesanti. Per questi atomi l'effetto dello spin-orbita diventa più rilevante e quindi bisogna fare il contrario: applicare la perturbazione di spin-orbita alle configurazioni, cioè a determinanti di Slater, i cui orbitali sono autofunzioni di l^2 , s^2 , l_z e s_z , i momenti angolari dei singoli elettroni. Da questi si ottengono i nuovi orbitali i cui autovalori sono modificati dalla perturbazione di spin-orbita e su questi nuovi orbitali (autovalori) si applica infine la perturbazione dovuta all'interazione elettrostatica residua.

⁵⁸Si noti che il due che compare al denominatore è dovuto ad una correzione delle trasformazioni di Lorentz, detta *moto di precessione di Thomas*. Infatti bisogna tenere conto del fatto che le trasformazioni di Lorentz sono tra due sistemi in moto uniforme l'uno rispetto all'altro, mentre invece l'elettrone si muove rispetto al nucleo di moto accelerato.

Per applicare l'interazione elettrostatica residua in questo caso conviene passare dall'autobase comune a l^2, s^2, l_z e s_z , all'autobase comune a l^2, s^2, j^2 e j_z (dalle configurazioni ai termini): infatti il termine di interazione elettrostatica residua $\sum_{i,j}^N 1/r_{ij} - V(r)$ è diagonale nella seconda autobase e non nella prima.

Si vedrà che lo schema $l-s$ va bene in effetti per la maggior parte degli atomi, pertanto questo sarà l'approccio studiato in dettaglio nel seguito.

Si vogliono calcolare gli elementi di matrice di H_{SO} sui termini, in quanto la perturbazione dovuta all'interazione elettrostatica residua si considera già applicata. Si applicherà, inoltre, la perturbazione di spin-orbita solo agli elettroni equivalenti delle sottoshell incomplete (che sono le sottoshell più alte in energia). Il motivo è che, come sarà dimostrato fra breve, la perturbazione di spin-orbita sulle sottoshell complete è nulla.

Tutti gli elettroni avranno pertanto lo stesso numero quantico n e l . Anche se il calcolo sarà effettuato sui termini invece che sui determinanti di Slater delle configurazioni, si tenga presente che i termini si possono sempre scrivere come combinazioni lineari di determinanti di Slater, cioè di configurazioni. Calcolando quindi la correzione perturbativa dovuta al termine di spin-orbita, e cioè il valore di aspettazione del termine di spin-orbita sui termini, questo sarà la somma di valori di aspettazione dello stesso operatore calcolato su determinanti di Slater (configurazioni).

Trattandosi di un operatore a un corpo, è noto a sua volta che il suo valore di aspettazione su un determinante di Slater è la somma dei valori di aspettazione dell'operatore di singola particella sugli stati di singola particella. Ognuno di questi valori di aspettazione calcolati sulle funzioni di singola particella può essere suddiviso in un integrale sulla parte radiale e un integrale sulla parte angolare.

L'integrale sulla parte radiale ha la forma:

$$\xi_{n,l} = \frac{\hbar}{2m^2c^2} \int_0^\infty R_{n,l}^2(r_i) \frac{1}{r_i} \frac{dV}{dr_i} r_i^2 dr_i \quad (1.16)$$

e poiché gli elettroni si trovano nella stessa sottoshell (equivalenti), la parte radiale è uguale per tutti e può essere messa in evidenza.

Si dà la seguente proposizione.

La correzione di spin-orbita sulle shell complete è nulla

Il termine che rappresenta una sottoshell chiusa (cioè completa) può avere solo $M_L = M - S = 0$. Infatti questi due numeri quantici sono la somma di quelli di singola particella che, se la sottoshell è completa, assumono tutti i valori possibili e quindi si annullano. Deve allora essere anche $L = S = 0$ e dunque una sottoshell chiusa è sempre rappresentata da un termine 1S , cioè uno stato di singoletto di tipo S . La degenerazione di questo termine è 1 e dunque si tratta di un unico determinante di Slater. La correzione di spin-orbita per una sottoshell chiusa è data da:

$$\langle ^1S | H_{SO} | ^1S \rangle$$

che è un operatore a un corpo valutato su un solo determinante di Slater. Si sa che un tale valore di aspettazione è dato dalla somma dei valori di aspettazione degli operatori di singola particella che compongono l'operatore a un corpo, valutati sugli stati di singola particella. Gli operatori di singola particella sono proporzionali a $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ e si può utilizzare la nota relazione:

$$\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \frac{1}{2}(l_{i+}s_{i-} + l_{i-}s_{i+}) + l_{iz}s_{iz}$$

da cui:

$$\sum_{i=1}^N \langle ^1S | \frac{1}{2}(l_{i+}s_{i-} + l_{i-}s_{i+}) + l_{iz}s_{iz} | ^1S \rangle$$

dunque si tratta di calcolare il valore di aspettazione di questo operatore sugli stati di singola particella, ossia gli elementi di matrice diagonali. È facile capire che i primi due termini sono tutti nulli, perché se gli elementi di matrice sono diagonali vuol dire che a destra e sinistra c'è lo stesso stato e siccome gli operatori gradino ne innalzano o ne abbassano uno, rimane un prodotto scalare tra autostati ortogonali. L'unico contributo è dunque dato dal terzo termine, il cui valore di aspettazione

è il prodotto dei numeri quantici m_{l_i} e m_{s_i} . Ma quando si effettua la somma i valori si annulleranno a vicenda perché la sottoshell è completa e quindi ci saranno tutti i valori possibili:

$$\langle {}^1S \mid H_{SO} \mid {}^1S \rangle = \sum_{i=1}^N \langle {}^1S \mid l_{iz}s_{iz} \mid {}^1S \rangle = \xi_{n,l} \sum_{i=1}^N m_{l_i} m_{s_i} = 0$$

Abbiamo appena dimostrato che, se ci si limita alla teoria delle perturbazioni al prim'ordine come nel caso dell'interazione elettrostatica residua, ci si può limitare a valutare la correzione dovuta all'interazione spin-orbita solo sulle sottoshell incomplete. Si proseguirà dunque con il calcolo della correzione perturbativa dovuta al termine di interazione spin-orbita valutata sui termini che rappresentano sottoshell incomplete. Saranno utilizzati i termini con già la correzione dovuta all'interazione elettrostatica residua. La correzione ha pertanto la forma:

$$\langle \gamma, L, S, M'_L, M'_S \mid H_{SO} \mid \gamma, L, S, M'_L, M'_S \rangle = \xi_{n,l} \sum_{i=1}^N \langle \gamma, L, S, M'_L, M'_S \mid \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \mid \gamma, L, S, M'_L, M'_S \rangle$$

ci si deve aspettare che questa correzione dovuta all'interazione spin-orbita non dipenda, cioè sia degenera, rispetto a L_z ed S_z . Infatti sarebbe illogico che l'interazione tra i campi magnetici dovuti allo spin e al momento angolare orbitale dell'elettrone avessero una direzione privilegiata.⁵⁹ Ognuno dei termini ha una degenerazione pari a $(2L+1)(2S+1)$. Ora, come fatto per la sottoshell chiusa, si dovranno valutare questi elementi di matrice di operatori di singola particella, esplicitando i termini come combinazioni lineari di determinanti di Slater. Tuttavia è possibile utilizzare una via più semplice, che è un caso particolare del teorema di Wigner-Eckart.⁶⁰

Si consideri quindi preliminarmente un caso particolare di questo teorema.

Sia \hat{A} un operatore vettoriale tale che:

$$[\hat{A}_\alpha, J_\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{A}_\gamma$$

vale allora:

$$\langle \lambda', J, M'_J \mid \hat{A}_\alpha \mid \lambda, J, M_J \rangle = k(\lambda, \lambda', J) \langle J, M'_J \mid \hat{A}_\alpha \mid J, M_J \rangle$$

dove gli stati sono autostati dell'operatore di momento angolare totale, e $k(\lambda, \lambda', J)$ è un parametro, detto *elemento di matrice ridotto*, che dipende da λ , λ' e J . In parole, l'elemento di matrice di una certa componente dell'operatore vettoriale \hat{A} , nell'autobase del momento angolare \vec{J} , è proporzionale allo stesso elemento di matrice della componente omologa dell'operatore \vec{J} di momento angolare tramite un fattore di proporzionalità che dipende solo dal numero quantico J e non da M_J (cioè è uguale su tutta una sottoshell).

Il teorema di Wigner-Eckart non sarà dimostrato in questa sede (si veda in Appendice A).

È evidente peraltro che le componenti dei momenti angolari di singola particella \vec{l}_i e \vec{s}_i soddisfano le condizioni del teorema rispetto all'operatore di momento angolare totale e di spin totale. Infatti:

$$[l_{ix}, L_y] = [l_{ix}, \sum_{j=1}^N l_j l_{iy}] = [l_{ix}, l_{iy}] = il_z$$

e analogamente per lo spin.

Si può quindi applicare il teorema al calcolo della correzione spin-orbita. Si può, in altri termini, calcolare l'elemento di matrice dello spin-orbita sostituendo $\vec{L} \cdot \vec{S}$ al posto di $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$:

$$\begin{aligned} \langle \lambda, L, L, M'_L, M'_S \mid H_{SO} \mid \lambda, L, L, M_L, M_S \rangle &= \\ &= \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{i=1}^N \xi_{n_i, l_i} \alpha_i \beta_i \langle \lambda, L, L, M'_L, M'_S \mid \vec{L} \cdot \vec{S} \mid \lambda, L, L, M_L, M_S \rangle \end{aligned}$$

⁵⁹ È possibile naturalmente dimostrare esplicitamente questo fatto, ma non sarà fatto in questa sede.

⁶⁰ Come per calcolare le correzioni dovute all'interazione elettrostatica residua si è utilizzata la rappresentazione dei termini in cui la perturbazione era diagonale, così per studiare le correzioni di spin-orbita conviene passare alla rappresentazione nell'autobase comune di L_2 , S_2 , J_2 e J_z , dove J_2 e J_z sono il modulo quadro e la componente z del momento angolare totale, somma del momento angolare orbitale totale e momento angolare di spin totale.

dove α_i e β_i sono rispettivamente gli elementi di matrice ridotti relativi al momento angolare orbitale e di spin di ogni singola particella e ξ_{n_i, l_i} è la costante che compare nell'interazione di spin-orbita relativa ad ogni particella. La somma si intende estesa solo agli stati di singola particella di sottoshell incomplete.⁶¹

Si consideri il momento angolare totale dell'atomo, somma del momento angolare orbitale totale e del momento angolare di spin totale:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

dove:

$$\begin{aligned} J^2 &= \vec{J} \cdot \vec{J} = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = (L_x + S_x)^2 + (L_y + S_y)^2 + (L_z + S_z)^2 = \\ &= L_x^2 + S_x^2 + 2L_x S_x + L_y^2 + S_y^2 + 2L_y S_y + L_z^2 + S_z^2 + 2L_z S_z = \\ &= L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \end{aligned}$$

per cui:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

Allora la correzione di spin orbita conviene calcolarla non nell'autobase comune a L_z , S_z , L_z e S_z , ma in quella comune a L^2 , S^2 , J^2 e J_z :

$$\frac{1}{4m^2c^2} \xi_{n,L\gamma_{L,S}} \langle \lambda, L, S, J, M'_J | J^2 - L^2 - S^2 | \lambda, L, S, J, M'_J \rangle$$

dove $\gamma_{L,S}$ è la somma degli elementi di matrice ridotti, che dipende solo da L ed S . In questa base la cose sono molto semplici perché gli operatori sono diagonali, e quindi si ricava immediatamente la correzione per il termine di spin-orbita:

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{n,L\gamma_{L,S}} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]}$$

dove $\xi_{n,l}$ è data dalla (1.16) e $\gamma_{L,S}$ è la somma degli elementi di matrice ridotti. Questa espressione della correzione ci conferma il fatto che l'interazione spin-orbita non dipende dalle proiezioni su z dei momenti angolari.

Si vede che questa correzione di spin-orbita rimuove parzialmente la degenerazione che aveva lo spettro atomico, anche dopo aver considerato l'effetto dell'interazione elettrostatica residua, cioè la degenerazione dei termini. Infatti prima l'energia era degenera, ed uguale per tutti gli stati appartenenti ad un termine, e ogni termine aveva una degenerazione pari a $(2L+1)(2S+1)$. Invece in questo caso, stati di uno stesso termine ma con valori diversi di J hanno energie diverse.

Per fissare le idee, si consideri come esempio il termine 3P . Questo termine è caratterizzato dai numeri quantici del momento angolare orbitale totale e di spin totale $L=1$ e $S=1$, e quindi la sua degenerazione in energia è $3 \times 3 = 6$ prima della correzione di spin-orbita. Il teorema di addizione dei momenti angolari ci dice che il numero quantico di spin totale può assumere i valori $J=0, 1, 2$, dunque l'interazione di spin-orbita riesce a separare l'unico livello energetico corrispondente al termine 6 volte degenera in tre livelli distinti. Per distinguere i livelli che corrispondono ai diversi valori di J si adotterà la notazione dei termini, aggiungendo in pedice il valore di J . I tre livelli corrispondenti al 3P verranno quindi indicati con 3P_0 , 3P_1 e 3P_2 .

Si studierà ora come sono disposti in energia questi stati.

⁶¹ Si noti che potrebbe esistere più di una sottoshell incompleta, ad esempio nel caso di due elettroni non equivalenti.

Si consideri la differenza in energia tra due livelli consecutivi appartenenti alla stessa sottoshell:

$$\begin{aligned}
 E_{SO}(J) - E_{SO}(J-1) &= \\
 &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{n,L\gamma L,S} \{ [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \\
 &\quad - [(J-1)(J-1+1) - (L-1)(L-1+1) - (S-1)(S-1+1)] \} = \\
 &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{n,L\gamma L,S} [J(J+1) - J(J-1)] = \\
 &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{n,L\gamma L,S} (J^2 + J - J^2 + J) = \\
 &= \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{n,L\gamma L,S} 2J
 \end{aligned}$$

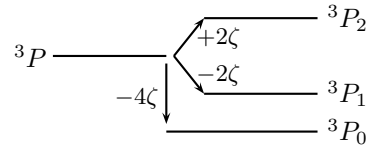
Questa è la cosiddetta *regola dell'intervallo di Landé*, e si può enunciare dicendo che l'intervallo tra due livelli successivi appartenenti alla stessa sottoshell cresce proporzionalmente a J . Questa è una caratteristica comune a tutti i sistemi la cui Hamiltoniana è proporzionale a J^2 , come ad esempio il rotatore rigido. Si vedrà, fra l'altro, a suo tempo che questa è una caratteristica dello spettro delle molecole, in quanto anche la loro Hamiltoniana è proporzionale a J^2 (spettro rotazionale).

Ora, per il termine 3P vale $L=1$ e $S=1$, quindi la correzione dovuta allo spin-orbita è:

$$E_{SO} = \zeta [J(J+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = \zeta [J(J+1) - 4] \quad \zeta \equiv \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{n,L\gamma L,S}$$

Dunque, per $J=0$ si ha una correzione di -4ζ , per $J=1$ si ha una correzione di -2ζ e per $J=2$ si ha una correzione di $+2\zeta$.

Poiché in generale la derivata di $V(r)$ rispetto a r è positiva, si ha che il termine $\xi_{n,L}$ è positivo. Inoltre anche il momento di matrice ridotto è positivo, per cui ζ è positiva e si può dunque concludere che in genere la disposizione degli stati è la seguente:



Si vede che la regola dell'intervallo di Landé è verificata, infatti l'intervallo tra i livelli cresce al crescere del valore di J . Nei casi in cui la derivata del potenziale, e dunque ζ , è negativa si ottiene un multipletto invertito, in cui i livelli energetici all'interno della stessa sottoshell sono ordinati in energia per J decrescenti e non crescenti. Nel primo caso si parla di *multipletto regolare*, nel caso opposto si parla di *multipletto invertito*.

Resta ora da calcolare esplicitamente l'elemento di matrice ridotto per ottenere l'espressione completa della correzione di spin-orbita. Questa sarà calcolata nella rappresentazione delle configurazioni.

Poiché si è visto che l'interazione spin-orbita non dipende dalle componenti z dei momenti angolari, nell'ambito di una sottoshell si può calcolare la correzione di spin-orbita su uno stato col valore di m più comodo. Si sceglie innanzitutto una sottoshell che abbia il massimo valore di molteplicità di spin, cioè il massimo valore di S . In questa sottoshell si calcola la correzione di spin-orbita sulla configurazione col massimo valore di M_S . In altre parole si sceglie la configurazione (rappresentata da un determinante di Slater di autostati di singola particella) in cui tutti gli elettroni hanno la stessa orientazione dello spin.

La correzione di spin è dunque data da:

$$\langle H_{SO} \rangle = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \xi_{n,L} \sum_{k=1}^N \langle \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} | \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k | \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} \rangle$$

siccome vale:

$$\begin{aligned}\vec{l} \cdot \vec{s} &= l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z = l_x s_x + l_y s_y - i l_x s_y + i l_y s_x + l_z s_z = \\ &= (l_x + i l_y)(s_x - i s_y) + l_z s_z = l_+ s_- + l_z s_z\end{aligned}$$

e quindi:

$$\begin{aligned}\langle H_{SO} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \xi_{n,L} \sum_{k=1}^N \langle \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} | l_{+k} s_{-k} + l_{zk} s_{zk} | \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \xi_{n,L} \sum_{k=1}^N m_{l_k} m_{s_k}\end{aligned}$$

siccome tutti gli m_s sono uguali a $1/2$, e quindi possono essere messi in evidenza, mentre la somma degli m_l è per definizione pari a M_L , si ha:

$$\langle H_{SO} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \xi_{n,L} M_L \quad (1.17)$$

Adesso si può calcolare la correzione di spin-orbita passando alla rappresentazione dei termini e da quella, nella rappresentazione di J^2 , facendo comparire l'elemento di matrice ridotto si ricava:

$$\begin{aligned}\langle H_{SO} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \xi_{n,L} \gamma_{L,S} \langle \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} | \vec{L} \cdot \vec{S} | \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \xi_{n,L} \gamma_{L,S} \langle \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} | L_+ S_- + L_z S_z | \lambda, l_k, s_k, m_{l_k}, m_{s_k} \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \xi_{n,L} \gamma_{L,S} M_L M_S\end{aligned}$$

ma M_S ha il valore massimo possibile $M_S = S$, quindi:

$$\langle H_{SO} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \xi_{n,L} \gamma_{L,S} M_L S$$

che confrontata con la (1.17) fornisce:

$$\gamma_{L,S} = \frac{1}{2S}$$

Con questo si è dunque dimostrato che l'elemento di matrice ridotto è positivo e che quindi, nella maggior parte dei casi, i livelli energetici all'interno di una sottoshell sono effettivamente ordinati in energia per valori crescenti di J .

Si dimostrerà ora che il segno della correzione di spin orbita per una sottoshell meno che semipiena ha sempre segno opposto della correzione per una sottoshell più che semipiena. Infatti:

$$\sum_{\substack{k=1 \\ \text{stati occupati}}}^N \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k = \left[\sum_{k=1}^N \text{tutta la sottoshell} - \sum_{k=1}^N \text{stati vuoti} \right] \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k = - \sum_{k=1}^N \text{stati vuoti} \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k$$

dove si è sfruttato il fatto già dimostrato in precedenza che la correzione su una sottoshell piena è nulla. Corollario di questa proposizione è che *anche la correzione per una sottoshell semipiena è nulla*.

Un altro corollario è che *se la derivata del potenziale (e dunque ζ) è positiva, una sottoshell meno che semipiena dà luogo ad un multipletto normale (dove i livelli energetici sono ordinati in energia per valori di J crescenti) mentre una sottoshell più che semipiena darà luogo a multipletti invertiti*.

Considerazioni finali sulla correzione elettrostatica residua e di spin-orbita.

Si ricorda ora per sommi capi come esistano due modi di studiare le perturbazioni di interazione elettrostatica residua e di spin-orbita. L'Hamiltoniana che tenga conto dell'interazione elettrostatica residua e dell'interazione di spin-orbita consta di tre parti:

$$H_0 + V_1 + V_2$$

dove la prima è l'Hamiltoniana di campo centrale, la seconda rappresenta l'interazione elettrostatica residua e la terza l'interazione di spin-orbita. Abbiamo anche visto che V_1 e V_2 sono diagonali in basi diverse (la prima nell'autobase di $L^2 S^2 L_z$ e S_z , mentre la seconda nella base di $L_2 S_2 J_2$ e J_z), quindi se si volessero considerare contemporaneamente si dovrebbe usare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri.

È più semplice dunque calcolare le due correzioni una di seguito all'altra, mettendosi ogni volta nella base in cui le due interazioni sono diagonali. Esistono dunque due possibili schemi di calcolo, a seconda di quale delle due interazioni è applicata per prima. La scelta è guidata dalla grandezza delle due interazioni. Nella maggior parte degli atomi l'interazione elettrostatica residua è più grande e quindi va calcolata prima. Questo è lo schema che si è appena visto (schema $l-s$).

Tuttavia, per atomi abbastanza pesanti, l'interazione di spin-orbita è più grande. Se si guarda l'espressione dell'interazione di spin-orbita per un atomo idrogenoide infatti si vede che va come Z^4 . In un atomo a molti elettroni gli elettroni interni hanno interazione nulla, per questo l'affermazione non è esattamente corretta, in ogni caso risulta più grande.⁶² Bisogna in questo caso adottare l'altro schema, detto schema $j-j$. Questo schema consiste nel calcolare la correzione di spin-orbita sugli autostati dell'Hamiltoniana di campo centrale, cioè le configurazioni. Come si è visto, calcolare la correzione di spin-orbita consiste nel calcolare il valore di aspettazione di $\vec{l} \cdot \vec{s}$, e si è visto che conviene rappresentare le configurazioni, cioè gli autostati di singolo elettrone, nell'autobase di $l^2 s^2 j^2$ e j_z :

$$\langle H_{SO} \rangle = \sum_{k=1}^N \langle n, l, s, j, m_j | \vec{l}_k \cdot \vec{s}_k | n, l, s, j, m_j \rangle$$

Queste correzioni rimuovono la degenerazione rispetto a j , in modo che l'unico livello energetico relativo a tutte le configurazioni di ogni sottoshell si divida in diversi livelli a seconda del valore di J . Su questi stati andrà in seguito valutata l'interazione elettrostatica residua.

Anche in questo caso, se si ha a che fare con due o più elettroni equivalenti, il postulato di simmetrizzazione e la degenerazione di scambio fanno in modo che non tutti gli stati (e quindi valori di J) siano fisicamente accettabili, sebbene permessi dal teorema di addizione dei momenti angolari.

1.10 Effetto Zeeman anomalo

Si è visto come l'interazione spin-orbita rimuova solo parzialmente la degenerazione rispetto al momento angolare totale \vec{J} che rimane anche dopo aver tenuto conto dell'interazione elettrostatica residua. La degenerazione è rimossa parzialmente sia nello schema $l-s$ che nello schema $j-j$. Nel primo schema si applica prima l'interazione elettrostatica residua, che dà origine a degli stati che sono autostati di $|L^2, S^2, L_z, S_z\rangle$.⁶³ Poi, per applicare lo spin-orbita si cambia base, passando all'autobase comune di L^2, S^2, J^2, J_z in cui lo spin-orbita è diagonale.⁶⁴ Lo spin-orbita rimuove la degenerazione rispetto a J^2 , ma rimane la degenerazione rispetto a J_z che è pari a $2J + 1$.

Si vuole ora studiare cosa accade se l'atomo è immerso in un campo magnetico costante (*effetto Zeeman*). Si farà questo studio nello schema $l-s$.

Si è visto dunque che il momento angolare totale e lo spin totale si accoppiano con il campo magnetico esterno dando origine ad un termine di interazione. Questo termine di interazione è già stato studiato nel caso di un atomo idrogenoide, ottenendo $\mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}$ (i momenti angolari

⁶²Nei nuclei questo effetto non c'è e lo spin-orbita è l'interazione più forte, tale da vincere addirittura la repulsione tra i nucleoni.

⁶³Perché l'Hamiltoniana completa commuta con questi operatori.

⁶⁴Si usa il teorema di Wigner-Eckart per trasformare l'interazione da $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ a $\vec{L} \cdot \vec{S}$ e poi, sviluppando J^2 , si arriva ad esprimerla con L^2, S^2, J^2 .

sono misurati in unità \hbar , μ_B è il magnetone di Bohr). Se si suppone che il campo magnetico abbia componente solo lungo z , questo termine diventa:

$$\mu_B(L_z + 2S_z)B = \mu_B(L_z + S_z + S_z)B = \mu_B(J_z + S_z)B$$

Se si suppone che prima di applicare questa perturbazione si sia applicata la perturbazione di spin-orbita al sistema, gli stati del sistema sono rappresentati nell'autobase comune degli operatori L^2 , S^2 , J^2 , J_z , e dunque in questa base l'operatore S_z non è diagonale. Questo problema può essere risolto utilizzando il teorema di Wigner Eckart. Infatti le componenti dello spin totale hanno delle regole di commutazione col momento angolare totale tali da soddisfare proprio le ipotesi del teorema di Wigner Eckart. Si ottiene quindi:

$$\langle L, S, J, M_J | S_z | L, S, J, M_J \rangle = k \langle L, S, J, M_J | J_z | L, S, J, M_J \rangle = kM_J$$

dove k rappresenta l'elemento di matrice ridotto. L'interazione diventa allora $\mu_B J_z (1 + k)B$ e la correzione corrispondente, in forma implicita, diventa:

$$\mu_B M_J (1 + k)B \quad (1.18)$$

La questione è quindi ora quella di calcolare l'elemento di matrice ridotto. Si consideri il seguente elemento di matrice:

$$\langle L, S, J, M_J | \vec{S} \cdot \vec{J} | L, S, J, M_J \rangle = \langle L, S, J, M_J | S_x J_x + S_y J_y + S_z J_z | L, S, J, M_J \rangle$$

Se si applica ora il teorema di Wigner Eckart alle tre componenti dello spin totale, si dimostra che l'elemento di matrice ridotto è lo stesso per tutte e quindi uguale a quello per S_z . Si può dunque mettere in evidenza l'elemento di matrice ridotto ottenendo:

$$k \langle L, S, J, M_J | J_x J_x + J_y J_y + J_z J_z | L, S, J, M_J \rangle = k \langle L, S, J, M_J | J^2 | L, S, J, M_J \rangle = kJ(J + 1)$$

Per conoscere l'elemento di matrice ridotto si calcolerà questo elemento di matrice anche in un altro modo, più diretto.

È possibile scrivere in un altro modo il prodotto scalare in questione:

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = \vec{S} \cdot (\vec{L} + \vec{S}) = \vec{L} \cdot \vec{S} + S^2$$

ma anche:

$$\begin{aligned} J^2 &= J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = (L_x + S_x)^2 + (L_y + S_y)^2 + (L_z + S_z)^2 = \\ &= L_x^2 + S_x^2 + 2L_x S_x + L_y^2 + S_y^2 + 2L_y S_y + L_z^2 + S_z^2 + 2L_z S_z = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \end{aligned}$$

da cui:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

e quindi:

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = \vec{L} \cdot \vec{S} + S^2 = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) + S^2 = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 + S^2)$$

e l'elemento di matrice è pertanto:

$$\begin{aligned} \langle L, S, J, M_J | \vec{S} \cdot \vec{J} | L, S, J, M_J \rangle &= \\ \langle L, S, J, M_J | J^2 - L^2 + S^2 | L, S, J, M_J \rangle &= \\ = \frac{1}{2} [J(J + 1) - L(L + 1) + S(S + 1)] \end{aligned}$$

ed uguagliando i due risultati:

$$kJ(J + 1) = \frac{1}{2} [J(J + 1) - L(L + 1) + S(S + 1)] \rightarrow k = \frac{J(J + 1) - L(L + 1) + S(S + 1)}{2J(J + 1)}$$

sostituendo questa espressione nella correzione (1.18) si ottiene quindi:

$$B\mu_B M_J(1+k) = \left[\frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right] B\mu_B M_J \equiv gB\mu_B M_J$$

dove g viene definito *fattore di Landé*. Se lo spin totale è nullo, si ha $S = 0$ e $J = L$, quindi $g = 1$. Se invece $L = 0$ si ha $J = S$, la frazione vale 1 e quindi $g = 2$.

Questi risultati sono coerenti col fatto che il fattore giromagnetico per il momento angolare orbitale vale 1, mentre per lo spin vale 2. Tuttavia, in generale, quando sono non nulli sia il momento angolare orbitale che lo spin, il fattore di Landé è un numero non intero e non costante.

Dunque a differenza dell'effetto Zeeman per atomo idrogenoide (*effetto Zeeman normale*), l'intervallo in energia dei livelli non è costante, e questo ha delle conseguenze sullo spettro dei livelli energetici di un atomo immerso in un campo magnetico. Si noti che è determinante il fatto che si applica questa perturbazione sui livelli già perturbati dall'interazione di spin-orbita.

Richiami sull'effetto Zeeman normale

Il caso appena visto è diverso da quello dell'atomo idrogenoide (effetto Zeeman normale). Infatti in quel caso si applicava la perturbazione del campo magnetico direttamente sugli autostati imperturbati (e degeneri rispetto a L^2 , S^2 e J^2) dell'atomo idrogenoide. Dunque si poteva usare l'espressione in L_z e S_z della perturbazione, in quanto entrambi questi operatori erano diagonali. Allora la correzione era $\mu_B B(m_l + 2m_s)$, e poiché sia m_l che m_s variano di un'unità alla volta si ottengono dei livelli equispaziati.

Considerando poi le regole di selezione, in quel caso si avevano solo tre righe di emissione (*tripletto di Lorentz*).

Si noti anche che in presenza di un campo magnetico forte (dell'ordine di Z^4), il termine di interazione col campo magnetico diventa maggiore del termine di interazione spin-orbita e dunque si ritorna ad una situazione simile a quella appena descritta per l'atomo idrogenoide, e cioè al cosiddetto effetto Zeeman normale. In quel caso si parlerà di *effetto Paschen-Back*.

Il caso più frequente è quello in cui bisogna applicare le correzioni dovute al termine di interazione col campo magnetico dopo quelle dello spin-orbita. In tal caso la correzione ai livelli energetici, che contiene il fattore di Landé, è tale per cui i livelli che ne risultano non sono più equispaziati, come nel caso dell'effetto Zeeman normale. In altre parole, anche nel caso in esame l'interazione con il campo magnetico rimuove la degenerazione rispetto a J_z , ma a differenza dell'effetto Zeeman normale viene rimossa in maniera diversa per ciascuno dei livelli. Questo si vede dal fatto che il fattore di Landé è una funzione di J , di L e di S . Riguardo poi le righe di emissione, l'effetto Zeeman anomalo produce dei multipletti di righe invece del tripletto di Lorentz.

Per illustrare l'effetto Zeeman anomalo, si prenderà come esempio l'atomo di Sodio.

Il sodio è un metallo alcalino e, come tutti i metalli alcalini, ha un solo elettrone nella shell più esterna (*elettrone ottico*). In particolare, nello stato fondamentale quest'unico elettrone si trova nella sottoshell $3s$, che è due volte degenera. Si possono poi considerare gli stati eccitati del sodio nei quali questo elettrone si trova nella sottoshell $3p$, la cui degenerazione è $2(2 \cdot 1 + 1) = 6$.

Si sa che per una Hamiltoniana con potenziale coulombiano tutti gli stati di entrambe le sottoshell avrebbero la stessa energia. Dunque in quel caso è tutta la shell che ha un unico livello energetico $2 \cdot 3^2 = 18$ volte degenera. Tuttavia, l'elettrone ottico dei metalli alcalini risente del potenziale coulombiano del nucleo schermato dagli elettroni interni e quindi globalmente è un potenziale non centrale. Come visto, lo si divide quindi in un potenziale centrale ma non coulombiano (che si trova con i metodi di Thomas-Fermi o di Hartree-Fock) ed in una parte non sferica (l'interazione elettrostatica residua). Il fatto che il potenziale centrale sia non coulombiano risolve la degenerazione rispetto a l mentre l'interazione elettrostatica residua risolve ulteriormente la degenerazione.

L'interazione elettrostatica residua, infatti, separa in energia i termini con diverso valore di L ed S .⁶⁵ Per quello che riguarda l'atomo di sodio, si noti che poiché si considera solo l'elettrone

⁶⁵Si faccia attenzione che rimane comunque una certa degenerazione.

ottico i momenti angolari totali coincidono con quelli di singola particella. Infatti, poiché la correzione elettrostatica residua è nulla sulle sottoshell complete, si può tenere conto solo delle sottoshell incomplete e dunque “totale” consiste solo di queste ultime.

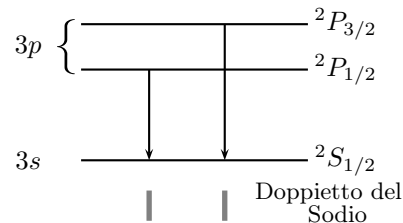
Successivamente, applicando la perturbazione dovuta all'interazione di spin-orbita, si ottiene un'ulteriore separazione in energia, in base al valore del modulo quadro del momento angolare totale \vec{J} .

Rimozione della degenerazione dovuta all'interazione elettrostatica residua: La sottoshell $3s$ è caratterizzata dal valore $L = 0$, mentre lo spin vale $S = 1/2$, quindi la molteplicità di spin è 2. Si noti che c'è un unico elettrone e quindi i momenti angolari totali, orbitale e di spin, coincidono con quelli della singola particella. Il termine corrispondente è quindi uno solo, cioè 2S . La degenerazione di questo livello è $3(\text{orbita}) \cdot 2(\text{spin}) = 6$. La sottoshell $3p$ è invece caratterizzata dal valore $L = 1$, mentre lo spin vale $S = 1/2$, e quindi la molteplicità di spin è 2. Il termine corrispondente è quindi anche in questo caso uno solo, cioè 2P . La degenerazione di questo livello è $1(\text{orbita}) \cdot 2(\text{spin}) = 2$. Dunque l'interazione elettrostatica residua produce un solo livello energetico per ognuna delle sottoshell.

Riguardo alla degenerazione, se si tenesse conto anche della terza sottoshell, la $3d$ (la quale fra l'altro completa la shell) con $L = 2$ e quindi degenerazione $2(2 \cdot 2 + 1) = 10$, si avrebbe una degenerazione totale di $2 + 6 + 10 = 18$, coerente col conto precedente.

Rimozione della degenerazione dovuta all'interazione spin-orbita: L'interazione spin-orbita separa ulteriormente in energia i termini, assegnando energie diverse ai termini che hanno diversi valori del momento angolare totale (somma di quello angolare e di spin). Per il termine 2S si ha $L = 0$, $S = 1/2$ e poiché il teorema di addizione dei momenti angolari dice che il modulo quadro del momento angolare totale va da $|L - S| = |0 - 1/2| = 1/2$ a $|L + S| = 0 + 1/2 = 1/2$, c'è un solo valore possibile per J , ovvero $J = 1/2$. Per il termine 2P , invece, si ha $L = 1$, $S = 1/2$, quindi J va da $|L - S| = |1 - 1/2| = 1/2$ a $L + S = 1 + 1/2 = 3/2$ e si hanno pertanto due distinti livelli energetici.

Riguardo i due livelli superiori che originano dalla sottoshell $3p$, poiché la sottoshell è meno che semipiena, il livello con $J = 1/2$ sarà più basso in energia di quello con $J = 3/2$ (si veda la figura sotto). Da notare inoltre che il fatto che il termine 2S è più basso in energia del 2P non è in contraddizione con la seconda regola di Hund, in quanto sono termini che hanno origine da due sottoshell diverse.⁶⁶ In definitiva, tenuto conto dell'interazione elettrostatica residua e di spin-orbita, ecco lo schema dei livelli energetici:



I due livelli superiori provengono dalla sottoshell $3p$, mentre quello inferiore proviene dalla sottoshell $3s$.

Se l'elettrone ottico viene eccitato dalla sottoshell $3s$ alla sottoshell $3p$, può trovarsi in uno dei due stati di energia differente. Diseccitandosi e ritornando allo stato $3s$ può quindi emettere due diverse frequenze, che corrispondono al famoso doppietto del sodio. Per la cronaca, le due lunghezze d'onda sono $\lambda_1 = 5890 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 5895.9 \text{ \AA}$.

Si cercherà ora di comprendere cosa accade a questi livelli energetici (e cosa accade di conseguenza allo spettro di emissione) se si applica all'atomo un campo magnetico esterno uniforme. Innanzitutto, la correzione dovuta al termine di interazione con il campo magnetico è data da $B\mu_B M_J g_{LSJ}$ dove g_{LSJ} è il fattore di Landé calcolato in precedenza che vale:

$$g_{LSJ} = \left[1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right]$$

Occorre quindi calcolare il fattore di Landé per i vari livelli.

⁶⁶O configurazioni diverse.

Termine ${}^2P_{3/2}$:

Per questo termine si ha $L = 1$, $S = 1/2$ e $J = 3/2$, quindi:

$$g_{1,1/2,3/2} = \left[1 + \frac{\frac{3}{2}(\frac{3}{2} + 1) - 1(1 + 1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}{2\frac{3}{2}(\frac{3}{2} + 1)} \right] = 1 + \frac{\frac{15}{4} - 2 + \frac{3}{4}}{2\frac{15}{4}} = 1 + \frac{10}{4} \frac{4}{30} = 1 + \frac{1}{3} = \frac{4}{3}$$

La correzione dipende anche da M_J che, essendo $J = 3/2$, per questo termine può assumere i valori $M_J = \{3/2, 1/2, -1/2, -3/2\}$. Dunque, l'unico livello energetico del termine ${}^2P_{3/2}$ viene splittato dal campo magnetico in quattro livelli corrispondenti alle seguenti quattro correzioni:

$$+2\mu_B B \quad +\frac{2}{3}\mu_B B \quad -\frac{2}{3}\mu_B B \quad -2\mu_B B$$

Termine ${}^2P_{1/2}$:

Per questo termine si ha $L = 1$, $S = 1/2$ e $J = 1/2$, quindi:

$$g_{1,1/2,1/2} = \left[1 + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - 1(1 + 1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}{2\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \right] = 1 + \frac{\frac{3}{4} - 2 + \frac{3}{4}}{2\frac{3}{4}} = 1 - \frac{2}{4} \frac{4}{6} = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$$

Inoltre, essendo $J = 1/2$, M_J può assumere i valori $M_J = \{1/2, -1/2\}$. Dunque, l'unico livello energetico del termine ${}^2P_{1/2}$ viene splittato dal campo magnetico in due livelli corrispondenti alle seguenti due correzioni:

$$+\frac{1}{3}\mu_B B \quad -\frac{1}{3}\mu_B B$$

Termine ${}^2S_{1/2}$:

Per questo termine si ha $L = 0$, $S = 1/2$ e $J = 1/2$, e dunque:

$$g_{0,1/2,1/2} = \left[1 + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - 0(0 + 1) + \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)}{2\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} \right] = 1 + \frac{\frac{3}{4} + \frac{3}{4}}{2\frac{3}{4}} = 1 + \frac{3}{2} \frac{2}{3} = 1 + 1 = 2$$

Inoltre essendo $J = 1/2$, M_J può assumere i valori $M_J = \{1/2, -1/2\}$. Dunque, l'unico livello energetico del termine ${}^2S_{1/2}$ viene splittato dal campo magnetico in due livelli corrispondenti alle seguenti due correzioni:

$$+\mu_B B \quad -\mu_B B$$

È quindi possibile tracciare uno schema dei livelli energetici (non strettamente in scala):

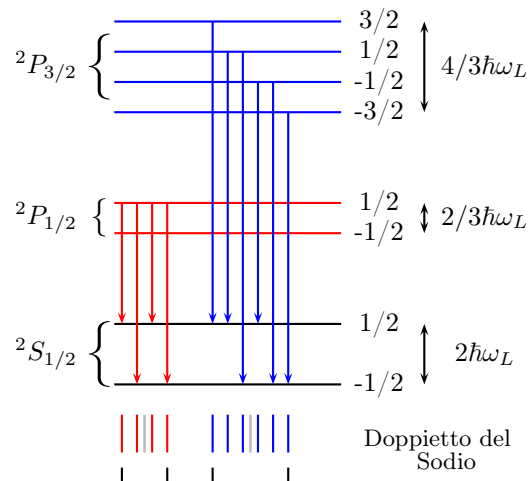
$$\begin{array}{l} \text{-----} \quad 2 \\ \left. \begin{array}{l} \text{-----} \quad 2/3 \\ \text{-----} \quad -2/3 \\ \text{-----} \quad -2 \end{array} \right\} \quad {}^2P_{3/2} \\ \\ \text{-----} \quad 1/3 \\ \left. \text{-----} \quad -1/3 \right\} \quad {}^2P_{1/2} \\ \\ \text{-----} \quad 1 \\ \left. \text{-----} \quad -1 \right\} \quad {}^2S_{1/2} \end{array}$$

Sulla destra sono indicate le correzioni in unità $\mu_B B$. Da notare anche che la separazione dei livelli è pari a $g\mu_B B$, in quanto M_J varia di un'unità alla volta. Sussiste inoltre la relazione $\omega_L = \frac{B\mu_B}{\hbar}$, dove ω_L è detta *frequenza di Larmor*.

Per studiare lo spettro di emissione, occorre trovare ora delle regole di selezione. Nell'approssimazione di dipolo elettrico, queste regole permettono solo le transizioni per le quali:

$$\Delta S = 0 \quad \Delta J = \pm 1 \quad \Delta M_J = 0, \pm 1$$

quest'ultima sembra essere in realtà essere in contraddizione con le regole di selezione di dipolo elettrico (che saranno trattate qui successivamente), il problema in realtà si risolve considerando una polarizzazione circolare. Lo spin è $1/2$ per tutti i livelli e per le transizioni tra i livelli P e i livelli S si ha $\Delta J = 1$. Due di queste transizioni non soddisfano tuttavia l'ultima regola (quella su M_J) e non sono pertanto permesse. Per vedere quali, ecco lo schema delle transizioni ammesse con indicato accanto a ciascuno il valore di M_J :



Si vede che sono proibite le transizioni tra il livello più alto del termine ${}^2P_{3/2}$ e quello più basso del termine ${}^2S_{1/2}$ e tra il livello più basso del termine ${}^2P_{3/2}$ e quello più alto del termine ${}^2S_{1/2}$, perché avrebbero un ΔM_J rispettivamente di -2 e 2 .

In basso, nella stessa figura, sono riportate le righe spettrali. Poiché, come è ovvio, la separazione dei livelli è diversa a seconda del termine da cui originano, le frequenze emesse da ogni transizione sono diverse. In particolare l'effetto Zeeman anomalo consiste per il sodio nello splittare la prima riga del doppietto in quattro e la seconda in sei.

L'effetto Zeeman anomalo è una evidenza sperimentale dell'esistenza dello spin. Se infatti lo spin fosse nullo il fattore di Landé varrebbe 1, coincidendo col fattore giromagnetico del momento angolare orbitale. In tal caso si osserverebbe l'effetto Zeeman normale, ossia il tripletto di Lorentz.

Effetto Zeeman in campo magnetico forte

Se si applica un campo magnetico abbastanza forte, il termine di interazione con il campo magnetico diventa più grande del termine di interazione spin-orbita. In questo caso si riottiene l'effetto Zeeman normale. Infatti, applicando prima le correzioni dovute al termine di interazione con il campo magnetico, si riottiene proprio lo schema dei livelli dell'effetto Zeeman normale. Quando successivamente si applicano le correzioni dovute allo spin-orbita, queste, essendo uguali per tutti gli elementi di uno stesso termine, non alterano lo schema. Questo caso prende il nome di *Effetto Paschen-Back*.

Effetto Zeeman in campo intermedio

Quando invece i due termini di interazione di spin-orbita e di interazione con il campo magnetico sono dello stesso ordine di grandezza, si ha una situazione intermedia tra l'effetto Zeeman anomalo e il caso di campo magnetico forte. In questo caso intermedio non è possibile valutare la correzione dovuta ad un termine e sugli autostati corretti, cambiando rappresentazione, quelle dovuta all'altro. Occorre valutare invece *contemporaneamente* la perturbazione di entrambi i termini. Poiché, come abbiamo visto, i due termini di interazione in questione non ammettono un'autobase comune, si dovrà effettivamente utilizzare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri.

Per semplicità si tratteranno solo i metalli alcalini, modellizzandoli come un solo elettrone che risente di un potenziale centrale medio. L'Hamiltoniana di un tale sistema è dunque costituita da

una parte imperturbata:

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} - eV(r)$$

e da una perturbazione formata dai due termini di interazione di spin-orbita e di interazione col campo magnetico:⁶⁷

$$W = W_1 + W_2 = \frac{e\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d[-V(r)]}{dr} + B\mu_B(L_z + 2S_z)$$

Si deve ora scegliere quale base utilizzare per rappresentare gli stati, cioè quale delle due perturbazioni rendere diagonale.

Si scelga l'autobase comune a L^2 , S^2 , L_z e S_z . Se si fissano L e S (termini) gli stati sono caratterizzati dagli autovalori di L_z e S_z , cioè M_L e M_S : $|L, S, M_L, M_S\rangle$. Poiché si sta trattando un sistema ad un solo elettrone, lo spin totale è sempre $1/2$, e dunque la molteplicità di spin è sempre $2 \times 1/2 + 1 = 2$.

Fissato L , per ogni valore di M_L si hanno due possibili stati, caratterizzati dai due valori $M_S = \pm 1/2$: $|L, S, M_L, M_S = 1/2\rangle$ e $|L, S, M_L, M_S = -1/2\rangle$. Siccome però si deve trattare anche l'interazione spin-orbita, che è diagonale su L^2 , S^2 , J^2 e J_z , conviene esprimere M_L in funzione di M_J , utilizzando la relazione:

$$M_J = M_L + M_S \quad \Rightarrow \quad M_L = M_J - M_S$$

quindi i due stati di prima (i due stati di ogni termine, caratterizzati dallo stesso valore di M_L) si rappresentano $|L, S, M_J - 1/2, M_S = 1/2\rangle$ e $|L, S, M_J + 1/2, M_S = -1/2\rangle$. Si ricordi che questi sono i due stati corrispondenti alla sola degenerazione di spin, cioè quelli caratterizzati dallo stesso valore di L , S , e M_L . Ma fissare M_L equivale a fissare M_J , infatti una volta fissato S i due sono legati univocamente.

Si noti che tramite i coefficienti di Clebsh-Gordan si può passare da questi autovettori agli autovettori di J^2 e J_z . Ma in questo studio ci si interessa solo agli autovalori e non all'espressione degli autovettori.

Occorre quindi ricercare come sono rappresentati in questo sottospazio a due dimensioni i due termini di interazione.

Il termine di interazione con il campo magnetico è diagonale perché contiene L_z e S_z . Questo termine è pertanto semplice, essendo infatti funzione solo di L_z e S_z gli elementi di base sono suoi autovettori e quindi, essendo ortonormali, si ha la seguente rappresentazione:

$$\begin{aligned} B\mu_B \begin{pmatrix} M_L + 2M_S & 0 \\ 0 & M_L + 2M_S \end{pmatrix} &= \\ B\mu_B \begin{pmatrix} (M_J - M_S) + 2M_S & 0 \\ 0 & (M_J - M_S) + 2M_S \end{pmatrix} &= \\ &= B\mu_B \begin{pmatrix} M_J - \frac{1}{2} + 2\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & M_J + \frac{1}{2} + 2(-\frac{1}{2}) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

ovvero:

$$\boxed{B\mu_B \begin{pmatrix} M_J + \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & M_J - \frac{1}{2} \end{pmatrix}}$$

Invece il termine di spin-orbita contenente il prodotto scalare, e quindi anche L_x , L_y , S_x e S_y , non è diagonale. Lo si scriva in questa forma:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (L_- S_+ + S_- L_+) + L_z S_z$$

Si consideri l'azione sui due vettori di base che saranno indicati per alleggerire la notazione con $|M_J - 1/2, 1/2\rangle$ e $|M_J + 1/2, -1/2\rangle$.

⁶⁷Sempre nel caso di campo magnetico diretto lungo l'asse z .

Se questo operatore agisce sul primo vettore $|M_J - 1/2, 1/2\rangle$, la prima coppia di operatori gradino, che contiene S_+ , lo annichila perché lo spin è massimo. Per valutare l'azione della seconda coppia di operatori gradino bisogna ricordare il valore della costante di normalizzazione relativa all'azione dell'operatore L_+ , ovvero $\sqrt{L(L+1) - M_L(M_L+1)}$.⁶⁸ In questo caso la costante può essere riscritta come:

$$\sqrt{L(L+1) - \left(M_J - \frac{1}{2}\right) \left(M_J + \frac{1}{2}\right)} = \sqrt{L^2 + L - \left[M_J^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right]} = \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2}$$

e l'azione del terzo termine è banale, in quanto il vettore ne è un autovettore. Vale allora:

$$\begin{aligned} \vec{L} \cdot \vec{S} |M_J - 1/2, 1/2\rangle &= \\ &= |0\rangle + \frac{1}{2} \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L+1)} |M_J + 1/2, -1/2\rangle + M_L M_S |M_J - 1/2, 1/2\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} |M_J + 1/2, -1/2\rangle + \frac{1}{2} \left(M_J - \frac{1}{2}\right) |M_J - 1/2, 1/2\rangle \end{aligned}$$

Riguardo al secondo vettore, il primo prodotto di operatori gradino genera una costante di normalizzazione pari a $\sqrt{L(L+1) - M_L(M_L-1)}$ che nel caso presente assume lo stesso valore calcolato in precedenza:

$$\sqrt{L(L+1) - \left(M_J + \frac{1}{2}\right) \left(M_J - \frac{1}{2}\right)} = \sqrt{L^2 + L - \left[M_J^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2\right]} = \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2}$$

Il secondo prodotto di operatori gradino annulla il vettore, mentre il terzo è diagonale. In definitiva si ha:

$$\begin{aligned} \vec{L} \cdot \vec{S} |M_J + 1/2, -1/2\rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} |M_J - 1/2, 1/2\rangle - \frac{1}{2} \left(M_J + \frac{1}{2}\right) |M_J + 1/2, -1/2\rangle \end{aligned}$$

Posto ora:

$$K = \frac{e\hbar^2}{2m^2c^2} \int_0^\infty \frac{d[-V(r)]}{dr} r R_{nl}(r) dr$$

con $R_{nl}(r)$ parte radiale degli autostati, la matrice rappresentativa del termine di interazione con campo magnetico, tenendo conto dell'ortonormalità dei vettori di base, è:

$$\frac{K}{2} \begin{pmatrix} M_J - \frac{1}{2} & \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} \\ \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} & -M_J - \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Avendo ottenuto la rappresentazione matriciale delle due perturbazioni, si può ora applicare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri.

Prima di proseguire con i calcoli delle correzioni, è utile effettuare un controllo per verificare se il risultato ottenuto per la perturbazione di spin-orbita è coerente con quello ottenuto nella base L^2 , S^2 , J^2 e J_z in cui è diagonale.

In altre parole si diagonalizza la matrice che rappresenta il solo termine di spin-orbita nella base utilizzata qui.⁶⁹

$$\begin{pmatrix} M_J - \frac{1}{2} & \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} \\ \sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2} & -M_J - \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

⁶⁸Con la convenzione, beninteso, di misurare i momento angolari in unità \hbar .

⁶⁹Si badi bene che questa *non* è la base che si è utilizzata in precedenza (§1.9), in cui questo termine è diagonale.

l'equazione agli autovalori per questa matrice è data da:⁷⁰

$$\begin{aligned} \left(M_J - \frac{1}{2} - x\right) \left(-M_J - \frac{1}{2} - x\right) - \left[\sqrt{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2}\right]^2 &= 0 \quad \rightarrow \\ - \left[M_J - \left(\frac{1}{2} + x\right)\right] \left[M_J + \left(\frac{1}{2} + x\right)\right] - \left[\left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2\right] &= 0 \quad \rightarrow \\ M_J^2 - \left(\frac{1}{2} + x\right)^2 + \left(L + \frac{1}{2}\right)^2 - M_J^2 &= 0 \quad \rightarrow \\ \frac{1}{4} + x + x^2 - \left(L + \frac{1}{2}\right)^2 &= 0 \quad \rightarrow \\ x_{1,2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 - 4 \left[\frac{1}{4} - \left(L + \frac{1}{2}\right)^2\right]}}{2} = \frac{-1 \pm \sqrt{4 \left(L + \frac{1}{2}\right)^2}}{2} \end{aligned}$$

da cui:

$$x_{1,2} = \begin{cases} -\frac{1}{2} + L + \frac{1}{2} = L \\ -\frac{1}{2} + L - \frac{1}{2} = -(L + 1) \end{cases}$$

Dunque nell'autobase di questa matrice il termine di spin-orbita è diagonale e le correzioni sono date proprio da questi due autovalori. Si sa che l'interazione di spin-orbita non può dipendere dalla componente z del momento angolare e infatti queste correzioni sono indipendenti da M_J .

Occorre ora confrontare questi risultati con quelli ottenuti a suo tempo studiando lo spin-orbita nella base L^2 , S^2 , J^2 , J_z , in cui è diagonale (§1.9). In quel caso si era ottenuta per la correzione l'espressione:

$$\frac{K}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

In questo caso lo spin vale $S = 1/2$ e dunque il teorema di addizione dei momenti angolare dice che $J = \pm 1/2$. Allora per il segno $+$ si ottiene la correzione:

$$\frac{K}{2} \left[\left(L + \frac{1}{2}\right) \left(L + \frac{3}{2}\right) - L(L+1) - \frac{3}{4} \right] = \frac{K}{2} \left[L^2 + \frac{1}{2}L + \frac{3}{4}L + \frac{3}{4} - L^2 - L - \frac{3}{4} \right] = \frac{K}{2}L$$

mentre per il segno $-$ si ottiene:

$$\frac{K}{2} \left[\left(L - \frac{1}{2}\right) \left(L + \frac{1}{2}\right) - L(L+1) - \frac{3}{4} \right] = \frac{K}{2} \left[L^2 + \frac{1}{2}L - \frac{1}{2}L - \frac{1}{4} - L^2 - L - \frac{3}{4} \right] = -\frac{K}{2}(L+1)$$

riottenendo gli stessi risultati, come in effetti deve essere, indipendentemente dalla rappresentazione.

Si noti che la sottoshell è meno che semipiena, il multipletto è quindi normale perciò ordinato in energia per J crescenti. Ed infatti il livello corrispondente al J più basso ($L - 1/2$) è il più basso in energia.

Trattazione nel caso generale di campo magnetico qualunque

Avendo trattato separatamente i tre casi in cui l'interazione spin-orbita è maggiore dell'interazione col campo magnetico (effetto Zeeman anomalo), quello in cui l'interazione con il campo magnetico è maggiore dell'interazione spin-orbita (effetto Paschen-Back) ed il caso intermedio, si può adesso trattare compiutamente il caso generale, in cui il campo magnetico ha un'intensità qualunque. Inoltre si mostrerà come i due casi limite si riottengano a partire da questo caso generale.

⁷⁰Si ricordi che denotata con \mathbf{A} una matrice, l'equazione agli autovalori è data da $\det[\mathbf{A} - x\mathbb{I}] = 0$.

Si consideri dunque complessivamente la perturbazione, ovvero la somma dei due termini di interazione di spin-orbita e di interazione col campo magnetico:

$$\begin{aligned} & \frac{K}{2} \begin{pmatrix} M_J - \frac{1}{2} & \sqrt{(L + \frac{1}{2})^2 - M_J^2} \\ \sqrt{(L + \frac{1}{2})^2 - M_J^2} & -M_J - \frac{1}{2} \end{pmatrix} + B\mu_B \begin{pmatrix} M_J + \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & M_J - \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \\ & = \begin{pmatrix} \frac{K}{2} (M_J - \frac{1}{2}) + B\mu_B (M_J + \frac{1}{2}) & \frac{K}{2} \sqrt{(L + \frac{1}{2})^2 - M_J^2} \\ \frac{K}{2} \sqrt{(L + \frac{1}{2})^2 - M_J^2} & -\frac{K}{2} (M_J + \frac{1}{2}) + B\mu_B (M_J - \frac{1}{2}) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Si deve ora applicare la teoria delle perturbazioni per stati degeneri, di trovare dunque i due autovalori di questa matrice. L'equazione agli autovalori è data da:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{K}{2} \left(M_J - \frac{1}{2} \right) + B\mu_B \left(M_J + \frac{1}{2} \right) - x \right] \times \\ & \times \left[-\frac{K}{2} \left(M_J + \frac{1}{2} \right) + B\mu_B \left(M_J - \frac{1}{2} \right) - x \right] - \frac{K^2}{4} \left[\left(L + \frac{1}{2} \right)^2 - M_J^2 \right] = 0 \end{aligned}$$

e sviluppando:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{K^2}{4} \left(M_J^2 - \frac{1}{4} \right) + \frac{K}{2} B\mu_B \left(M_J - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{K}{2} \left(M_J - \frac{1}{2} \right) x - \right. \\ & \quad \left. + \frac{K}{2} B\mu_B \left(M_J + \frac{1}{2} \right)^2 + B^2 \mu_B^2 \left(M_J^2 - \frac{1}{4} \right) - B\mu_B \left(M_J + \frac{1}{2} \right) x + \right. \\ & \quad \left. + \frac{K}{2} \left(M_J - \frac{1}{2} \right) x - B\mu_B \left(M_J - \frac{1}{2} \right) x + x^2 \right] - \frac{K^2}{4} \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 - M_J^2 = 0 \end{aligned}$$

e raggruppando e riordinando i termini:

$$\begin{aligned} & x^2 + \left[-\frac{K}{2} \left(M_J - \frac{1}{2} \right) - B\mu_B \left(M_J + \frac{1}{2} \right) + \frac{K}{2} \left(M_J + \frac{1}{2} \right) - B\mu_B \left(M_J - \frac{1}{2} \right) \right] x - \\ & \quad + \frac{K^2}{4} \left(M_J^2 - \frac{1}{4} \right) + \frac{K}{2} B\mu_B \left(M_J - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{K^2}{4} \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 - M_J^2 = 0 \end{aligned}$$

ovvero, infine:

$$\begin{aligned} & x^2 + \left[-\left(\frac{K}{2} + B\mu_B \right) \left(M_J - \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{K}{2} - B\mu_B \right) \left(M_J + \frac{1}{2} \right) \right] x - \\ & \quad + \frac{K^2}{4} \left(M_J^2 - \frac{1}{4} \right) + \frac{K}{2} B\mu_B \left(M_J - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{K^2}{4} \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 - M_J^2 = 0 \end{aligned}$$

che ha le due soluzioni:

$$-\frac{K}{4} + B\mu_B M_J \pm \frac{1}{2} \sqrt{K^2 \left(L + \frac{1}{2} \right)^2 + B\mu_B M_J K + B^2 \mu_B^2}$$

le quali rappresentano pertanto le due correzioni. Si noti che L può variare, rimuovendo la degenerazione fra i livelli.

Si mostrerà ora che questo caso generale restituisce effettivamente i risultati dei due casi limite (effetto Zeeman anomalo e effetto Paschen-Back) se uno dei due termini della perturbazione è trascurabile.

Se il termine di interazione col campo magnetico è trascurabile rispetto allo spin-orbita, si dovrebbe ritrovare l'effetto Zeeman anomalo. Ed infatti, in questo caso si ha $B\mu_B \ll K$ e quindi nell'espressione delle correzioni si può trascurare il terzo termine sotto la radice, usando l'espressione approssimata:

$$-\frac{K}{4} + B\mu_B M_J \pm \frac{1}{2} \sqrt{K^2 \left(L + \frac{1}{2}\right)^2 + B\mu_B M_J K}$$

dopodiché con un po' di algebra:⁷¹

$$-\frac{K}{4} + B\mu_B M_J \pm \frac{K}{2} \left(L + \frac{1}{2}\right) \sqrt{1 + \frac{B\mu_B M_J K}{K^2 \left(L + \frac{1}{2}\right)^2}}$$

Si può quindi sviluppare in serie di Taylor la radice rispetto a $B\mu_B/K$. Posto quindi $\varepsilon \equiv B\mu_B/K$, si ottiene:

$$\begin{aligned} \sqrt{1 + \frac{M_J}{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2} \varepsilon} &\simeq \\ &\simeq \sqrt{1 + \frac{M_J}{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2} \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M_J}{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2} \varepsilon\right)^{-1/2} \frac{M_J}{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2} \Big|_{\varepsilon=0} = \\ &= 1 + \frac{M_J}{\left(L + \frac{1}{2}\right)^2} \varepsilon \end{aligned}$$

la correzione è data pertanto da:

$$\begin{aligned} \delta E &= -\frac{K}{4} + B\mu_B M_J \pm \frac{K}{2} \left(L + \frac{1}{2}\right) \left[1 + \frac{B\mu_B M_J}{K \left(L + \frac{1}{2}\right)^2}\right] = \\ &= -\frac{K}{4} + B\mu_B M_J \pm \frac{K}{2} \left(L + \frac{1}{2}\right) \pm \frac{B\mu_B M_J}{2 \left(L + \frac{1}{2}\right)^2} \end{aligned}$$

Si considerino quindi i due casi separatamente:

$$\begin{aligned} \delta E_+ &= -\frac{K}{4} + B\mu_B M_J + \frac{K}{2} L + \frac{K}{4} + \frac{B\mu_B M_J}{2L+1} \\ &= \frac{K}{2} L + B\mu_B M_J \left(1 + \frac{1}{2L+1}\right) = \frac{K}{2} L + B\mu_B M_J \left(\frac{2L+2}{2L+1}\right) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \delta E_- &= -\frac{K}{4} + B\mu_B M_J - \frac{K}{2} L - \frac{K}{4} - \frac{B\mu_B M_J}{2L+1} \\ &= -\frac{K}{2} (L+1) + B\mu_B M_J \left(1 - \frac{1}{2L+1}\right) = -\frac{K}{2} L + B\mu_B M_J \left(\frac{2L}{2L+1}\right) \end{aligned}$$

si ricordi poi l'espressione della correzione per l'effetto Zeeman anomalo:

$$B\mu_B M_J \left(1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}\right)$$

calcolando allora il fattore di Landé per i due casi in questione, cioè per $S = \pm 1/2$, ovvero $J = L \pm 1/2$, si ha:

$$\begin{aligned} g_{1/2, L(L-1/2)} &= 1 + \frac{\left(L - \frac{1}{2}\right) \left(L + \frac{1}{2}\right) - L(L+1) + \frac{3}{4}}{2 \left(L - \frac{1}{2}\right) \left(L + \frac{1}{2}\right)} = \\ &= 1 + \frac{L^2 - \frac{1}{4} - L^2 - L + \frac{3}{4}}{\left(L - \frac{1}{2}\right) (2L+1)} = 1 - \frac{L - \frac{1}{2}}{\left(L - \frac{1}{2}\right) (2L+1)} = \\ &= 1 - \frac{1}{2L+1} = \frac{2L}{2L+1} \end{aligned}$$

⁷¹Si mette in evidenza nel radicando il primo termine, e poi lo si porta fuori della radice.

la prima correzione risulta quindi proprio:

$$\delta E_- = B\mu_B M_J \frac{2L}{2L+1}$$

per $J = L + 1/2$, procedendo in maniera analoga, si ottiene lo stesso risultato:

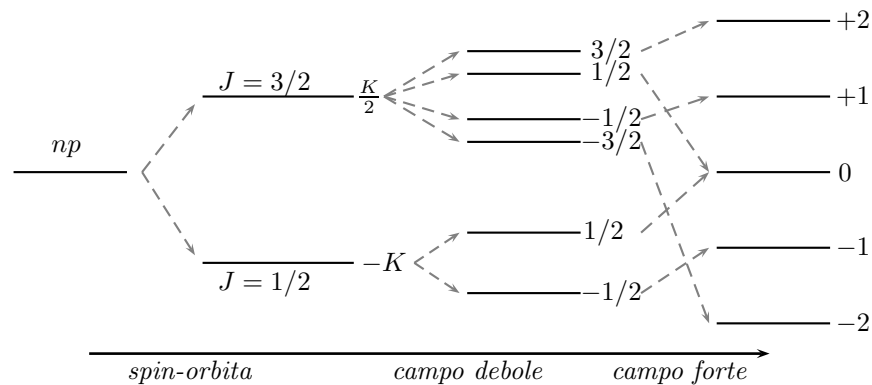
$$\delta E_+ = B\mu_B M_J \frac{2L+2}{2L+1}$$

Quindi, in entrambi i casi, nel limite in cui l'interazione con il campo magnetico è molto più piccola dell'interazione di spin-orbita è possibile considerare prima quest'ultima agente sugli stati corretti dalla sola interazione elettrostatica residua, e successivamente la considerare la perturbazione dovuta al campo magnetico, riottenendo i risultati dell'effetto Zeeman anomalo.

Si vedrà ora l'altro caso limite, cioè il caso in cui l'interazione col campo magnetico è molto maggiore di quella di spin-orbita, caso in cui si deve riottenere l'effetto Paschen-Back. Sebbene sia possibile fare uno sviluppo in serie come fatto nel caso precedente, i conti risultano qui più complessi. Si può nondimeno trattare questo caso limite escludendo brutalmente il termine di interazione di spin-orbita, che – si ricordi – se fatta agire prima corregge i livelli mantenendone la struttura. Dunque come unico termine perturbativo rimane quello di interazione col campo magnetico:

$$B\mu_B(L_Z + 2S_z)$$

Ecco riportato infine uno schema dei livelli in funzione dell'intensità del campo magnetico:



I numeri sulla destra dei livelli indicano le correzioni, in unità K , rispetto al livello np iniziale. In particolare per gli ultimi livelli, i numeri sulla destra sono i valori di $M_L + 2M_S$. Come accadeva in precedenza, lo stato centrale con correzione nulla è due volte degenerato. Gli stati ottenuti invece da un campo magnetico piccolo non sono degenerati, cioè un campo magnetico meno intenso riesce a rimuovere completamente la degenerazione (da cui il nome di effetto Zeeman "anomalo"). Si noti che quando si è studiato l'effetto Paschen-Back si sono considerati sia gli stati s che gli stati p , mentre ora si sono presi in considerazione solo stati p .

L'Interazione Atomo-Radiazione

2.1 Teoria classica di Lorentz

La teoria classica dell'interazione radiazione-atomo è basata sul modello atomico di Lorentz e permette di calcolare una "sezione d'urto".

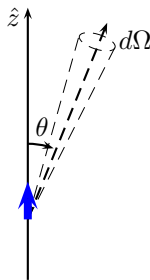
Per esporre questa teoria classica, si utilizzerà una descrizione dell'atomo che prevede gli elettroni come particelle cariche che effettuano piccole oscillazioni intorno a posizioni di equilibrio. Essendo piccole, le oscillazioni sono ben approssimate da moti armonici con una frequenza propria ω_0 .

Quando gli elettroni sono investiti da un'onda elettromagnetica compiono delle oscillazioni intorno alla posizione di equilibrio e dunque re-irraggiano la radiazione elettromagnetica.¹ Anche se su base classica, alcuni risultati di questo modello si mantengono nella meccanica quantistica.

Si consideri innanzitutto l'espressione della potenza irraggiata da un dipolo elettrico oscillante per unità di angolo solido:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{e^2}{4\pi c^2} v^2(t) \sin^2 \theta \quad (2.1)$$

dove $v(t)$ è la velocità (lineare) istantanea con cui si muovono le cariche del dipolo (funzione del tempo) e θ è l'angolo formato tra l'asse del dipolo e il vettore posizione attorno a cui si prende l'angolo unitario.



Il fatto che compaia solo l'angolo azimutale θ è coerente col fatto che la distribuzione di carica (quindi l'onda) ha simmetria cilindrica intorno all'asse del dipolo, che si può considerare senza perdita di generalità lungo l'asse z . Si noti inoltre che questa quantità dipende dal tempo, in quanto $v(t)$ è una funzione del tempo.

Integrando rispetto a θ si ottiene la potenza totale irraggiata dal dipolo su tutto l'angolo solido:²

$$P(t) = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \dot{v}^2(t) = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{z}^2(t) \quad \text{formula di Larmor} \quad (2.2)$$

¹Qui appare una prima differenza con lo schema interpretativo della meccanica quantistica. Infatti in questo contesto non si parla di transizioni tra stati stazionari, l'unico stato stazionario dell'elettrone è quello di quiete.

²Tra l'altro, questa formula è importante perché mostra che se l'elettrone accelera, esso irraggia perdendo energia. E dunque il modello atomico di tipo planetario fallisce.

Per valutare questa espressione occorre ricavare esplicitamente la legge oraria del moto dell'elettrone $z(t)$ e da questa la sua velocità e accelerazione in funzione del tempo, per poi sostituirla nella formula della potenza irradiata. Essendo in ambito classico, si utilizzerà il formalismo newtoniano partendo dalle forze agenti sul sistema. Esistono due tipi di forze che devono essere prese in considerazione.

Forza ritardatrice

Si deve innanzitutto tenere conto del fatto che l'elettrone oscillante irradia (emissione spontanea) e dunque perde energia. Lo si farà introducendo una forza fittizia detta *forza ritardatrice* che, agendo sul dipolo, ha lo stesso effetto di diminuirne l'energia ritardandone il moto (accelerazione negativa, quindi diminuzione di velocità). Se si integra su un periodo T la potenza irradiata si ottiene l'energia irradiata dal dipolo appunto in un periodo:

$$\int_0^T P(t)dt = \frac{2e^2}{3c^3} \int_0^T \ddot{z}^2(t)dt = \frac{2e^2}{3c^3} \int_0^T \dot{z}(t)\ddot{z}(t)dt$$

che può essere integrata per parti:

$$\frac{2e^2}{3c^3} \left[\dot{z}(t)\ddot{z}(t) \Big|_0^T - \int_0^T \ddot{z}(t)\dot{z}(t)dt \right] = \frac{2e^2}{3c^3} \left[\dot{z}(T)\ddot{z}(T) - \dot{z}(0)\ddot{z}(0) - \int_0^T \ddot{z}(t)\dot{z}(t)dt \right]$$

ovviamente, per definizione di periodo $z(0) = z(T)$, $\dot{z}(0) = \dot{z}(T)$ e $\ddot{z}(0) = \ddot{z}(T)$ per cui:

$$\int_0^T P(t)dt = -\frac{2e^2}{3c^3} \int_0^T \ddot{z}(t)\dot{z}(t)dt$$

Questa è la potenza irradiata in un periodo, in altre parole l'energia dissipata per emissione spontanea in un periodo:³ questa deve quindi essere uguagliata al lavoro compiuto dalla forza ritardatrice fittizia sul sistema nello stesso periodo. Effettuando un cambio di variabile per rendere il lavoro un integrale nel tempo:

$$\int_{\text{oscillazione}} F_r dz = \int_0^T F_r(t) \frac{dz}{dt} dt = \int_0^T F_r(t) \dot{z}(t) dt$$

e la forza ritardatrice si trova banalmente imponendo l'uguaglianza dei due integrali:

$$\int_0^T F_r(t) \dot{z}(t) dt = -\frac{2e^2}{3c^3} \int_0^T \ddot{z}(t)\dot{z}(t) dt$$

da cui:

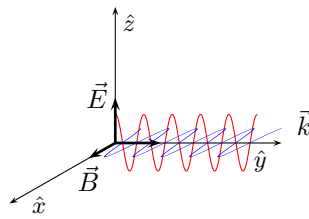
$$F_r(t) = -\frac{2e^2}{3c^3} \ddot{z}(t)$$

Spesso, considerato che $z(t)$ deve essere una funzione oscillante (seno o coseno), si sostituisce la derivata terza con la derivata prima, che è uguale a meno di fattori costanti.

Forza dovuta all'onda elettromagnetica incidente

Si consideri ora un'onda elettromagnetica incidente sul sistema con frequenza ω , in linea di principio diversa dalla frequenza propria dell'oscillazione armonica dell'elettrone. Per descrivere l'onda, cioè i suoi campi, si userà la notazione complessa: le grandezze saranno pertanto dei numeri complessi con una certa ampiezza ed una certa fase, di cui però ha significato fisico solo la parte reale. Si consideri un'onda elettromagnetica polarizzata linearmente lungo z (cioè il cui campo elettrico oscilla lungo z) e propagantesi lungo y :

³Si ricordi che una potenza integrata sul tempo ha le dimensioni di un'energia: $P = \partial L / \partial t$.



I campi d'onda sono allora espressi da:

$$\begin{aligned}\vec{E} &= E_0 e^{i(ky - \omega t)} \\ \vec{B} &= B_0 e^{i(ky - \omega t)}\end{aligned}$$

si noti che l'onda descritta con $E_0 e^{i(ky - \omega t)}$ e $B_0 e^{i(ky - \omega t)}$ è un'onda piana perché le superfici a fase costante sono dei piani, perpendicolari alla direzione di propagazione. La lunghezza d'onda è compresa nel vettore d'onda $k = 2\pi/\lambda$.

Si faranno ora alcune posizioni semplificative, che sono le stesse, per inciso, che si fanno nella teoria perturbativa semiclassica.

- *Campi quasi costanti nello spazio.* Si suppone che la lunghezza d'onda della radiazione sia molto maggiore delle dimensioni lineari del sistema. Questo è sicuramente vero per la radiazione visibile, dove $\lambda \approx 1000\text{\AA}$, mentre il raggio atomico è $\approx 1\text{\AA}$, dunque le dimensioni lineari del sistema sono in questo caso 1000 volte più piccole della lunghezza d'onda. L'approssimazione che si farà è quindi di considerare entrambi i campi come costanti nello spazio. Più formalmente si può dire che si prende solo il termine al primo ordine dello sviluppo in serie degli esponenziali $e^{i(ky - \omega t)} \approx 1$. Questo corrisponde all'*approssimazione di dipolo elettrico*, come si vedrà in §2.2.

- *Forza magnetica di Lorentz trascurabile.* La seconda approssimazione è quella di trascurare l'effetto del campo magnetico. Infatti, le forze che agiscono sull'elettrone oscillante sono $-e\vec{E}$ (forza elettrica) e $-e/c\vec{v} \times \vec{B}$ (forza di Lorentz). Nell'ipotesi che la velocità di oscillazione dell'elettrone sia molto minore di c , la forza di Lorentz si può trascurare. In definitiva, la forza (approssimata) che agisce sull'atomo ad opera dell'onda elettromagnetica incidente sarà:

$$F_{e.m.}(t) = -eE(t) = -eE_0 e^{i\omega t}$$

- *Forza elastica.* Infine, seguendo il modello di Lorentz, si considera la forza elastica di richiamo responsabile dell'oscillazione degli elettroni:

$$F_{el}(t) = -m\omega_0^2 z(t)$$

A questo punto, seguendo l'approccio newtoniano, è possibile scrivere l'equazione del moto $\vec{F} = m\vec{a}$, che nel caso in esame diventa:

$$-eE_0 e^{i\omega t} - m\omega_0^2 z(t) + \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{z}(t) = m\ddot{z}(t)$$

risulta quindi un'equazione differenziale in $z(t)$ lineare ordinaria a coefficienti costanti non omogenea:

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{z}(t) - m\ddot{z}(t) - m\omega_0^2 z(t) = eE_0 e^{i\omega t}$$

La soluzione delle equazioni differenziali di questo tipo è data dalla somma delle n soluzioni linearmente indipendenti dell'omogenea associata (integrale generale), più una soluzione della non omogenea (integrale particolare).

Si può dimostrare che è *possibile non considerare le n soluzioni della omogenea associata in quanto le costanti della combinazione lineare delle n soluzioni dell'omogenea associata devono essere tutte nulle.*

Infatti, qualunque sia l'espressione del termine noto, essa è comunque una funzione del tempo. D'altra parte i termini di quest'equazione rappresentano le forze agenti sul sistema ed il termine massa per accelerazione.

Il termine noto, che è l'unica forza non dipendente dalla posizione ma solo dal tempo, si può pensare come una perturbazione dipendente dal tempo che agisce sul sistema *a partire da un certo istante* t_0 . Ciò significa che ad un istante precedente, quando questa perturbazione non c'è ancora, la dinamica del sistema è data da una equazione differenziale omogenea, la cui soluzione è una combinazione lineare di cui si devono stabilire i coefficienti. Per farlo si può osservare che quando non è presente l'onda, le altre forze agenti sul sistema, a parte un periodo transiente, si annullano: la forza di richiamo dell'oscillazione armonica riporta l'elettrone nella posizione centrale, fermo, e dunque questo non emette più: si annulla quindi anche la forza ritardatrice che dava conto dell'emissione. Dunque in assenza di forze esterne il sistema sarà in quiete. Questo significa che per $t < t_0$ si ha la soluzione banale costantemente nulla. Poiché i coefficienti della soluzione sono costanti, saranno nulli anche ad ogni altro istante.

Con questo risulta dimostrato che i coefficienti della combinazione lineare delle soluzioni dell'omogenea associata sono tutti nulli.

Questo significa che – fortunatamente – non interessa calcolare la soluzione generale, ma solo l'integrale particolare, cioè una soluzione dell'equazione non omogenea. È facile ora vedere che una funzione del tipo:

$$z(t) = z_0 e^{i\omega t}$$

con z_0 costante complessa da determinare, è soluzione dell'equazione non omogenea:⁴

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} z_0 \frac{\partial^3}{\partial t^3} e^{i\omega t} - m z_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} e^{i\omega t} - m \omega_0^2 z_0 e^{i\omega t} = e E_0 e^{i\omega t}$$

Con un po' di algebra si può determinare la costante complessa z_0 :

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} z_0 i^3 \omega^3 e^{i\omega t} - m z_0 i^2 \omega^2 e^{i\omega t} - m \omega_0^2 z_0 e^{i\omega t} &= e E_0 e^{i\omega t} \rightarrow \\ \rightarrow -\frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} z_0 i \omega^3 + m z_0 \omega^2 - m \omega_0^2 z_0 &= e E_0 \rightarrow \\ \rightarrow z_0 &= \frac{e E_0}{m \omega^2 - \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} i \omega^3 - m \omega_0^2} \end{aligned}$$

e in definitiva:

$$z_0 = \frac{e E_0}{m \sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma \frac{\omega^6}{\omega_0^4}}} e^{i\phi}$$

dove si è fatta la posizione:

$$\phi = \arctan \frac{\gamma \omega^3}{\omega_0^2 (\omega^2 - \omega_0^2)} \quad \gamma = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_0^2}{m c^3}$$

La legge oraria dell'elettrone è quindi:

$$z(t) = \frac{e E_0}{m \sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma \frac{\omega^6}{\omega_0^4}}} e^{i(\omega t + \phi)}$$

Si può quindi sostituire la legge oraria appena trovata nell'espressione della potenza irradiata (2.1) (o alternativamente, direttamente nella (2.2)).

Utilizzando la (2.1), sostituendo la derivata prima della legge oraria e mediando su un periodo si ottiene:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{1}{8\pi c^3} \frac{e^4 \omega^4 E_0^2 / m^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma \omega^3 / \omega_0^2)^2} \sin^2 \theta$$

⁴La derivata di un esponenziale è infatti ancora un esponenziale.

mentre sostituendo la derivata seconda nella (2.2) si ricava direttamente la potenza totale media irraggiata:

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2}{c^3} \ddot{z}(t)^2$$

Si ricordi ora che l'intensità dell'onda incidente è per definizione *l'energia che passa nell'unità di tempo attraverso una superficie unitaria perpendicolare alla direzione di propagazione* (ed è legata al modulo del vettore di Poynting), ha quindi le dimensioni di una potenza per unità di superficie, mentre la quantità trovata è la potenza irraggiata dal dipolo oscillante (elettrone) per unità di angolo solido attorno ad una certa direzione individuata dall'angolo azimutale θ (non compare invece l'angolo zenitale ϕ perché c'è simmetria cilindrica).

L'espressione dell'intensità dell'onda in funzione dei campi è:

$$I = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{B}$$

e, visto che i due campi sono perpendicolari e il loro modulo medio in un periodo è uguale, mediando su un periodo si ha:

$$I = \frac{c}{8\pi} E_0^2$$

Si può dunque mettere in evidenza l'intensità dell'onda nell'espressione della potenza per unità di angolo solido, ottenendo il fattore di proporzionalità tra l'intensità dell'onda incidente e la potenza irraggiata dall'atomo per unità di angolo solido attorno ad una certa direzione:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \left[\frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma \omega^3 / \omega_0^2)^2} \sin^2 \theta \right] I$$

che permette di scrivere:

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega} I$$

dove si è definita la *sezione d'urto differenziale*:⁵

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma \omega^3 / \omega_0^2)^2} \sin^2 \theta \quad r_0 = \frac{e^4}{m^2 c^4}$$

Integrando quest'espressione su una sfera si ottiene la *sezione d'urto totale*:

$$\sigma = \frac{8}{3} \pi r_0^3 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma \omega^3 / \omega_0^2)^2}$$

Questa quantità rappresenta dunque il fattore di proporzionalità tra l'intensità della radiazione incidente (energia per unità di area e per unità di tempo) e l'energia totale per unità di tempo irraggiata dall'atomo (emissione spontanea e indotta):

$$P(t) = \sigma I(t)$$

Questa formula racchiude tutta la fisica dell'irraggiamento del modello classico di atomo (atomo di Lorentz).

Si tratta naturalmente ora di vedere come dipende questa sezione d'urto dalla frequenza della radiazione incidente. Questo sarà fatto per tre casi notevoli.

Primo caso: $\omega \gg \omega_0$.

⁵In questo caso, la definizione di sezione d'urto differenziale (che ha le dimensioni di un'area) è la seguente: la grandezza che moltiplicata per l'energia incidente per unità di area nell'unità di tempo (intensità della radiazione incidente) fornisce l'energia emessa (spontanea e indotta) per unità di angolo solido nell'unità di tempo (potenza per unità di angolo solido) in una certa direzione attorno all'atomo, direzione individuata dal solo angolo zenitale θ , a causa della simmetria cilindrica intorno all'asse del dipolo.

In generale, poiché:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega^3/\omega_0^2)^2} = 0$$

si ha che per grandi frequenze la sezione d'urto va a zero, e questo è logico: se l'onda incidente ha frequenza molto alta, non c'è più interazione.⁶

D'altra parte, nell'espressione della sezione d'urto, la quantità γ rappresenta gli effetti di reazione di radiazione, cioè il fatto che la radiazione viene ridiffusa.⁷ Dunque, mandando anche γ a zero e trascurando gli effetti di reazione di radiazione si ha:

$$\lim_{\substack{\omega \rightarrow \infty \\ \gamma \rightarrow 0}} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega^3/\omega_0^2)^2} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2} = 1$$

e dunque in questo limite ($\omega \rightarrow \infty$ e $\gamma \rightarrow 0$) si ha:

$$\sigma = \frac{8}{3}\pi r_0^2 \equiv \sigma_T$$

questa è chiamata *sezione d'urto degli elettroni liberi o di Thomson*. È detta “degli elettroni liberi” perché si sta trascurando la frequenza di oscillazione propria ω_0 cioè il fatto che gli elettroni sono legati nell'oscillatore armonico. Dunque in questa approssimazione gli atomi ridiffondono la radiazione incidente in maniera proporzionale al quadrato del raggio classico dell'elettrone, tramite il fattore di proporzionalità $8\pi/3$. E dunque, a meno del fattore $8/3$, la sezione d'urto è proprio la sezione geometrica dell'elettrone visto come una sfera.

Secondo caso: $\omega \approx \omega_0$.

In questo caso si può fare la seguente approssimazione:

$$\omega^2 - \omega_0^2 = (\omega + \omega_0)(\omega - \omega_0) \approx 2\omega_0(\omega - \omega_0)$$

e quindi:

$$\begin{aligned} \frac{8}{3}\pi r_0^2 \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega^3/\omega_0^2)^2} &\approx \sigma_T \frac{\omega_0^4}{[2\omega_0(\omega - \omega_0)]^2 + (\gamma\omega_0^3/\omega_0^2)^2} = \\ \sigma_T \frac{\omega_0^4}{4\omega_0^2(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2\omega_0^2} &= \sigma_T \frac{\omega_0^4}{4} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} = \\ \sigma_T \frac{\omega_0^4}{\gamma^2} \frac{\gamma^2/4}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \end{aligned}$$

In definitiva, si ottiene un profilo lorentziano:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\gamma^2/4}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}$$

che graficato in funzione di ω fornisce la classica curva lorentziana di risonanza. Questa curva gode delle seguenti proprietà:

- l'integrale su ω tra $+\infty$ e $-\infty$ di questa funzione è finito, si può dunque normalizzare,
- la σ ha un massimo in $\omega = \omega_0$, e per valori $\omega = \omega_0 \pm (\gamma/2)$ vale la metà del valore massimo,
- la σ va a 0 per $\omega \rightarrow \pm\infty$ come $1/\omega^2$.

⁶D'altronde, questa condizione implica il venire meno dell'ipotesi di campo quasi costante e l'approssimazione di dipolo non è più corretta.

⁷Qui si deve intendere *emissione spontanea* cioè la parte di radiazione emessa dall'elettrone in quanto dipolo oscillante, e non semplicemente “fatta rimbalzare”.

Si ricordi che il significato fisico di σ è di fattore di proporzionalità tra l'intensità (potenza per unità di superficie) della radiazione incidente e la potenza della radiazione emergente. Dunque, a parità di radiazione incidente, la σ descrive lo spettro di emissione dell'atomo: il fatto che la σ abbia un profilo lorentziano significa dunque che lo spettro di emissione ha dei massimi sulle frequenze proprie dell'atomo. Inoltre la larghezza del profilo fornisce la larghezza delle bande di emissione e si è visto che la larghezza del profilo a metà altezza è pari a γ .

Ora, a temperatura ambiente ($T=300\text{ }^\circ\text{K}$) gli atomi hanno un'energia di circa 10 eV , che corrisponde ad una frequenza $\omega_0 \approx 10^{16}\text{ s}^{-1}$. Poiché il raggio classico dell'elettrone è $r_0 = 2.8 \times 10^{-13}\text{ cm}$, ricordando l'espressione di γ e del raggio classico dell'elettrone:

$$\gamma = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_0^2}{mc^3} \quad r_0 = \frac{e^4}{m^2 c^4}$$

si ha:

$$\gamma = \frac{2}{3} \frac{r_0}{c^3} \omega_0^2 \approx \frac{10^{-13}\text{ cm}}{10^{10}\text{ cm/s}} (10^{16})^2\text{ s}^{-1} = 10^9\text{ s}^{-1}$$

e dunque la larghezza del profilo di emissione è di molti ordini di grandezza minore della frequenza di emissione. Questo significa che *l'emissione avviene per righe piuttosto che per bande* ovvero che l'emissione è quasi monocromatica. Questo risultato è in accordo con i dati sperimentali e costituisce un successo del modello atomico di Lorentz, che è pur sempre – si ricordi – un modello classico.⁸

Terzo caso: $\omega \ll \omega_0$.

Si può trascurare in questo caso sia l' ω che compare nel primo termine al denominatore di σ , sia tutto il secondo termine, lasciando dunque:

$$\sigma = \sigma_T \frac{\omega^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma \omega_0^3 / \omega_0^2)^2} \simeq \sigma_T \frac{\omega^4}{\omega_0^4}$$

e dunque a basse frequenze la sezione d'urto va come ω^4 . Questo fatto venne usato da Rayleigh per spiegare il colore blu del cielo: poiché le frequenze di risonanza delle molecole che compongono l'atmosfera sono molto più alte delle frequenze del visibile e poiché la diffusione in questa approssimazione decresce come la quarta potenza della frequenza della radiazione incidente, la frequenza del blu è molto più diffusa della frequenza del rosso (*diffusione di Rayleigh*).

2.2 Teoria perturbativa semiclassica dell'interazione radiazione-materia.

Parte I: regole di selezione

L'approccio quantistico all'interazione radiazione-materia consiste nell'usare la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo. Il modello è quello dell'elettrone la cui interazione col nucleo e con gli altri elettroni è descritta dal potenziale medio (metodo di Hartree-Fock o Thomas-Fermi) mentre l'onda incidente sull'elettrone è vista come una perturbazione dipendente dal tempo.

Si comincerà con l'esplicitare le caratteristiche dell'onda elettromagnetica, in particolare utilizzando determinate ipotesi semplificative sulla polarizzazione dell'onda. In queste ipotesi si potranno calcolare le espressioni dei campi e del potenziale vettore in funzione del tempo: si vedrà che si tratta di funzioni armoniche.

Dopo si passerà allo studio dell'Hamiltoniana di un elettrone di un atomo immerso in una radiazione elettromagnetica. Nell'espressione di questa Hamiltoniana è possibile individuare l'Hamiltoniana dell'atomo senza radiazione, più un termine che dipende dai campi oscillanti dell'onda e che può essere considerato come una perturbazione dipendente dal tempo. Successivamente si applicheranno delle approssimazioni a questo termine e si troverà la probabilità di transizione utilizzando la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo.

Per semplicità, si considererà un'onda con le seguenti caratteristiche:

⁸Si vedrà che la teoria quantistica arriva (per altre vie) allo stesso risultato: la teoria quantistica "sussume" quindi la teoria classica.

- onda piana e monocromatica
- vettore d'onda (e quindi la direzione di propagazione) parallelo all'asse y . Dal fatto che l'onda è piana, se si propaga lungo y vuol dire che i campi dipendono solo da y
- polarizzata linearmente lungo z : il campo elettrico oscilla pertanto lungo z e il campo magnetico lungo x . Nel seguito sarà trattato anche il caso di polarizzazione circolare.

Si supponga inoltre che le sorgenti dell'onda siano molto lontane, in modo che i campi presenti siano solo quelli dell'onda. Dall'elettromagnetismo classico si sa che nell'ipotesi di sorgenti lontane l'onda può essere descritta con il solo potenziale vettore, prendendo il potenziale scalare uguale a zero (scelta di Gauge). D'altra parte, si vuole qui sviluppare una teoria secondo il formalismo quantistico, e in questo formalismo occorre l'Hamiltoniana del sistema, che è espressa in termini dei potenziali e non dei campi (i campi forniscono le forze, che vanno bene per il formalismo classico). Si troverà quindi l'espressione del potenziale e dei campi che deriva dalle proprietà imposte all'onda.

Potenziale Vettore

In elettromagnetismo classico il potenziale vettore, nella Gauge scelta,⁹ soddisfa anche lui un'equazione delle onde:

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0$$

e risolvendo l'equazione con le caratteristiche imposte sopra si ottiene:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{A}_0^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

per comodità di calcolo si utilizza la notazione complessa, cioè si suppone che l'ampiezza massima dell'oscillazione per ogni componente del potenziale vettore, A_{0_i} (con $i = x, y, z$), sia una quantità complessa con un suo modulo ed una sua fase, la quale risulta fissata dalle condizioni iniziali (fase iniziale). L'unica quantità che riveste un significato fisico è la parte reale di queste e delle altre quantità complesse (i campi).

Si può sempre scegliere l'istante iniziale in modo che le tre componenti A_{0_i} siano numeri immaginari puri (scelta della fase iniziale).

Utilizzando le condizioni imposte sull'onda, si può semplificare le forma del potenziale vettore. La forma che lega campo elettrico e potenziale è:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \vec{\nabla}[U(\vec{r}, t) + \text{cost.}]$$

che con la scelta di Gauge opportuna si semplifica:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

Poiché si è scelta l'onda polarizzata linearmente lungo z e poiché la derivata rispetto al tempo non influisce sulla direzione,¹⁰ si può concludere che anche il *potenziale vettore ha componente solo lungo z* .

Inoltre, siccome si è supposto che l'onda sia piana, il campo elettrico dipende solo da y ed essendo il potenziale vettore la derivata temporale del campo elettrico, anche il *potenziale vettore dipende spazialmente solo da y* :

$$\vec{A} = A(y, t)$$

Il potenziale vettore può pertanto essere riscritto come:

$$A(y, t) = A_0 \hat{r}_z e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* \hat{r}_z e^{-i(ky - \omega t)} \quad (k_y \equiv k) \quad (2.3)$$

⁹Quella in cui il potenziale scalare ϕ è nullo.

¹⁰L'ampiezza massima A_0 non dipende dal tempo e si può portare fuori della derivata.

che in forma trigonometrica assume l'aspetto:

$$\begin{aligned} A(y, t) &= i|A_0|e^{i(ky-\omega t)} - i|A_0|e^{-i(ky-\omega t)} = \\ &= i|A_0| \left[e^{i(ky-\omega t)} - ie^{-i(ky-\omega t)} \right] = i|A_0| \sin(ky - \omega t) \end{aligned}$$

In questa forma trigonometrica il potenziale vettore è chiaramente un vettore diretto lungo z , reale, come deve essere per avere significato fisico.¹¹

Si può quindi ricavare la forma esplicita dei campi in funzione del potenziale scalare. Poiché hanno entrambi una sola componente, si possono scrivere come dei scalari pur essendo effettivamente dei vettori. Dalle equazioni di Maxwell:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} \\ \vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z}, \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}, \frac{\partial A_x}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \end{aligned}$$

che esprimono la relazione tra il potenziale vettore e il campo elettrico e magnetico rispettivamente, si possono ricavare i campi in funzione del potenziale vettore, sia in forma esponenziale che in forma trigonometrica :

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} = 2\frac{1}{c}|A_0|\hat{r}_z \frac{\partial}{\partial t} \sin(ky - \omega t) = \\ &= -2\frac{\omega}{c}|A_0|\hat{r}_z \frac{\partial}{\partial t} \cos(ky - \omega t) \end{aligned}$$

per il campo magnetico si sa invece che l'unica componente diversa da zero è diretta lungo x e dipendendo il potenziale vettore solo da y , tutto si riduce a:

$$B(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) = -2|A_0|\hat{r}_x \frac{\partial}{\partial t} \sin(ky - \omega t) = -2k|A_0|\hat{r}_x \cos(ky - \omega t)$$

denotando quindi con E_0 e B_0 le ampiezza massime dei campi:

$$E_0 = 2\frac{|A_0|\omega}{c} \quad B_0 = 2k|A_0|$$

si ricava per la forma oscillante trigonometrica dei campi:

$$\vec{E} = E_0\hat{r}_z \cos(ky - \omega t) \quad \vec{B} = B_0\hat{r}_x \cos(ky - \omega t)$$

Hamiltoniana

Per descrivere il moto dell'elettrone nell'atomo si userà il potenziale centrale medio, ovvero l'Hamiltoniana:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

dove $V(r)$ è appunto il potenziale centrale medio che descrive complessivamente l'interazione con gli altri elettroni ed il nucleo. Al tempo $t = 0$, quando l'onda incidente arriva sull'atomo, l'Hamiltoniana diventa:¹²

$$H = \frac{\left[p - \frac{q}{c}\vec{A}(\vec{r}, t) \right]^2}{2m} + V(r) - \frac{q}{mc}\vec{S} \cdot \vec{B}$$

questa forma deve ora essere separata in una Hamiltoniana imperturbata, indipendente dal tempo, ed in una parte perturbativa (dipendente dal tempo).

¹¹ A_0 è un numero immaginario puro.

¹²Questa Hamiltoniana si ricava nel formalismo lagrangiano considerando la forza di Lorentz cui è soggetto l'elettrone e passando successivamente al formalismo Hamiltoniano.

Si noti innanzitutto che non ci sono problemi di ordinamento fra i due operatori che compaiono nel doppio prodotto del quadrato al primo termine. Infatti il potenziale vettore ha componente solo lungo z e dipende solo da y . Rimarrà quindi nel doppio prodotto solo la componente z della quantità di moto e la componente z del potenziale vettore nell'espressione in cui compare però solo l'operatore di posizione \hat{y} , il quale commuta con P_z . In pratica:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{q^2}{2c^2 m} \vec{A}^2 + V(\vec{r}) - \frac{q}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B} \equiv H_0 + W(t)$$

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad W(t) = \underbrace{-\frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}}_{W_I(t)} - \underbrace{\frac{q}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B}}_{W_{II}(t)} + \underbrace{\frac{q^2}{2c^2 m} \vec{A}^2}_{W_{III}(t)}$$

Si discuteranno ora le diverse approssimazioni che si possono fare relativamente al termine perturbativo. Si denotino con $W_I(t)$, $W_{II}(t)$ e $W_{III}(t)$ rispettivamente i tre termini della perturbazione.

- Ipotesi di bassa intensità.

L'intensità dell'onda elettromagnetica è data dal modulo del vettore di Poynting (l'energia trasportata per unità di superficie è data dal flusso di questo vettore). Il valor medio su un periodo del modulo del vettore di Poynting (intensità) è:

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} E_0^2$$

che è dunque proporzionale al quadrato dell'ampiezza del campo elettrico oscillante. A sua volta l'ampiezza massima del campo elettrico è proporzionale all'ampiezza del potenziale vettore oscillante A_0 in quanto il campo elettrico è uguale alla derivata temporale del potenziale vettore.

Dunque nell'ipotesi che l'onda sia di debole intensità si potranno trascurare i termini proporzionali a A_0^2 o di ordine superiore. Poiché in tale approssimazione la perturbazione dipende linearmente dall'intensità, si parla di *regime di perturbazione lineare*.¹³ Il termine $W_{III}(t)$, quadratico in \vec{A} , sarà dunque trascurato in quanto segue.

- $W_{II}(t)$ trascurabile rispetto a $W_I(t)$.

Se la lunghezza dell'onda incidente è dell'ordine di grandezza del visibile, allora il termine $\vec{S} \cdot \vec{B}$ è trascurabile rispetto a $\vec{p} \cdot \vec{A}$.

Nel primo termine infatti è presente lo spin, il cui ordine di grandezza è S – infatti gli autovalori sono $m_s \hbar$ per S_z e $s(s+1)\hbar$ per S^2 – ed il campo magnetico, il cui ordine di grandezza è kA_0 , con k numero d'onda. L'ordine di grandezza del primo termine è quindi $q\hbar k A_0 / mc$.

L'ordine di grandezza del secondo termine è $pA_0 q / mc$ (dovuto al momento cinetico ed al potenziale vettore).

L'ordine di grandezza del rapporto è quindi:

$$\frac{q\hbar k A_0}{mc} \cdot \frac{mc}{pA_0 q} = \frac{\hbar k}{p}$$

poiché per il principio di indeterminazione \hbar/p è dell'ordine del raggio atomico di Bohr, a_0 ¹⁴ mentre $k = 2\pi/\lambda$, ovvero dell'ordine di grandezza di $1/\lambda$, si ha infine che il rapporto dei due termini è a_0/λ .

Se la radiazione incidente è nel visibile $\lambda \approx 1000 \text{ \AA}$, siccome il raggio di Bohr $a_0 \approx 1 \text{ \AA}$, si ha:

$$\frac{W_{II}(t)}{W_I(t)} \simeq \frac{1}{1000}$$

ovvero che in definitiva nel visibile il termine $\vec{S} \cdot \vec{B}$ è 1000 volte più piccolo del termine $\vec{p} \cdot \vec{A}$, dunque trascurabile in prima istanza.

¹³Vale la pena di notare che non si può certamente utilizzare questa approssimazione nel caso di un fascio LASER.

¹⁴Deriva direttamente dalla relazione di indeterminazione:

$$\Delta x \Delta p \approx \hbar$$

In queste ipotesi, la perturbazione si riduce al solo termine $W_I(t)$:

$$W_I(t) = -\frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}$$

Utilizzando l'espressione (2.3) del potenziale vettore ottenuta in precedenza imponendo le semplificazioni sulla forma dell'onda, si ricava la seguente espressione per la perturbazione:¹⁵

$$W(t) = -\frac{q}{mc} \hat{p}_z \left[A_0 e^{i(ky - \omega t)} + A_0^* e^{-i(ky - \omega t)} \right] = -\frac{q}{mc} \hat{p}_z A_0 \left[e^{iky} e^{-i\omega t} - e^{-iky} e^{i\omega t} \right]$$

L'esponenziale in y può essere sviluppato in serie di potenze intorno allo 0:

$$e^{\pm(iky)} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(iky)^n}{n!} = 1 \pm iky - \frac{1}{2} k^2 y^2 + \dots$$

e a seconda di dove si intende arrestare la serie si otterranno diverse espressioni della perturbazione (diversi termini *aggiuntivi*) che saranno esaminati in seguito. **Questo sviluppo della perturbazione è estremamente importante e prende il nome di *sviluppo in serie di multipoli*.**

L'approssimazione più semplice consiste nel considerare solo il primo termine, si parla in questo caso di *approssimazione di dipolo elettrico*. La perturbazione assume quindi la forma:

$$W(t) = -\frac{qA_0}{mc} \hat{p}_z \left[e^{-i\omega t} - e^{i\omega t} \right] = \frac{qA_0}{mc} \hat{p}_z \left[e^{i\omega t} - e^{-i\omega t} \right] = \frac{qA_0}{mc} \hat{p}_z (2i \sin \omega t)$$

ricordando che tra l'ampiezza massima del potenziale vettore e l'ampiezza massima del campo sussiste la relazione:

$$E_0 = 2i \frac{A_0 \omega}{c}$$

la perturbazione in approssimazione di dipolo elettrico assume la forma:

$$W_{DE}(t) = \frac{qE_0}{\omega m} \hat{p}_z \sin \omega t$$

Tramite il teorema di Ehrenfest è possibile dimostrare che se sul sistema agisce la sola perturbazione di dipolo elettrico, l'elettrone si muove come se su di lui agisse solo un campo elettrico spazialmente uniforme oscillante nel tempo con frequenza ω e con ampiezza pari a quella del campo elettrico dell'onda piana nell'origine.

Per ottenere la probabilità di transizione, secondo la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo occorre calcolare l'elemento di matrice della perturbazione tra gli stati iniziale e finale. Si deve quindi cercare l'elemento di matrice del termine di perturbazione nell'approssimazione di dipolo elettrico tra lo stato iniziale e lo stato finale:

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = \frac{qE_0}{\omega m} \sin \omega t \langle \varphi_f | \hat{p}_z | \varphi_i \rangle \quad (2.4)$$

È possibile semplificare questa espressione passando dall'elemento di matrice dell'operatore \hat{p}_z all'elemento dell'operatore \hat{z} . Per far ciò si calcolerà preliminarmente il commutatore di \hat{z} con H_0 :

$$[\hat{z}, H_0] = \left[\hat{z}, \frac{p^2}{2m} + V(r) \right] = \left[\hat{z}, \frac{p^2}{2m} \right] + [\hat{z}, V(r)]$$

¹⁵Si ricordi che il potenziale vettore è diretto lungo z e che l'ampiezza massima è un numero immaginario puro.

ora, siccome $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0$ e $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$ si ha che il secondo commutatore è nullo, mentre per il primo vale:¹⁶

$$\begin{aligned} \left[\hat{z}, \frac{p^2}{2m}\right] &= \left[\hat{z}, \frac{\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m}\right] = \left[\hat{z}, \frac{\hat{p}_z^2}{2m}\right] = \\ &= \frac{1}{2m}[\hat{z}, \hat{p}_z\hat{p}_z] = \frac{1}{2m}([\hat{z}, \hat{p}_z]\hat{p}_z + \hat{p}_z[\hat{z}, \hat{p}_z]) = \frac{1}{2m}(i\hbar\hat{p}_z + \hat{p}_zi\hbar) = i\hbar\frac{\hat{p}_z}{m} \end{aligned}$$

si ha pertanto:

$$\begin{aligned} \langle\varphi_f | \hat{p}_z | \varphi_i\rangle &= \frac{m}{i\hbar}\langle\varphi_f | [\hat{z}, H_0] | \varphi_i\rangle = \\ &= \frac{m}{i\hbar}\langle\varphi_f | zH_0 - H_0z | \varphi_i\rangle = \\ &= \frac{m}{i\hbar}[\langle\varphi_f | zH_0 | \varphi_i\rangle - \langle\varphi_f | H_0z | \varphi_i\rangle] = \\ &= \frac{m}{i\hbar}[\langle\varphi_f | \hat{z} | \varphi_i\rangle E_i - E_f\langle\varphi_f | \hat{z} | \varphi_i\rangle] = \\ &= \frac{m}{i\hbar}[E_i - E_f]\langle\varphi_f | \hat{z} | \varphi_i\rangle = i\frac{m}{\hbar}[E_f - E_i]\langle\varphi_f | \hat{z} | \varphi_i\rangle \end{aligned}$$

e ricordando la definizione di *frequenza di Bohr* $\omega_{fi} \equiv (E_f - E_i)/\hbar$:

$$\langle\varphi_f | \hat{p}_z | \varphi_i\rangle = i\omega_{fi}m\langle\varphi_f | \hat{z} | \varphi_i\rangle$$

la (2.4) diventa:

$$\langle\varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i\rangle = iqE_0\frac{\omega_{fi}}{\omega}\langle\varphi_f | \hat{z} | \varphi_i\rangle \sin\omega t \quad (2.5)$$

Questo risultato sarà utilizzato spesso nel seguito, in particolare per sviluppare la teoria della perturbazione armonica in §2.3 e in §2.4.

2.3 Perturbazione armonica

In questo capitolo si tratta dapprima la transizione tra due stati dello spettro discreto di un non meglio specificato sistema (la cui Hamiltoniana sia però nota) soggetto ad una perturbazione armonica. Come casi particolari si studieranno il caso di una perturbazione costante e il caso in cui la perturbazione è costituita da un'onda elettromagnetica, ottenendo così delle espressioni approssimate delle probabilità di transizione.

In particolare, nel caso di un'onda elettromagnetica si utilizzeranno certi risultati sull'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia ottenuti a parte (§2.2). Dapprima si vedrà il caso di un'onda monocromatica, passando in seguito al caso più realistico di un pacchetto d'onda, ottenendo così un'espressione della probabilità di transizione in funzione dell'intensità dell'onda che sarà utile in seguito per giustificare la teoria fenomenologica di Einstein (§2.6).

In seguito si studierà il caso di transizione da uno stato dello spettro discreto ad uno stato dello spettro continuo. Nell'ambito di questo secondo caso si studia dapprima il caso di perturbazione costante, ottenendo poi, con un piccolo "ritocco", il caso di perturbazione armonica.

Transizione discreto \rightarrow discreto

Si studierà prima in generale il caso di una perturbazione dipendente sinusoidalmente (o cosinusoidalmente) dal tempo che perturba un sistema con Hamiltoniana H_0 il cui spettro discreto sia noto.

¹⁶Alternativamente, si può utilizzare direttamente la regola generale per i commutatori:

$$[\hat{q}_i, \mathcal{F}(\hat{q}, \hat{p})] = i\hbar\frac{\partial\mathcal{F}(\hat{q}, \hat{p})}{\partial\hat{p}_i}$$

dove $\mathcal{F}(\hat{q}, \hat{p})$ è una funzione polinomiale di \hat{p} e \hat{q} .

Si considerino due certi autostati (dello spettro discreto) di H_0 , che saranno definiti “iniziale” e “finale”:

$$\begin{aligned} H_0 \varphi_i &= E_i \varphi_i \\ H_0 \varphi_f &= E_f \varphi_f \end{aligned}$$

La teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo fornisce la probabilità di transizione dal primo al secondo stato qualora sul sistema agisca la perturbazione, cioè quando l'Hamiltoniana del sistema è:

$$H(t) = H_0 + W(t)$$

dove nel caso in esame la perturbazione risulta data da:

$$W(t) = W_0 \cos \omega t$$

La *probabilità di transizione* (approssimata al prim'ordine) è data in generale da:

$$P_{fi}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$$

dove

$$\omega_{fi} \equiv \frac{E_f - E_i}{\hbar} \quad W_{fi}(t') = \langle \varphi_f | W(t) | \varphi_i \rangle$$

Esplicitando la forma della perturbazione:

$$W(t) = W_0 \cos \omega t = \frac{W_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

si ottiene:

$$P_{fi}(t) = \frac{|W_{0fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \int_0^t [e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{fi}-\omega)t'}] dt' \right|^2$$

dove evidentemente $W_{0fi} = \langle \varphi_f | W_0 | \varphi_i \rangle$ è una costante che non dipende esplicitamente dal tempo e rappresenta l'elemento di matrice dell'ampiezza massima della perturbazione oscillante. Calcolando gli integrali si ottiene (per quello con il segno meno si segue evidentemente la stessa strada):

$$\int_0^t e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'} dt' = \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t'}}{i(\omega_{fi}+\omega)} \Big|_0^t = -i \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega}$$

e dunque:¹⁷

$$\boxed{P_{fi}(t) = \frac{|W_{0fi}|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2} \quad (2.6)$$

Il primo termine nel modulo quadro viene detto *termine antirisonante*, il secondo *termine risonante*.

Si procederà ora a sviluppare ulteriormente il termine risonante per giungere ad una forma più sintetica. Il trattamento per quello antirisonante è simile.

$$\begin{aligned} \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{\omega_{fi} + \omega} \right|^2 &= \left| e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{fi}+\omega)t/2}}{\omega_{fi} + \omega} \right|^2 = \\ &= \left| e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t/2} - e^{-i(\omega_{fi}+\omega)t/2}}{\omega_{fi} + \omega} \right|^2 \end{aligned}$$

Ora ricordando le formule di Eulero $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ e che il modulo di un esponenziale immaginario è 1⁽¹⁸⁾, il termine risonante assume la forma:

$$\left| \frac{2i \sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2 = \left| \frac{i \sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right|^2$$

¹⁷Si noti che a causa del modulo il fattore immaginario i può essere eliminato.

¹⁸Infatti $|e^{ix}| = |\cos x + i \sin x| = \cos^2 x + \sin^2 x = 1$.

evidentemente, per l'unità immaginaria $|i|^2 = 1$, per cui il termine risonante diventa infine:

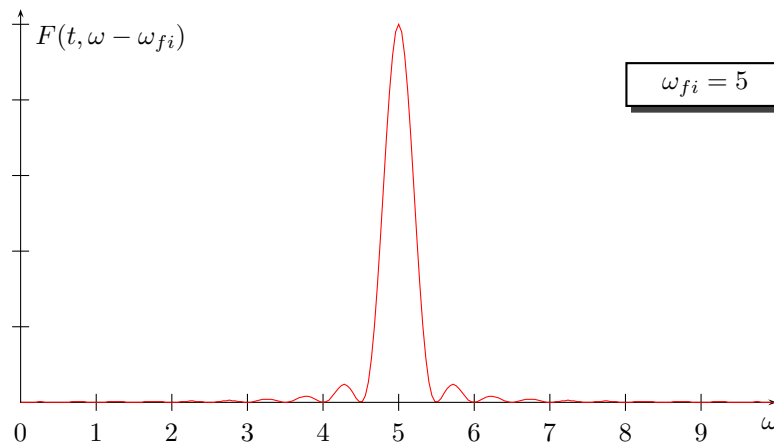
$$\left| \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right|^2$$

essendo questa ormai una quantità reale ed essendoci una elevazione al quadrato, il modulo diventa superfluo.

Si vedrà che in determinate circostanze è possibile trascurare il termine antirisonante ed il doppio prodotto, per cui in queste condizioni la probabilità di transizione diventa:

$$P_{fi}(t) = \frac{|W_{0fi}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega - \omega_{fi}) \quad F(t, \omega - \omega_{fi}) = \left[\frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right]^2$$

Dunque, fissato il tempo, la dipendenza della probabilità di transizione dalla frequenza ω è contenuta nella funzione $F(t, \omega - \omega_{fi})$, che ha la tipica forma della diffrazione (unità arbitrarie):¹⁹



ovvero la probabilità di transizione ha una natura *risonante*. La probabilità è massima per $\omega_{fi} = \omega$ dove risulta:²⁰

$$\lim_{\omega \rightarrow \omega_{fi}} \frac{|W_{0fi}|^2}{4\hbar^2} \left[\frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right]^2 = \frac{|W_{0fi}|^2}{4\hbar^2} t^2$$

Si consideri ora la larghezza della regione compresa attorno al massimo e tra i primi due minimi. La condizione per i minimi è data evidentemente da:

$$\frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2} = k\pi$$

ed i primi due sono:

$$\frac{(\omega_{fi} - \omega)t}{2} = \pm\pi \quad \Rightarrow \quad \omega = \omega_{fi} \pm 2\frac{\pi}{t}$$

la larghezza del picco alla base è pertanto data da $\Delta\omega = 4\pi/t$. Si noti, per inciso, che il seno si annulla anche nell'origine, ma ovviamente qui per $\omega = \omega_{fi}$ si ha il massimo assoluto.

Il primo massimo secondario si ha quando l'argomento del seno è pari a $3\pi/2$, e la probabilità vale:

$$\left[\frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right]^2 = \left[\frac{\sin 3\pi/2}{3\pi/2} \right]^2 = \left(-\frac{2}{3\pi} \right)^2 \simeq 0.045$$

¹⁹Per il termine antirisonante si avrà un grafico perfettamente analogo, centrato però su $-\omega_{fi}$, in quanto in questo caso $\omega_{fi} = -\omega$. In altre parole, il simmetrico rispetto all'asse delle y di quello rappresentato qui.

²⁰Si moltiplica e si divide per t^2 e si utilizza il limite notevole

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$$

dove in questo caso $x = (\omega_{fi} - \omega)t/2$.

Si vede quindi che la probabilità nel secondo massimo è circa il 4.5% della probabilità nel massimo centrale.

Si vedrà ora in che circostanze la probabilità è semplicemente proporzionale ad uno solo dei due termini (risonante o antirisonante) potendosi trascurare l'altro e il doppio prodotto (*termine di interferenza*). Queste circostanze riguardano la frequenza della perturbazione e il tempo. Si vedrà poi che c'è un preciso significato fisico dietro il fatto di poter trascurare un termine o l'altro.²¹

Si tenga bene a mente che la frequenza della radiazione ω è una grandezza sempre positiva.

Si considerino i seguenti due valori notevoli della frequenza della perturbazione:

- $\omega \approx \omega_{fi}$. In questo caso la frequenza di Bohr $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ è positiva. Dalla (2.6) si vede che è il termine antirisonante che resta. Siccome in questo caso l'energia finale è maggiore di quella iniziale, il termine risonante descrive un processo di assorbimento.
- $\omega \approx -\omega_{fi}$. In questo caso invece la frequenza di Bohr $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ è negativa. Dalla (2.6) si vede che è il termine risonante che resta. Siccome in questo caso l'energia finale è minore di quella iniziale, il termine antirisonante descrive un processo di emissione.

La frequenza ω può naturalmente assumere solo uno dei due valori $\pm\omega_{fi}$ – quello positivo – mentre l'altro risulta inaccessibile. In pratica, stabiliti i due stati iniziale e finale tra cui si vuole calcolare la probabilità di transizione, si può dire se il processo in questione è di emissione o di assorbimento: se lo stato finale ha meno energia, allora questa è stata emessa, e viceversa. Come conseguenza di questa scelta, dal punto di vista matematico, si ha il solo termine risonante oppure antirisonante, essendo trascurabile l'altro.

Ora che si è analizzato il comportamento dei termini risonante e antirisonante, si possono trarre le conclusioni su come e quando sia possibile considerare la probabilità di transizione come costituita solo da uno dei due termini, trascurando l'altro e il doppio prodotto (termine di interferenza).

Ciò che permette di stabilire se sia possibile o meno approssimare la probabilità di transizione con un solo termine è il tempo.

Prima condizione sul tempo. Si è visto che le zone in cui i termini risonante e antirisonante sono apprezzabilmente non nulli sono centrate attorno a $|\omega_{fi}|$ e $-|\omega_{fi}|$ rispettivamente e che l'ampiezza di queste zone è inversamente proporzionale a t .²² Dunque affinché le due curve non si sovrappongano – e dunque non esistano zone di frequenza in cui il contributo di entrambe le curve sia comparabile – si deve imporre che le ampiezze siano minori di $2\omega_{fi}$ e dunque:

$$t \gg \frac{2\pi}{\omega_{fi}} \quad (\text{prima condizione sul tempo})$$

In tali condizioni si ha che dove uno dei due termini è non nullo, l'altro è (quasi) nullo e dunque si può trascurare sia il termine (quasi) nullo sia il doppio prodotto, anch'esso evidentemente (quasi) nullo.

Indipendentemente dal poter o meno trascurare uno dei due termini, occorre un'altra condizione sul tempo:

Seconda condizione sul tempo. Se il tempo cresce indefinitamente, la probabilità di transizione diventa maggiore dell'unità, perdendo di significato. Si ricordi infatti che l'espressione ottenuta è la forma approssimata al primo ordine della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo, la quale evidentemente perde di validità per t troppo grandi.

Si deve dunque imporre che t sia tale che almeno il massimo della probabilità sia minore di 1. Poiché tale probabilità massima vale $|W_{0fi}|^2 t^2 / 4\hbar^2$, la condizione da imporre è:

$$t \ll \frac{|W_{0fi}|}{2\hbar} \quad (\text{seconda condizione sul tempo})$$

Riassumendo, la condizione da richiedere sul tempo è:

$$\frac{|W_{0fi}|}{2\hbar} \gg t \gg \frac{2\pi}{\omega_{fi}}$$

²¹Si tratta, in effetti, dell'emissione o dell'assorbimento, come di vedrà fra breve.

²²Infatti l'intervallo tra i primi due minimi è $\Delta\omega = 4\pi/t$.

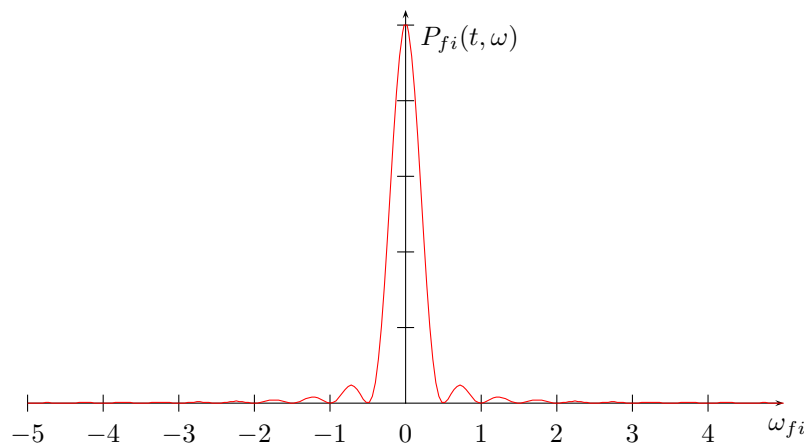
Se si mette in grafico la probabilità di transizione in funzione della frequenza di Bohr si ottiene pertanto una curva di risonanza e questo dice che la probabilità massima si ha tra stati che hanno la stessa energia. *Ma è scorretto qui enunciare un principio di conservazione dell'energia, in quanto esiste una probabilità di transizione non nulla anche se l'energia finale è leggermente diversa.*

Caso particolare: perturbazione costante

Come caso particolare della perturbazione armonica si considererà il caso di una perturbazione costante, semplicemente ponendo $\omega = 0$ nella (2.6). In questo caso il termine risonante e antirisonante sono uguali. Sviluppando i calcoli in maniera analoga a quanto fatto per la perturbazione oscillante si trova:

$$P_{fi}(t, \omega) = \frac{|W_{0fi}|^2 t^2}{4\hbar^2} \left[\frac{\sin \omega_{fi} t/2}{\omega_{fi} t/2} \right]^2$$

il cui grafico è (unità arbitrarie):



Questo andamento mostra che nel caso di perturbazione costante le uniche transizioni che possono avvenire (o, più correttamente, quelle che hanno una probabilità di gran lunga maggiore delle altre) sono quelle tra stati con la stessa energia, ovvero stati degeneri in energia.

Transizione discreto \rightarrow continuo

Anche in questo caso si vuole ricavare un'espressione per la probabilità di transizione da un certo stato iniziale ad uno finale, dove però quest'ultimo appartiene allo spettro continuo.

Si parta dalla definizione generale e precisa della probabilità che un sistema nello stato $|\varphi_i\rangle$ al tempo $t = 0$ si trovi nello stato $|\varphi_f\rangle$ al tempo t .

Al tempo t il sistema si troverà in uno stato $|\psi(t)\rangle$ e se lo stato $|\varphi_f\rangle$ fa parte dello spettro discreto i postulati della meccanica quantistica dicono che la probabilità è data da:

$$P_{fi}(t) = |\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle|^2$$

se invece lo stato finale appartiene allo spettro continuo, la formula fornisce la *densità* di probabilità.

Si supponga che gli elementi dello spettro continuo di cui $|\varphi_f\rangle$ fa parte siano identificabili per mezzo di un insieme di indici continui, tra cui l'energia, che saranno indicati con α . Si può allora scrivere $|\varphi_f\rangle = |\alpha\rangle$. La formula riportata sopra è in questo caso la probabilità che il sistema, nello stato $|\varphi_i\rangle$ al tempo $t = 0$, si trovi in uno stato appartenente all'intervallo $\Delta\alpha$. Questa probabilità si trova tramite un'integrazione sul parametro α :

$$P_{\Delta\alpha} = \int_{\Delta\alpha} |\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2 d\alpha$$

È comodo a questo punto fare un cambio di coordinate evidenziando l'energia: $|\alpha\rangle = |\beta, E\rangle$, dove β racchiude gli eventuali parametri diversi dall'energia e E è – appunto – l'energia. Lo jacobiano

$\varrho(\beta, E)$ della trasformazione di coordinate è definito da $d\alpha = \varrho(\beta, E)d\beta dE$ ed è chiamato *densità degli stati finali*. La probabilità di transizione è data pertanto da:

$$P_{\Delta\beta, \Delta E} = \int_{\Delta\beta, \Delta E} \varrho(\beta, E) |\langle \beta, E | \psi(t) \rangle|^2 d\beta dE$$

Si noti che fin qui non è stata fatta ancora alcuna approssimazione. Si è infatti utilizzata la sola definizione di probabilità data dai postulati della meccanica quantistica e quindi si tratta, fra l'altro, ancora del sistema imperturbato di cui è noto lo spettro. Non è quindi ancora stata presa in considerazione alcuna perturbazione.

Si supponga dunque che sul sistema agisca una perturbazione o che comunque l'Hamiltoniana del sistema si possa dividere in una Hamiltoniana imperturbata di cui è noto lo spettro e una perturbazione, e si utilizzino i risultati della teoria perturbativa approssimata al primo ordine appena discussa per la transizione discreto \rightarrow discreto. Infatti, sebbene il significato delle quantità $\langle \varphi_f | \psi(t) \rangle$ e $\langle \alpha | \psi(t) \rangle$ cambi, si possono sviluppare gli stessi conti della teoria delle perturbazioni al primo ordine utilizzata nel primo caso.

Si supponga dapprima che sul sistema agisca una perturbazione costante, si può scrivere la seguente espressione approssimata della probabilità di transizione per una singola componente dell'intervallo di stati finali in considerazione:

$$|\langle \beta, E | \psi(t) \rangle|^2 \simeq \frac{1}{\hbar^2} |\langle \beta, E | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2 \left[\frac{\sin \omega_{fi} t / 2}{\omega_{fi} t / 2} \right]^2 \quad \omega_{fi} = \frac{E - E_i}{\hbar}$$

e dove E_i è l'energia dello stato finale, che è adesso un parametro continuo; \hat{W} è la perturbazione costante; φ_i lo stato iniziale. Per ottenere la probabilità di transizione si deve dunque ancora integrare sull'energia E e su β :

$$P_{\Delta\beta, \Delta E} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{\Delta\beta, \Delta E} \varrho(\beta, E) |\langle \beta, E | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2 \left[\frac{\sin \omega_{fi} t / 2}{\omega_{fi} t / 2} \right]^2 d\beta dE$$

Si può ovviamente utilizzare lo stesso limite utilizzato nel caso precedente:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sin \omega_{fi} t / 2}{\omega_{fi} t / 2} \right]^2 = 2\hbar\pi t \delta(E - E_i)$$

Supponendo inoltre l'intervallo $\Delta\beta \approx d\beta$ abbastanza piccolo da poter trascurare l'integrazione su β , e sia β_f il suo valore centrale. Nell'approssimazione di tempi abbastanza lunghi (in modo che valga il limite di sopra) si ha:

$$P_{\Delta\beta, \Delta E} = \frac{2\pi}{\hbar} \varrho(\beta_f, E_i) |\langle \beta_f, E_i | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2 t d\beta$$

Questo, per le proprietà della funzione delta di Dirac, è vero solo se $E_i \in \Delta E$, altrimenti la probabilità risulta nulla. Questo è coerente con quanto visto nel caso discreto \rightarrow discreto: in caso di perturbazione costante le uniche transizioni possibili (o con probabilità apprezzabile) sono quelle tra stati degeneri in energia.

Infine, poiché questa probabilità dipende dal tempo in maniera lineare e dall'intervallo $d\beta$, per ottenere un'espressione per la probabilità di transizione per unità di tempo e per unità del parametro β si deriva rispetto al tempo t e rispetto a β :

$$\boxed{\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \varrho(\beta_f, E_i) |\langle \beta_f, E_i | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2} \quad (2.7)$$

questa, nota come **Regola Aurea di Fermi**, prevede che la probabilità di transizione sia una quantità che dipende solo dagli stati iniziale e finale. Si noti come l'informazione sullo stato finale sia contenuta solo in β_f .

Caso Particolare: Perturbazione Armonica

Se la perturbazione non è costante, ma armonica:

$$\hat{W}(t) = W_0 \cos \omega t$$

si possono comunque utilizzare i risultati appena trovati. Infatti nel caso di perturbazione armonica si ha la seguente espressione approssimata per la probabilità di transizione della singola componente dell'intervallo di stati finali:

$$|\langle \beta, E | \psi(t) \rangle|^2 \simeq \frac{1}{\hbar^2} |\langle \beta, E | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2 \left[\frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)t/2} \right]^2$$

e per la probabilità totale occorre integrare su E e β :

$$P_{\Delta\beta, \Delta E} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{\Delta\beta, \Delta E} \varrho(\beta, E) |\langle \beta, E | \hat{W} | \varphi_i(t) \rangle|^2 \left[\frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)t/2} \right]^2 d\beta dE$$

ed utilizzando ancora il limite della funzione delta di Dirac, si ritrova:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)t/2} \right]^2 = 2\hbar\pi t \delta(\omega_{fi} - \omega) = 2\hbar\pi t \delta\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar} - \omega\right)$$

e nell'ipotesi $E_f \approx E_i + \hbar\omega$ si ricava:

$$\omega_{fi} \equiv \frac{E_f - E_i}{\hbar} = \frac{E_i + \hbar\omega - E_i}{\hbar} = \omega$$

ritrovandosi quindi nelle stesse condizioni precedenti.

2.4 Teoria perturbativa semiclassica dell'interazione radiazione-materia.

Parte II: probabilità di transizione

Si utilizzeranno qui i risultati della prima parte dello studio dell'interazione della radiazione elettromagnetica con la materia, secondo l'approccio perturbativo semiclassico, per calcolare le probabilità di transizione. In particolare si utilizzerà l'approssimazione di risposta lineare, l'approssimazione di bassa intensità e l'approssimazione di dipolo elettrico. Inoltre si supporrà per iniziare che l'onda incidente sia monocromatica.

In tali approssimazioni si è visto che l'elemento di matrice della perturbazione è:

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = iqE_0 \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle \sin \omega t$$

con E_0 ampiezza massima del campo elettrico dell'onda e \hat{z} è la componente lungo l'asse z dell'operatore di posizione.

Si è visto (§2.3) che nel caso si possa considerare il solo termine risonante la probabilità di transizione è data in generale da:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t, \omega) = \frac{|\hat{W}_{0fi}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega - \omega_{fi})$$

Se si usa in questo contesto la formula (2.5) trovata nell'approssimazione di dipolo elettrico, si nota come nella probabilità di transizione compaia il modulo quadro dell'ampiezza massima del campo elettrico:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t, \omega) &= \frac{|qE_0 \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega - \omega_{fi}) = \\ &= \frac{q^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega}\right)^2 |\langle \varphi_i | \hat{z} | \varphi_f \rangle|^2 E_0^2(\omega) F(t, \omega - \omega_{fi}) \end{aligned}$$

dove si è anche tenuto conto del fatto che in generale l'ampiezza massima del campo elettrico può dipendere dalla frequenza dell'onda.

Per quanto segue è preferibile esprimere la probabilità di transizione in funzione dell'intensità della componente monocromatica del pacchetto, invece del suo campo elettrico. Le due quantità sono legate dall'espressione:

$$\mathcal{I} = \frac{c}{\pi} E_0^2$$

dove \mathcal{I} denota l'intensità media in un periodo e E_0^2 è il modulo dell'ampiezza massima del campo elettrico oscillante dell'onda. Con questa posizione si ricava la *probabilità di transizione dovuta ad un'onda monocromatica in funzione dell'intensità dell'onda*:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t, \omega) = \frac{q^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right)^2 |\langle \varphi_i | \hat{z} | \varphi_f \rangle|^2 \frac{8\pi}{c} \mathcal{I}(\omega) F(t, \omega - \omega_{fi}) \quad (2.8)$$

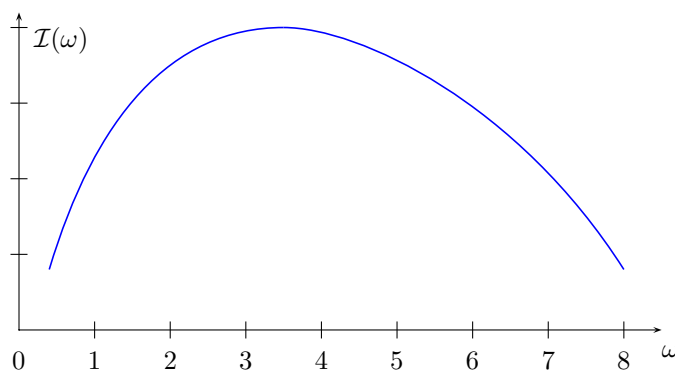
Come si vede, la probabilità di transizione dipende dalla frequenza dell'onda oltre che dal tempo.

Nella realtà, non esistono onde perfettamente monocromatiche, si avrà quindi a che fare – dal punto di vista matematico – con *pacchetti d'onda* costituiti dalla sovrapposizione di più onde monocromatiche con frequenza compresa fra ω e $\omega + \delta\omega$. In questo caso, nell'applicare la teoria delle perturbazioni bisogna prima integrare sulla frequenza ω ⁽²³⁾ per ottenere l'elemento di matrice della perturbazione $W_{fi}(t)$ e successivamente integrare sul tempo t .

In molti casi è possibile ipotizzare che non ci sia interazione fra le componenti monocromatiche del pacchetto d'onda: questa ipotesi permette di invertire l'ordine di integrazione e quindi di integrare prima sul tempo le singole componenti, ottenendo una densità di probabilità per intervallo di frequenza, e successivamente integrare sulla frequenza per ottenere la probabilità di transizione. Questa ipotesi prende il nome di *ipotesi di radiazione incoerente*.

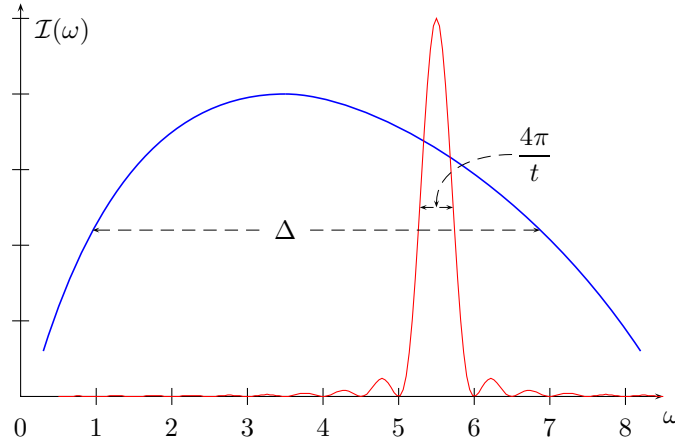
Nel caso di onda monocromatica, la probabilità di transizione dipende dalla frequenza sia direttamente sia tramite il termine risonante sia tramite l'intensità dell'onda che in generale dipende dalla frequenza. Nell'ipotesi di un pacchetto d'onda di radiazione incoerente, si deve prendere bene in considerazione la cosiddetta *densità spettrale*, cioè la funzione $\mathcal{I}(\omega)$ che descrive la dipendenza dell'intensità dell'onda dalla frequenza. Per un pacchetto d'onda quindi la quantità $\mathcal{I}(\omega)d\omega$ rappresenta l'intensità della radiazione con frequenza compresa fra ω e $\omega + d\omega$.

Si supponga giusto per fissare le idee che questa distribuzione sia simile a quella di corpo nero:



Occorre ora integrare su ω . Questo calcolo può essere grandemente semplificato grazie al seguente ragionamento. Si riconsideri la dipendenza da ω della probabilità di transizione espressa in (2.8). È evidente la dipendenza esplicita dalla frequenza, c'è poi la dipendenza compresa nella distribuzione spettrale della radiazione $\mathcal{I}(\omega)$. Infine c'è la dipendenza nella funzione $F(t, \omega - \omega_{fi})$ che rappresenta il termine risonante, e che ha quindi il tipico andamento della diffrazione centrata intorno a ω_{fi} con ampiezza di picco pari a $4\pi/t$.

²³Questo, in parole comuni, per "creare" prima il pacchetto d'onda a partire dalle singole componenti e poi integrare sul tempo.



Detta Δ l'ampiezza dello spettro della radiazione incidente, ovvero l'intervallo in cui l'intensità è apprezzabilmente diversa da zero, se t è tale da soddisfare $4\pi/t \ll \Delta$, allora la funzione $F(t, \omega - \omega_{fi})$ può essere approssimata da una delta di Dirac, cioè:

$$F(t, \omega - \omega_{fi}) \simeq 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi})$$

Si noti la dipendenza dal tempo t , che è importante. Il passaggio precedente ha una rigorosa giustificazione matematica, in quanto:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(t, \omega - \omega_{fi}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t/2}{(\omega_{fi} - \omega)/2} \right]^2 = 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi})$$

per tempi sufficientemente lunghi quindi:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t, \omega) = \frac{q^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right) |\langle \varphi_i | \hat{z} | \varphi_f \rangle|^2 \frac{8\pi}{c} \mathcal{I} 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi}) d\omega$$

che in seguito all'integrazione su ω dà la probabilità di transizione totale dovuta all'interazione con l'intero pacchetto d'onda:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{i \rightarrow f}^{\text{tot.}}(t) &= \int_0^\infty \mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t, \omega) d\omega = \\ &= \frac{q^2}{4\hbar^2} \left(\frac{\omega_{fi}}{\omega} \right) |\langle \varphi_i | \hat{z} | \varphi_f \rangle|^2 \frac{8\pi}{c} \mathcal{I} 2\pi t \delta(\omega - \omega_{fi}) d\omega \end{aligned}$$

ovvero (*probabilità di transizione nel caso di onda elettromagnetica*):

$$\boxed{\mathcal{P}_{i \rightarrow f}^{\text{tot.}}(t) = \frac{4\pi^2 q^2}{\hbar^2 c} |\langle \varphi_i | \hat{z} | \varphi_f \rangle|^2 \mathcal{I}(\omega_{fi}) t}$$

Nota: In maniera impropria si può dire che questa formula è valida per $t \rightarrow \infty$; ma questo non è corretto. Prima di tutto non è possibile aspettare un tempo infinito, inoltre si deve tenere presente che poiché si è adoperata la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo troncata al prim'ordine, si è in realtà imposto un limite superiore al tempo (seconda condizione sul tempo in §2.3).

Chiarito in quali condizioni è valida questa espressione della probabilità di transizione, si può apportare qualche modifica per ottenere una forma più semplice e che dipenda dalla densità di

energia trasportata dall'onda invece che dall'intensità. Questa relazione sarà utile per sviluppare la teoria fenomenologica di Einstein (§2.6).

La prima semplificazione consiste nel sostituire z con il vettore posizione \vec{r} e dividere tutto per 3. Per semplicità si ometterà in quanto segue un apice "tot.":

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4\pi^2 q^2}{\hbar^2 c} |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 \mathcal{I}(\omega_{fi}) t$$

In pratica, questo significa aver generalizzato al caso di onda polarizzata (linearmente) lungo una qualunque direzione \vec{r} . Facendo apparire la costante di struttura fine $\alpha = q^2/\hbar c$ (si faccia caso che qui q indica la carica dell'elettrone):

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 \mathcal{I}(\omega_{fi}) t$$

Si può infine esprimere la probabilità in termini della densità di energia per unità di volume associata all'onda elettromagnetica, invece che in termini dell'intensità, che sarà denotata con ρ .

Il legame fra intensità e densità di energia è $n\mathcal{I} = \rho v_p$, dove n denota l'indice di rifrazione del mezzo e v_p è la velocità di propagazione nel mezzo. Nel caso in esame il mezzo è costituito dal vuoto, quindi $n = 1$ e $v_p = c$, dunque:

$$\boxed{\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 c \rho(\omega_{fi}) t} \quad (2.9)$$

Come anticipato, Einstein ha sviluppato una teoria fenomenologica partendo da questa formula e dopo aver trovato un'opportuna espressione per la densità di energia ρ trasportata da un'onda elettromagnetica.

2.5 Regole di selezione

Fin qui è stata impostata la teoria delle perturbazioni applicata allo studio dell'interazione tra onda elettromagnetica e atomo.

Si vuole ora calcolare gli elementi di matrice dei primi termini dello sviluppo in serie di multipoli della perturbazione. Si ricordi che per ottenere la probabilità di transizione una volta calcolati gli elementi di matrice, occorre effettuare l'integrazione sul tempo. In questo contesto non verrà portato fino in fondo il calcolo esplicito di queste probabilità di transizione. Piuttosto, in base alla forma di questi elementi di matrice e utilizzando l'ortogonalità delle armoniche sferiche, per ogni termine dello sviluppo in multipoli (ovvero per ogni ordine di approssimazione) si ricaveranno delle regole che stabiliscono tra quali coppie di stati esiste una probabilità non nulla di transizione.

2.5.1 Approssimazione di *Dipolo Elettrico*

Questa approssimazione consiste nel considerare solo il termine di ordine zero dello sviluppo in multipoli. Si è visto come sia possibile semplificare quest'espressione passando dall'elemento di matrice dell'operatore p_z all'elemento di matrice dell'operatore z (2.5):

$$\langle \varphi_f | W_{DE}(t) | \varphi_i \rangle = iqE_0 \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_f | \hat{z} | \varphi_i \rangle \sin \omega t$$

A questo punto si deve calcolare la probabilità di transizione dallo stato φ_i allo stato φ_f usando per la perturbazione l'approssimazione di dipolo elettrico. Tuttavia esplicitando le formule e sfruttando la proprietà di ortogonalità delle armoniche sferiche, si vedrà che per molte delle possibili scelte degli stati φ_i e φ_f questo elemento di matrice è nullo. Di conseguenza, integrando sul tempo che compare nell'espressione della probabilità di transizione, per questa particolare scelta degli stati iniziale e finale la probabilità di transizione è nulla.

Ci si limita qui a trovare delle regole che determinano se la probabilità di transizione è nulla o meno (in altri termini, se la transizione è permessa o no), senza calcolare esplicitamente con quale probabilità avvenga nel caso sia permessa.

Si consideri innanzitutto che si tratta di un integrale, e che l'operatore \hat{z} (operatore di moltiplicazione) viene sostituito dalla variabile z . Effettuando l'integrazione in coordinate sferiche si ha:

$$z = r \cos \theta$$

D'altra parte, per quanto riguarda gli stati iniziale e finale, si sa che sono autostati dell'Hamiltoniana imperturbata, che è una Hamiltoniana di particella in campo centrale. È noto che le autofunzioni di tale Hamiltoniana hanno la forma di prodotto di una parte radiale moltiplicata per un'armonica sferica.

L'elemento di matrice che compare nell'espressione della probabilità di transizione in forma esplicita e limitandosi però alla sola integrazione sugli angoli (tralasciando quindi la parte radiale) è dato da:²⁴

$$\int_{\odot} Y_{l_f}^{*m_f}(\theta, \phi) \cos \theta Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) d\Omega$$

ed utilizzando la proprietà delle armoniche sferiche:

$$\cos \theta Y_l^m(\theta, \phi) = A_{l,m} Y_{l+1}^m(\theta, \phi) + B_{l,m} Y_{l-1}^m(\theta, \phi)$$

si ricava:

$$\begin{aligned} & \int_{\odot} Y_{l_f}^{*m_f}(\theta, \phi) [A_{l_i, m_i} Y_{l_i+1}^{m_i}(\theta, \phi) + B_{l_i, m_i} Y_{l_i-1}^{m_i}(\theta, \phi)] d\Omega = \\ & = A_{l_i, m_i} \int_{\odot} Y_{l_f}^{*m_f}(\theta, \phi) Y_{l_i+1}^{m_i}(\theta, \phi) d\Omega + B_{l_i, m_i} \int_{\odot} Y_{l_f}^{*m_f}(\theta, \phi) Y_{l_i-1}^{m_i}(\theta, \phi) d\Omega \end{aligned}$$

poiché le armoniche sferiche sono ortonormali, la probabilità di transizione è non nulla solo se risulta (*regole di selezione di dipolo elettrico*):

$$\begin{cases} l_f - l_i \equiv \Delta l = \pm 1 \\ m_f - m_i \equiv \Delta m = 0 \end{cases}$$

Polarizzazione Circolare. Se la radiazione incidente è polarizzata in maniera diversa, si otterranno altre regole di selezione. In particolare, si consideri un'onda polarizzata circolarmente. Una tale onda si può sempre ottenere come sovrapposizione di due onde polarizzate linearmente, ad esempio di una con il campo elettrico lungo l'asse x e l'altra con il campo lungo l'asse z , entrambe propagantesi lungo l'asse y .

Per sgombrare il campo dai dubbi si noti subito che naturalmente la fisica non dipende dal sistema di riferimento. Le regole di selezione trovate sono basate sul fatto che l'onda fosse polarizzata linearmente lungo l'asse z (e questo per convenzione significa che il campo elettrico dell'onda oscilla lungo la direzione z), che è sì arbitraria ma è quella della componente del momento angolare L_z , al cui numero quantico m_l si riferisce una delle regole.

Le formule sono analoghe a quelle per l'onda polarizzata linearmente, sostituendo a z la somma $x + iy$. In definitiva le regole di selezione nell'approssimazione di dipolo elettrico, se l'onda incidente è polarizzata circolarmente invece che linearmente sono:

$$\begin{cases} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m = \pm 1 \end{cases}$$

La differenza con il caso di onda polarizzata linearmente è quindi che ora anche m deve differire ± 1 . Se si tiene conto anche dell'interazione spin-orbita, le regole di selezione nell'approssimazione di dipolo elettrico diventano:

$$\begin{cases} \Delta j = 0, \pm 1 \\ \Delta l = \pm 1 \\ \Delta m_j = 0, \pm 1 \end{cases}$$

²⁴Con la notazione \int_{\odot} si intende sempre un integrale esteso ad una sfera.

Se si utilizza un'approssimazione più accurata per la perturbazione, cioè si considerano i cosiddetti termini di *dipolo magnetico* e *quadrupolo elettrico*,²⁵ si ottengono altre regole di selezione. Si badi bene al fatto che questo non significa che le regole precedenti non sono valide, ma che *con un modello più accurato si vede che alcune transizioni proibite in prima approssimazione sono in realtà possibili*. Tuttavia la loro probabilità, seppure non nulla, è molto più bassa di quella delle transizioni permesse dalle regole di selezione di dipolo elettrico, che dunque in questo senso sono “più importanti”.

2.5.2 Approssimazione di *Dipolo Magnetico* e *Quadrupolo Elettrico*

Si ritorni al cosiddetto sviluppo in multipoli, cioè allo sviluppo rispetto alla variabile ky della parte spaziale dell'esponenziale che compare nell'espressione del potenziale vettore (§2.2):

$$e^{\pm(iky)} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(iky)^n}{n!} = 1 \pm iky - \frac{1}{2}k^2y^2 + \dots$$

L'approssimazione di dipolo elettrico è consistita nell'arrestare questo sviluppo all'ordine zero, sostituendo l'esponenziale con 1. Si è visto che il potenziale vettore ha la forma (2.3), si cercherà ora la forma che assume il primo termine dello sviluppo. Si faccia attenzione: si intende qui proprio il termine al primo ordine dello sviluppo e non lo sviluppo *arrestato* al primo ordine.²⁶ Tale termine sarà indicato con $W_I(t) - W_{DE}(t)$.

$$\begin{aligned} A(y, t) &= i\hat{r}_z A_0 k y e^{-i\omega t} - i\hat{r}_z A_0^* k y e^{i\omega t} = \\ &= iA_0 k [e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}] \hat{r}_z y = 2iA_0 k y \hat{r}_z \cos \omega t \end{aligned}$$

Si ricordi che A_0 è un numero immaginario puro, quindi $A_0^* = -A_0$.

Il termine cercato della perturbazione, che era $W_I(t) = -\frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A}$, è dunque:

$$[W_I(t) - W_{DE}(t)] = -2i \frac{q}{mc} A_0 k p_z y \cos \omega t$$

che ricordando la posizione fatta in precedenza $B_0 = 2ikA_0$ diventa:

$$[W_I(t) - W_{DE}(t)] = -\frac{q}{mc} B_0 k p_z y \cos \omega t$$

Il termine $p_z y$ può ora essere messo in una forma più utile:

$$\begin{aligned} p_z y &= p_z y - \frac{1}{2} z p_y + \frac{1}{2} z p_y = \frac{1}{2} z p_y + \frac{1}{2} z p_y - \frac{1}{2} z p_y + \frac{1}{2} z p_y = \\ &= \frac{1}{2} (p_z y - z p_y) + \frac{1}{2} (p_z y + z p_y) = \frac{1}{2} L_x + \frac{1}{2} (p_z y + z p_y) \end{aligned}$$

il primo termine è infatti la componente x del momento angolare. Il primo termine nello sviluppo della perturbazione è quindi:

$$[W_I(t) - W_{DE}(t)] = -\frac{q}{2mc} B_0 L_x \cos \omega t - \frac{q}{2mc} B_0 (p_z y + z p_y) \cos \omega t \quad (2.10)$$

Si ritorni ora a quando sono stati confrontati i due termini della perturbazione $W_I(t)$ e $W_{II}(t)$:

$$\begin{aligned} W_I(t) &= \frac{q}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} \\ W_{II}(t) &= \frac{q}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

si era concluso in quel caso che nell'approssimazione di dipolo elettrico il termine $W_{II}(t)$ era trascurabile rispetto al primo.

²⁵Si ricordi lo sviluppo in multipoli in §2.2.

²⁶L'ordine zero fornisce l'approssimazione di dipolo elettrico, come visto.

Ora si sta considerando invece il termine del primo ordine dello sviluppo in multipoli.²⁷ Il potenziale vettore che vi compare è pertanto dell'ordine di A_0ky , mentre l'ordine di grandezza di tutto il primo termine è pkA_0yq/mc .

Nel secondo termine compare lo spin, il cui ordine di grandezza è S e il campo magnetico, che è dell'ordine di kA_0 , dunque l'ordine di grandezza del secondo termine è SkA_0q/mc .

L'ordine di grandezza del rapporto del primo sul secondo è quindi:

$$\frac{pkA_0yq}{mc} \cdot \frac{mc}{SkA_0q} = \frac{py}{S}$$

e poiché per il principio di indeterminazione S/p è dell'ordine di grandezza del raggio atomico di Bohr a_0 , si ottiene infine che il rapporto dei due termini è y/a_0 , e pertanto i due termini sono dello stesso ordine di grandezza. Il termine $W_{II}(t)$ non può quindi essere trascurato al primo ordine.

Il primo termine della correzione (2.10) insieme al termine $W_{II}(t)$, che si è appena visto essere non trascurabile, costituiscono il cosiddetto *termine di dipolo magnetico* della perturbazione:

$$W_{DM}(t) = -\frac{q}{2mc}B_0L_x \cos \omega t - \frac{q}{mc}\vec{S} \cdot \vec{B}$$

se si prende in considerazione il fatto che il campo magnetico \vec{B} ha componente²⁸ solo lungo x e sviluppando anche l'esponenziale presente in questo termine arrestandosi però stavolta all'ordine zero (ovvero ponendo brutalmente $e^{\pm ikx} = 1$) si ha che $\vec{B}(\vec{r}, t) = B_0\hat{r}_x \cos \omega t$ e quindi mettendo banalmente in evidenza (elemento di matrice di dipolo magnetico semplificato):

$$W_{DM}(t) = -\frac{q}{2mc}B_0(L_x + 2S_x) \cos \omega t \quad (2.11)$$

L'altro termine della perturbazione (2.10):

$$W_{QE}(t) = -\frac{q}{2mc}B_0(p_z y + z p_y) \cos \omega t$$

prende invece il nome di *termine di quadrupolo elettrico*.

In questo termine, vale $\hat{p}_z \hat{y} + \hat{z} \hat{p}_y = \hat{y} \hat{p}_z + \hat{z} \hat{p}_y$, infatti \hat{y} e \hat{p}_z commutano, così come \hat{z} e \hat{p}_y .

Si è inoltre già visto trattando il termine di dipolo elettrico²⁹ che vale:

$$p_i = \frac{m}{i\hbar}[q_i, H_0]$$

con q_i variabile posizione coniugata di p_i . In particolare quindi:

$$p_y = \frac{m}{i\hbar}[y, H_0] = -i\frac{m}{\hbar}[y, H_0]$$

quindi facendo comparire i commutatori nel termine di quadrupolo elettrico:

$$\begin{aligned} yp_z + zp_y &= -i\frac{m}{\hbar}(y[z, H_0] + [y, H_0]z) = \\ &= -i\frac{m}{\hbar}[y(zH_0 - H_0z) + (yH_0 - H_0y)] = \\ &= -i\frac{m}{\hbar}[yzH_0 - yH_0z + yH_0z - H_0yz] = \\ &= -i\frac{m}{\hbar}[yzH_0 - H_0yz] \end{aligned}$$

per l'elemento di matrice si ha quindi:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_f | yp_z + zp_y | \varphi_i \rangle &= -i\frac{m}{\hbar}\langle \varphi_f | yzH_0 - H_0yz | \varphi_i \rangle = \\ &= -i\frac{m}{\hbar}\langle \varphi_f | yzH_0 | \varphi_i \rangle - \langle \varphi_f | H_0yz | \varphi_i \rangle = \\ &= -i\frac{m}{\hbar}\langle \varphi_f | yz | \varphi_i \rangle [E_i - E_f] = \\ &= -im\omega_{fi}\langle \varphi_f | yz | \varphi_i \rangle \end{aligned}$$

²⁷Si sta cioè sostituendo l'esponenziale $e^{\pm iky}$ non con 1, ma con $\pm ky$.

²⁸Sempre nelle ipotesi semplificative fatte in §2.2.

²⁹Si riveda il calcolo per passare dalla (2.4) alla (2.5).

e per la correzione di quadrupolo elettrico infine:

$$\begin{aligned}\langle \varphi_f | W_{QE}(t) | \varphi_i \rangle &= -\frac{q}{2mc} B_0 \langle \varphi_f | yp_z + p_y z | \varphi_i \rangle \cos \omega t = \\ &= -i \frac{q}{2c} \omega_{fi} B_0 \langle \varphi_f | yz | \varphi_i \rangle \cos \omega t\end{aligned}$$

per scrivere infine il termine di quadrupolo elettrico in termini del campo elettrico basta ricordare le posizioni fatte in precedenza:

$$E_0 = 2i \frac{\omega}{c} A_0 \quad B_0 = 2ik A_0$$

da cui si ricava immediatamente:

$$B_0 = \frac{ck}{\omega} E_0$$

ovvero per la forma semplificata dell'elemento di matrice di quadrupolo elettrico:

$$\langle \varphi_f | W_{QE}(t) | \varphi_i \rangle = -i \frac{qk}{2} \frac{\omega_{fi}}{\omega} E_0 \cos \omega t \langle \varphi_f | yz | \varphi_i \rangle \quad (2.12)$$

*Se si fosse presa in considerazione una polarizzazione diversa si sarebbero ottenute altre combinazioni lineari e quindi altre componenti di quello che in realtà è un tensore: il **tensore di quadrupolo elettrico**.*

Si noti che la probabilità di transizione di quadrupolo elettrico è di gran lunga inferiore alle precedenti, sia di dipolo elettrico che di dipolo magnetico. Infatti, a parte gli elementi di matrice, i fattori sono uguali tranne che in quest'ultima compare un k . Ora, $k = 2\pi/\lambda$ e λ nel visibile è circa 1000 Å. Inoltre, la probabilità è data dal quadrato di questa espressione: dunque questa risulta un milione di volte più piccola delle precedenti.

Avendo finalmente ricavato la forma degli elementi di matrice del primo termine perturbativo, occorre ora calcolare in quali casi la probabilità di transizione risulta diversa da zero. Dalla forma dell'elemento di matrice (2.11) risulta chiaramente:

$$\langle \varphi_f | W_{DM}(t) | \varphi_i \rangle \propto \langle \varphi_f | L_x + 2S_x | \varphi_i \rangle = \langle l_f, m_{l_f}, m_{s_f} | L_x + 2S_x | l_i, m_{l_i}, m_{s_i} \rangle$$

si noti che L_x e S_x commutano con L^2 e S^2 , ovvero che questi quattro operatori ammettono una base di autostati in comune. Ora, L_x e S_x non cambiano il valore di l e s , per cui dall'ortonormalità delle funzione discende che l'unico elemento di matrice non nullo si ha quando $l_f = l_i$. Scrivendo invece gli operatori l_i e s_i in termini degli operatori gradino:

$$\frac{1}{2} \langle l_f, m_{l_f}, m_{s_f} | L_+ + L_- | l_i, m_{l_i}, m_{s_i} \rangle = \langle l_f, m_{l_f}, m_{s_f} | S_+ + S_- | l_i, m_{l_i}, m_{s_i} \rangle$$

si evince che gli unici elementi di matrice diversi da zero sono quando i numeri quantici m_l e m_s variano di un'unità

Le regole di selezione di dipolo magnetico sono pertanto:

$$\begin{cases} \Delta l &= 0 \\ \Delta m_l &= \pm 1 \\ \Delta m_s &= \pm 1 \end{cases}$$

Il calcolo per il termine di quadrupolo elettrico segue la stessa strada di quello del termine di dipolo elettrico. Si possono ancora utilizzare le solite considerazioni sulla parità delle funzioni. Infatti, dalla forma dell'elemento trovata in (2.12) si vede che bisogna calcolare l'operatore yz tra due armoniche sferiche. L'operatore zy è pari (sia z che y sono infatti dispari) quindi anche le armoniche sferiche devono avere una parità in modo che il loro prodotto sia pari, e quindi tutto l'integrando sia pari a sua volta e risulti non nullo. Poiché la parità delle armoniche sferiche è regolata da l , affinché la parità delle due armoniche sferiche sia la stessa deve risultare $\Delta l = 0, \pm 2, \dots$

In particolare, il prodotto zy può essere riscritto in termini di armoniche sferiche in quanto:³⁰

$$zy = (r \cos \theta)(r \sin \theta \sin \phi) = r^2 \cos \theta \sin \theta \sin \phi \propto Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi)$$

che permette di vedere che nella parte angolare dell'elemento di matrice esistono dei termini:

$$\int_{\Omega} Y_{l_f}^{*m_f}(\theta, \phi) Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \phi) d\Omega$$

e dalle proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche si ricava che gli unici termini non zero sono quando si verifica $l_f + 2 + l_i = 0$ e $m_f \pm 1 + m_i$ è pari (regole di selezione di quadrupolo elettrico):

$$\begin{cases} \Delta l &= 0, \pm 2 \\ \Delta m_s &= 0, \pm 1, \pm 2 \end{cases}$$

Per i casi di polarizzazione circolare saranno presenti altri prodotti di due coordinate (esprimibile a loro volta tramite anche il termine $Y_2^0(\theta, \phi)$, che dà origine alla regola $\Delta m_s = 0$ di sopra). Questo risulta legato al fatto che il tensore di quadrupolo elettrico è un tensore simmetrico che contiene tutti i possibili prodotti di due delle tre coordinate x , y , e z .

Si noti che le transizioni di dipolo elettrico e di quadrupolo elettrico non sono mutuamente esclusive, mentre entrambe lo sono rispetto alle transizioni di dipolo magnetico.

2.6 Teoria fenomenologica di Einstein

Si tratterà ora la teoria fenomenologica sviluppata da Einstein per descrivere le velocità di transizione (altrove dette probabilità di transizione, o "transition rates") relative ai fenomeni di

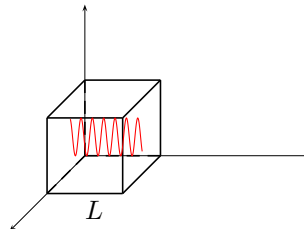
- emissione spontanea
- emissione indotta
- assorbimento indotto

che si hanno tra un sistema a due livelli e la radiazione elettromagnetica all'equilibrio termodinamico in una cavità.

Prima di introdurre la teoria fenomenologica di Einstein, bisogna però trattare un argomento ad essa propedeutico.

2.6.1 Densità di energia della radiazione in una cavità

Si supponga di avere un campo elettromagnetico libero³¹ che si propaga in una cavità cubica di spigolo L e che ha raggiunto l'equilibrio termodinamico.



³⁰Si tenga presente che

$$Y_2^{\pm 1}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

³¹Cioè in assenza di sorgenti.

Si vuole calcolare quante sono le possibili componenti monocromatiche della radiazione presenti nella cavità.

Innanzitutto si ipotizzi che il volume della cavità sia abbastanza grande da rendere questa densità indipendente dalle condizioni al contorno. Nell'ipotesi di campo elettromagnetico libero, i campi soddisfano l'equazione delle onde:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= 0 \\ \nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} &= 0\end{aligned}$$

In seguito si svilupperanno i calcoli solo per il campo elettrico.

Passando alle trasformate di Fourier, si ottengono le cosiddette equazioni di Helmholtz:

$$\nabla^2 \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega)$$

ovvero, esplicitamente (e ponendo $k \equiv \omega/c$):

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) = -k^2 \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega)$$

ω è la pulsazione dell'onda e c è la sua velocità di propagazione, quindi k è il numero d'onda. L'equazione di Helmholtz è risolvibile per separazione di variabili, ponendo quindi:

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) = \vec{\mathcal{E}}(\omega) \vec{X}(x) \vec{Y}(y) \vec{Z}(z)$$

l'equazione si disaccoppia nelle tre:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \vec{X}(x) + k_x^2 \vec{X}(x) = 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \vec{Y}(y) + k_y^2 \vec{Y}(y) = 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{Z}(z) + k_z^2 \vec{Z}(z) = 0 \end{cases}$$

con la condizione $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$ (*costanti di separazione*) e che ammette soluzioni del tipo:

$$\begin{cases} \vec{X}(x) = \vec{A}_x \sin k_x x + \vec{B}_x \cos k_x x \\ \vec{Y}(y) = \vec{A}_y \sin k_y y + \vec{B}_y \cos k_y y \\ \vec{Z}(z) = \vec{A}_z \sin k_z z + \vec{B}_z \cos k_z z \end{cases}$$

il che implica evidentemente che la trasformata dei campi deve avere la forma:

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, \omega) = \vec{\mathcal{E}}(\omega) \left[\vec{A}_x \sin k_x x + \vec{B}_x \cos k_x x \right] \left[\vec{A}_y \sin k_y y + \vec{B}_y \cos k_y y \right] \left[\vec{A}_z \sin k_z z + \vec{B}_z \cos k_z z \right]$$

Occorre ora determinare le costanti imponendo le condizioni al contorno, le condizioni imposte non saranno però sufficienti a determinare tutte le costanti. In particolare, si imporrà che le pareti siano conduttrici e quindi che i campi sulle pareti siano perpendicolari alle stesse. Questo si traduce nelle condizioni:

condiz. su \mathcal{E}_x	condiz. su \mathcal{E}_y	condiz. su \mathcal{E}_z	
$\mathcal{E}_x _{x=0} \neq 0$	$\mathcal{E}_y _{x=0} = 0$	$\mathcal{E}_z _{x=0} = 0$	condiz. sul piano yz
$\mathcal{E}_x _{y=0} = 0$	$\mathcal{E}_y _{y=0} \neq 0$	$\mathcal{E}_z _{y=0} = 0$	condiz. sul piano xz
$\mathcal{E}_x _{z=0} = 0$	$\mathcal{E}_y _{z=0} = 0$	$\mathcal{E}_z _{z=0} \neq 0$	condiz. sul piano xy

Imponendo queste condizioni si ottiene:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_x = \mathcal{E}_{0_x} \cos k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z z \\ \mathcal{E}_y = \mathcal{E}_{0_y} \sin k_x x \cdot \cos k_y y \cdot \sin k_z z \\ \mathcal{E}_z = \mathcal{E}_{0_z} \sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \cos k_z z \end{cases}$$

Con queste condizioni il campo è perpendicolare alle pareti complanari ai piani coordinati come richiesto, ma non nullo in modo da evitare la soluzione banale ovunque nulla. Occorre poi imporre l'annullamento delle soluzioni sulle altre tre superfici a distanza L dai tre piani coordinati e parallele ad essi, e quindi imporre ulteriori condizioni sulle tre funzioni:

condiz. su \mathcal{E}_x	condiz. su \mathcal{E}_y	condiz. su \mathcal{E}_z	
$\mathcal{E}_x _{x=L} \neq 0$	$\mathcal{E}_y _{x=L} = 0$	$\mathcal{E}_z _{x=L} = 0$	condiz. sul piano yz
$\mathcal{E}_x _{y=L} = 0$	$\mathcal{E}_y _{y=L} \neq 0$	$\mathcal{E}_z _{y=L} = 0$	condiz. sul piano xz
$\mathcal{E}_x _{z=L} = 0$	$\mathcal{E}_y _{z=L} = 0$	$\mathcal{E}_z _{z=L} \neq 0$	condiz. sul piano xy

che esplicitate permettono di ottenere le seguenti condizioni:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_x(L, y, z) = \mathcal{E}_{0_x} \cos k_x L \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z z \neq 0 \\ \mathcal{E}_x(x, L, z) = \mathcal{E}_{0_x} \cos k_x x \cdot \sin k_y L \cdot \sin k_z z = 0 \\ \mathcal{E}_x(x, y, L) = \mathcal{E}_{0_x} \cos k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \sin k_z L = 0 \\ \\ \mathcal{E}_y(L, y, z) = \mathcal{E}_{0_y} \sin k_x L \cdot \cos k_y y \cdot \sin k_z z = 0 \\ \mathcal{E}_y(x, L, z) = \mathcal{E}_{0_y} \sin k_x x \cdot \cos k_y L \cdot \sin k_z z \neq 0 \\ \mathcal{E}_y(x, y, L) = \mathcal{E}_{0_y} \sin k_x x \cdot \cos k_y y \cdot \sin k_z L = 0 \\ \\ \mathcal{E}_z(L, y, z) = \mathcal{E}_{0_z} \sin k_x L \cdot \sin k_y y \cdot \cos k_z z = 0 \\ \mathcal{E}_z(x, L, z) = \mathcal{E}_{0_z} \sin k_x x \cdot \sin k_y L \cdot \cos k_z z = 0 \\ \mathcal{E}_z(x, y, L) = \mathcal{E}_{0_z} \sin k_x x \cdot \sin k_y y \cdot \cos k_z L \neq 0 \end{cases}$$

Questo sistema di equazioni e disequazioni equivale ad imporre che siano nulli i seni calcolati in L :

$$\sin k_x L = 0 \quad \sin k_y L = 0 \quad \sin k_z L = 0$$

e quindi:

$$\begin{cases} k_x L = n_x \pi \Rightarrow k_x = n_x \frac{\pi}{L} \\ k_y L = n_y \pi \Rightarrow k_y = n_y \frac{\pi}{L} \\ k_z L = n_z \pi \Rightarrow k_z = n_z \frac{\pi}{L} \end{cases}$$

Ricordando che $k = \omega/c$ è il numero d'onda, da queste condizioni discende che non tutte le possibili componenti monocromatiche della radiazione possono essere presenti all'equilibrio nella cavità (si dice che ci sono solo alcune *frequenze permesse*). Per ottenere il numero di *modi* elettromagnetici, cioè il numero di frequenze permesse, si utilizzerà l'approccio geometrico già seguito in occasione del metodo di Thomas–Fermi (§1.5):

1. Le terne di valori permessi per k_x , k_y e k_z sono rappresentabili come punti di un reticolo tridimensionale di passo π/L ,
2. Se lo spigolo della scatola è molto grande rispetto alle lunghezze d'onda in gioco, si può trattare il reticolo come continuo,
3. Poiché valori di k , e quindi di ω , che differiscono per il segno “originano” la stessa onda (la frequenza negativa non ha senso), ci si può limitare all'ottante positivo,

4. Poiché si vuole ottenere la densità dei modi di oscillazione, qui interessa sapere quante sono le componenti monocromatiche con k compreso tra $|k|$ e $|k + dk|$. Si calcola quindi il volume di una corona sferica compresa nel primo ottante e di raggi $|k|$ e $|k + dk|$. Il volume di una corona sferica di raggi $|k|$ e $|k + dk|$ è $4\pi|k|2dk$, e dividendo per 8 si ottiene l'ottante: $\frac{4\pi}{8}|k|^2 dk$.
5. Per sapere quanti punti del reticolo cadono in questo volume, si divide questo volume per il cubetto che ha lo spigolo pari al passo del reticolo: $\frac{4\pi}{8}|k|^2 \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 dk$.
6. Infine, per ottenere il numero di modi, si deve moltiplicare per due, perché per ogni fissata terna di valori k_x , k_y e k_z si possono avere due diverse polarizzazioni dell'onda.³²

In definitiva il numero di modi con numero d'onda compreso fra k e $k + dk$ contenuto in una scatola di volume L^3 (si noti che in realtà si tratta di una densità rispetto al numero d'onda) è dato da:

$$2 \frac{1}{8} 4\pi k^2 \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 dk = \frac{k^2}{\pi^2} L^3 dk$$

la densità rispetto al volume di modi (ovvero il numero di modi per unità di volume) si ottiene dividendo appunto per il volume: $\frac{k^2}{\pi^2} dk$. Passando poi dal numero d'onda k alla frequenza ω (essendo $k = \omega/c$, quindi $dk = d\omega/c$):

$$\boxed{\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega}$$

Questa è la densità di modi elettromagnetici rispetto al volume ed alla frequenza in una cavità con pareti conduttrici, una volta raggiunto l'equilibrio ed in assenza di sorgenti.

Una volta ricavata la densità di modi elettromagnetici nella cavità (rispetto al volume e alla frequenza), si può ricavare un'espressione della densità di energia trasportata dalla radiazione. Le considerazioni fatte finora si basavano sulla descrizione della radiazione elettromagnetica come onda o pacchetto di onde sovrapposte.

Si passerà ora a descrivere la radiazione elettromagnetica come un fascio di particelle (fotoni). In quest'ottica, la quantità che prima rappresentava la densità di modi di oscillazione con frequenza compresa fra ω e $\omega + d\omega$ deve essere sostituita dalla quantità:

$$\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$$

che deve essere interpretata come la densità (rispetto al volume) di fotoni che hanno frequenza ω . In altre parole non c'è una radiazione con un continuo di frequenze, ma un insieme di fotoni ognuno con una frequenza ben precisa.³³ Se si considera poi che ogni fotone con frequenza ω trasporta un quanto di energia pari ad $\hbar\omega$, la densità di energia per unità di volume si ottiene moltiplicando la densità di fotoni per l'energia trasportata da un singolo fotone e per il numero di fotoni che possiede frequenza ω :

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} n(\omega) \hbar\omega = \frac{\omega^3}{\pi^2 c^3} \hbar n(\omega) \quad (2.13)$$

dove la quantità $n(\omega)$ è il numero di fotoni con frequenza compresa fra ω e $\omega + d\omega$.

Si consideri che la frequenza ω , che varia con continuità, determina l'energia dei fotoni il cui spettro di energia è dunque uno spettro continuo. Se si descrive la radiazione come un sistema statistico di particelle (i fotoni, appunto) possiamo concludere che $n(\omega)$ è il "numero di occupazione" del livello energetico individuato da $\hbar\omega$ (spettro continuo). Essendo i fotoni delle particelle senza spin, il teorema di spin-statistica dice che questo numero di occupazione (distribuzione statistica) è

³²Fissata la direzione di propagazione, ci sono due onde piane indipendenti, con il campo elettrico che oscilla lungo ognuna delle altre due direzioni perpendicolari a quella di propagazione.

³³Si noti che qui la trattazione è a cavallo tra la teoria classica e la teoria quantistica: un calcolo corretto richiederebbe di impiegare la teoria quantistica dei campi, che è molto complessa e ben al di là di questo corso. Qui invece si tratta la radiazione un po' come onda elettromagnetica, un po' come fascio di fotoni.

retto dalla distribuzione di Bose–Einstein (§5.1). Si ottiene così la seguente espressione per la densità di energia della radiazione in equilibrio nella cavità a pareti riflettenti (*radiazione di corpo nero*):

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (2.14)$$

Riassumendo: tutto ciò si può reinterpretare alla luce di quanto detto nella nota a inizio del §5.1. Infatti, occorre trovare la densità di energia rispetto al volume della radiazione nella scatola. Per fare questo si è deciso di utilizzare la meccanica statistica e di descrivere quindi la radiazione come un insieme di fotoni. I fotoni sono bosoni, dunque è la distribuzione di Bose–Einstein che descrive la distribuzione in energia dei fotoni, bisogna tuttavia tenere conto del fatto che ogni livello energetico (frequenza) ha una certa degenerazione. Più propriamente, poiché lo spettro dell'energia è un continuo, si dice che la densità dei fotoni rispetto all'energia (cioè alla frequenza) non è uniforme, ma varia con la frequenza. Dunque la distribuzione dei fotoni è data dalla distribuzione di Bose–Einstein moltiplicata per questa densità dei fotoni rispetto alla frequenza. Per ottenere questa distribuzione si è utilizzato però l'elettromagnetismo classico, parlando infatti di “densità dei modi elettromagnetici”. Infine, per ottenere la densità di energia, si è moltiplicato il tutto per l'energia di un singolo fotone.

2.6.2 Transizioni spontanee e indotte

Si ricordi ora l'espressione della probabilità di transizione in funzione della densità di energia (2.9) ottenuta studiando l'interazione tra radiazione e materia:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 c \rho(\omega_{fi}) t$$

Si noti che questa è la probabilità che avvenga una transizione in seguito all'effetto che ha la radiazione elettromagnetica³⁴ sull'atomo. Si sta dunque descrivendo una transizione *indotta* dalla radiazione.

Questa probabilità di transizione dipende dalla frequenza di Bohr ω_{fi} . Questo significa che, dati due stati, la probabilità di transizione dal primo al secondo dipende solo dall'intensità $\mathcal{I}(\omega_{fi})$, ovvero dalla densità di energia $\rho(\omega_{fi})$, relativa alla porzione di radiazione incidente che ha frequenza pari alla frequenza di Bohr associata a quella coppia di stati. A sua volta la frequenza di Bohr dipende dalla differenza in energia dei due stati.

Si vuole ora, derivando rispetto al tempo t la probabilità di transizione appena ottenuta, passare alla probabilità di transizione per unità di tempo, che sarà denotata impropriamente “velocità di transizione”:

$$\mathcal{V}_{i \rightarrow f}(t) \equiv \frac{d\mathcal{P}_{i \rightarrow f}(t)}{dt} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 c \rho(\omega_{fi})$$

e dove per la densità di energia si può utilizzare l'espressione della densità di energia della radiazione di corpo nero (2.14) trovata precedentemente.

Si noti che la velocità di transizione ha la forma di un coefficiente costante che dipende solo dalla coppia di stati iniziale e finale, moltiplicato per la densità di energia:

$$\mathcal{V}_{i \rightarrow f}(t) = B_{fi} \rho(\omega_{fi})$$

Questo coefficiente prende il nome di *Coefficiente di transizione indotta* ed ha pertanto la forma:

$$B_{fi} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha c |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 \quad (2.15)$$

ricordando la (2.13) si può esprimere la velocità di transizione in funzione della distribuzione dei fotoni rispetto alla frequenza (distribuzione di Bose-Einstein):

$$\mathcal{V}_{i \rightarrow f}(t) = \frac{4\omega_{fi}}{3c^2} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 n(\omega_{fi})$$

³⁴Vista come perturbazione.

Come già evidenziato, una trattazione rigorosa dell'argomento richiederebbe l'applicazione della teoria quantistica dei campi, i cui risultati sono tuttavia gli stessi di quelli ottenuti qui.

Emissione Spontanea

La trattazione che utilizza la teoria quantistica dei campi è tuttavia indispensabile per descrivere un fenomeno di cui fin qui non si è tenuto conto: l'emissione spontanea. Infatti fin qui i campi sono stati trattati classicamente e questo impedisce di descrivere una transizione tra uno stato in cui il campo è assente e uno stato in cui è presente. La teoria quantistica prevede che lo stato del sistema totale fatto di un elettrone eccitato e dei campi in uno stato di vuoto (cioè campi assenti) sia degenere (in energia) con uno stato in cui l'elettrone è diseccitato e i campi sono non nulli. In altre parole un atomo eccitato può emettere spontaneamente della radiazione elettromagnetica, diseccitandosi.

Comunque, pur dovendo rimandare ad uno studio dettagliato della teoria quantistica dei campi, se ne può qui anticipare il risultato, che è il seguente: la velocità di transizione per il processo di emissione spontanea ha la stessa forma di quella trovata in precedenza con la teoria perturbativa semiclassica per il processo indotto, salvo per il numero di fotoni $n(\omega)$, che in questo caso deve essere posto uguale a 1:

$$\mathcal{V}_{i \rightarrow f}^{\text{spont.}}(t) = \frac{4\omega_{fi}}{3c^2} \alpha |\langle \varphi_i | \vec{r} | \varphi_f \rangle|^2 n(\omega_{fi})$$

che descrive il numero di emissioni spontanee che avvengono nell'unità di tempo.³⁵

Si vedrà che la teoria fenomenologica di Einstein che ci si appresta a esporre porterà allo stesso risultato.

La profonda differenza tra il processo spontaneo e quello indotto è che nel processo indotto la frequenza, il vettore d'onda e la polarizzazione della radiazione emessa sono le stesse di quella incidente, mentre nel processo spontaneo questi parametri dell'onda emessa non sono assegnati.

Nelle applicazioni è preferibile poter determinare i parametri dell'onda emessa e dunque è preferibile l'emissione indotta. Ma a temperatura ambiente il processo dominante è quello spontaneo, cioè a temperatura ambiente $n(\omega)$ è molto minore di 1.

2.6.3 Il Modello di Einstein

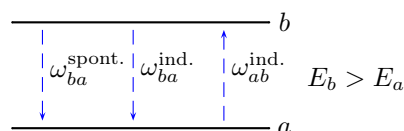
Einstein riscrive in maniera semplificata e qualitativa i risultati fin qui ottenuti ed in più riesce a tenere conto del processo di emissione spontanea.

Sulla base di quanto appena visto sulle velocità di transizione, Einstein formulò un modello che descrive i meccanismi con cui avvengono le transizioni tra gli stati stazionari di un atomo, considerando queste transizioni come il processo elementare alla base dell'interazione tra radiazione e materia. In particolare, considerò transizioni solamente tra una coppia di stati, usando un modello in cui il sistema degli oggetti che fanno queste transizioni è in equilibrio termodinamico con la radiazione presente in una cavità.

D'altra parte la radiazione in equilibrio termodinamico in una cavità è la radiazione di corpo nero, la cui distribuzione spettrale è stata calcolata proprio all'inizio di questo paragrafo con argomenti di meccanica statistica.

Dunque dalla conoscenza della distribuzione spettrale della radiazione di corpo nero si possono ricavare delle informazioni riguardo ai processi elementari che avvengono tra i livelli. In particolare si riesce a dire qualcosa sul processo di emissione spontanea, che la teoria delle perturbazioni non è in grado di descrivere.

Si supponga che all'interno della cavità ci siano tanti "oggetti" (gli atomi) che posseggono due stati stazionari.



³⁵Si ricordi che in realtà si tratta di una probabilità di emissione per unità di tempo.

Si vogliono ora avere delle previsioni sui meccanismi con i quali questi atomi passano dallo stato a allo stato b e viceversa, quando si trovino in equilibrio termodinamico con una radiazione che abbia frequenza pari alla frequenza di Bohr ω_{ba} caratteristica dei due livelli.

Si sta facendo qui implicitamente l'ipotesi che ogni radiazione di una certa frequenza interagisce solo con i sistemi che hanno una pari frequenza di Bohr caratteristica dei due livelli. In altre parole si fa un'ipotesi di bilancio dettagliato, frequenza per frequenza.³⁶

Nota sullo spettro di corpo nero. Nella realtà è impossibile realizzare un oggetto che emetta o assorba lo spettro di corpo nero, che dunque è solo un modello: se si considera un metallo, questo spettro andrà bene nella regione del visibile, ma non molto al di fuori di questa. Anche la cavità con un buco è un modo di rappresentare il corpo nero che ha problemi per lunghezze d'onda molto grandi. Si pensi ad una lunghezza d'onda pari a tutta la cavità, come si comporta all'equilibrio?

Si vuole quindi trovare un'espressione per il numero di atomi che nell'unità di tempo passa dallo stato a allo stato b (assorbimento), un'espressione per il numero di atomi che nell'unità di tempo passano dallo stato b allo stato a (emissione), per poi imporre che queste due espressioni siano uguali all'equilibrio.

Sviluppando la teoria perturbativa (§2.4), si è trovata un'espressione della velocità di transizione in funzione della densità di energia della radiazione, e questa aveva la forma di un coefficiente costante moltiplicato per la densità di energia della singola componente monocromatica.

Tenendo presente questi risultati, si scriverà dunque le velocità di transizione come un coefficiente (per ora incognito) moltiplicato per la densità di energia.

La velocità di transizione indotta da a a b (assorbimento) ha la forma:

$$\mathcal{V}_{a \rightarrow b}^{\text{ind.}} = B_{ab} \rho(\omega_{ba}) \quad \omega_{ba} = \frac{E_b - E_a}{\hbar}$$

A partire da questa si può scrivere il numero di atomi che passano dallo stato a allo stato b nell'unità di tempo (variazione del numero di atomi in a). Questo è dato da questa velocità di transizione moltiplicata per il numero di atomi che si trovano nello stato a . Infatti queste sono probabilità di transizione per unità di tempo e la probabilità che si verifichi un evento oppure un altro (che un atomo oppure un altro passino da a a b) è la somma delle probabilità dei singoli eventi. Si ha dunque:

$$\dot{N}_a = \mathcal{V}_{a \rightarrow b}^{\text{ind.}} N_a = B_{ab} \rho(\omega_{ba}) N_a$$

In maniera analoga si arriva ad una espressione del numero di atomi che passano dallo stato b allo stato a (emissione), per poi imporre che all'equilibrio queste due quantità siano uguali.

Gli atomi che passano dallo stato b allo stato a possono farlo per transizione indotta o spontanea.

Per la velocità di transizione indotta da b ad a , analogamente a quanto visto prima, si pone:

$$\mathcal{V}_{b \rightarrow a}^{\text{ind.}} = B_{ba} \rho(\omega_{ab})$$

Associata all'emissione spontanea c'è una velocità di transizione spontanea da b ad a (emissione), la quale non dipende dalla densità di energia (infatti ci può essere emissione spontanea, ad esempio, anche in assenza di radiazione esterna, cioè quando la densità di energia è nulla):

$$\mathcal{V}_{b \rightarrow a}^{\text{spont.}} = A_{ba}$$

Dunque il numero di atomi che passano dallo stato b allo stato a è dato da:

$$N_{ba} = [B_{ba} \rho(\omega_{ba}) + A_{ba}] N_b$$

³⁶Si noti che questa ipotesi è coerente con quanto trovato nello studio della seconda parte della teoria perturbativa in §2.4, dove si considerava il caso di radiazione non monocromatica. Infatti in quel caso si era fatta l'ipotesi di radiazione incoerente, si è quindi prima considerata la probabilità di transizione dovuta alla singola componente monocromatica, e poi si è integrato sulle frequenze questo risultato. In questa integrazione si è approssimato il termine risonante con una delta di Dirac. Ed in effetti, questo consiste proprio nel dire che ad una certa transizione, caratterizzata da una certa frequenza di Bohr, contribuisce (quasi) solo la componente monocromatica con pari frequenza.

Si può ora calcolare il coefficiente di transizione spontanea. Per calcolarlo, in quanto segue, partendo dalla condizione che esprime l'equilibrio si otterrà la relazione tra la densità di energia e il rapporto tra i coefficienti di Einstein. Imponendo che questa espressione della densità di energia sia uguale alla densità di energia della radiazione di corpo nero trovata prima si riesce a ricavare il rapporto tra i coefficienti spontaneo e indotto. Poiché il coefficiente di transizione indotta è noto (cfr. equazione (2.15)), si ottiene il coefficiente di transizione spontanea.

Dunque, all'equilibrio il numero di atomi che passano da a a b deve essere uguale al numero di atomi che passano da b ad a :

$$B_{ab}\varrho(\omega_{ba})N_a = [B_{ba}\varrho(\omega_{ab}) + A_{ba}]N_b$$

A questo punto tramite la meccanica statistica si esprime N_a ed N_b , cioè i numeri di popolazione dei livelli a o b rispettivamente, in funzione della temperatura assoluta e delle energie dei livelli. Poiché si descrivono gli atomi come oggetti classici, la loro distribuzione statistica all'equilibrio, cioè il numero di atomi che all'equilibrio si trovano nello stato energetico a o b sarà dato dalla distribuzione di Maxwell– Boltzmann (§5.1):

$$N_a \propto e^{-E_a/KT} \quad N_b \propto e^{-E_b/kT}$$

dove E_a e E_b sono le energie degli stati a e b , k è la costante di Boltzmann e T è la temperatura assoluta. Dunque il loro rapporto è:

$$\frac{N_a}{N_b} = e^{-(E_a-E_b)/kT} = e^{(E_b-E_a)/kT} = e^{\hbar\omega_{ba}/kT}$$

L'equazione che descrive l'equilibrio diventa quindi:

$$\begin{aligned} B_{ab}\varrho(\omega_{ba})\frac{N_a}{N_b} &= [B_{ba}\varrho(\omega_{ab}) + A_{ba}] \rightarrow \\ B_{ab}\varrho(\omega_{ba})e^{\hbar\omega_{ba}/kT} &= B_{ba}\varrho(\omega_{ab}) + A_{ba} \rightarrow \\ [B_{ab}e^{\hbar\omega_{ab}/kT} - B_{ba}] \varrho(\omega_{ab}) &= A_{ba} \rightarrow \\ \varrho(\omega_{ab}) &= \frac{A_{ba}}{B_{ab}e^{\hbar\omega_{ab}/kT} - B_{ba}} \end{aligned}$$

Si noti che è plausibile che i due coefficienti B_{ab} e B_{ba} siano uguali: infatti la teoria perturbativa semiclassica sviluppata in precedenza è invariante per scambio dei due livelli. Alla base di tutto ciò c'è in effetti la simmetria per *time reversal* della Hamiltoniana di partenza H_0 e quindi l'invarianza per inversione temporale dell'evoluzione del sistema.

Dividendo tutto per $B_{ab} = B_{ba}$ si ottiene la *densità di energia della radiazione in funzione dei coefficienti di Einstein*:

$$\varrho(\omega_{ab}) = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{ab}/kT} - 1}$$

D'altra parte, il sistema in studio è formato da atomi in equilibrio con una radiazione elettromagnetica in una cavità, e questa distribuzione spettrale (di corpo nero) è già stata ricavata in (2.14):³⁷

$$\varrho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}$$

Dunque, si può scrivere un'equazione imponendo l'uguaglianza tra le due diverse espressioni trovate per la densità di energia della radiazione:

$$\frac{\hbar\omega_{ab}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{ab}/kT} - 1} = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{ab}/KT} - 1}$$

³⁷Si ricordi che questa densità è stata ricavata moltiplicando la densità di fotoni rispetto all'energia (ricavata come densità di modi di oscillazione, quindi in un quadro di elettromagnetismo classico) per il numero di occupazione di fotoni per ogni frequenza (e quindi per ogni livello energetico), ricavato dalla distribuzione di Bose–Einstein. Moltiplicando tutto per $\hbar\omega$ (energia di un fotone) si ottiene la densità di energia.

da cui uguagliando i coefficienti:

$$\frac{\hbar\omega_{ab}^3}{\pi^2 c^3} = \frac{A_{ba}}{B_{ba}} \Rightarrow A_{ba} = B_{ba} \frac{\hbar\omega_{ab}^3}{\pi^2 c^3}$$

Ma il coefficiente di transizione indotta è noto dalla (2.15):

$$B_{ba} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha c |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2$$

quindi dal rapporto tra i due coefficienti si ricava facilmente il coefficiente A_{ba} della velocità di emissione spontanea:

$$A_{ba} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} \alpha c |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2 \frac{\hbar\omega_{ab}^3}{\pi^2 c^3} = \frac{4\omega_{ab}^3}{3c^2} \alpha |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2$$

Si noti che le dimensioni dei due coefficienti A_{ba} e B_{ba} sono diverse, in quanto A_{ba} è una velocità di transizione, mentre B_{ba} deve essere moltiplicato per la densità di energia per avere una velocità di transizione.

Si noti inoltre che si è verificata la previsione iniziale che la velocità di transizione spontanea (cioè proprio A_{ba}) è uguale alla velocità di transizione indotta dove sia posto uguale a 1 il numero di fotoni $n(\omega)$ (fotoni con frequenza ω).

Al fine di paragonare la velocità di transizione spontanea con quella indotta, si calcola il rapporto:

$$\frac{A_{ba}}{B_{ba}} = \frac{\frac{4\omega_{ab}^3}{3c^2} \alpha |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2}{\frac{4\omega_{ab}^3}{3c^2} \alpha |\langle \varphi_a | \vec{r} | \varphi_b \rangle|^2 n(\omega_{ab})} = \frac{1}{n(\omega_{ab})}$$

utilizzando poi il fatto che la distribuzione statistica dei fotoni è, come detto in precedenza, la distribuzione di Bose-Einstein, si ha:

$$\frac{A_{ba}}{B_{ba}} = e^{\hbar\omega_{ba}/kT} - 1$$

dunque la predominanza della transizione spontanea o di quella indotta dipende dalla temperatura e dalla frequenza di Bohr della transizione in questione.

A titolo di esempio, si vedrà qual è la frequenza per cui il rapporto vale 1 a temperatura ambiente ($T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$), e cioè quando i due processi avvengono con eguale velocità (probabilità per unità di tempo):

$$e^{\hbar\omega_{ba}/kT} - 1 = 1 \rightarrow e^{\hbar\omega_{ba}/kT} = 2 \rightarrow \frac{\hbar\omega_{ba}}{KT} = \ln 2 \rightarrow \omega_{ba} = \ln 2 \frac{kT}{\hbar}$$

ed inserendo i numeri:

$$\omega_{ba} = 0.69315 \cdot \frac{1.38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 300 \text{ }^\circ\text{K}}{1.05459 \times 10^{-34} \text{ Js}} = 2.72240 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

che corrisponde ad una frequenza $\nu = 4.33283 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ e ad una lunghezza d'onda $\lambda = c/\nu = 6.91909 \times 10^{-05} \text{ m}$, ovvero al lontano infrarosso. Questo significa che per la luce visibile, che ha frequenza più alta, l'esponentiale è più grande e dunque il processo spontaneo è dominante rispetto a quello indotto. In generale, tanto più è alta la frequenza tanto più è dominante il processo spontaneo: per questo motivo, il primo dispositivo che produceva luce coerente (M.A.S.E.R.), cioè emessa per emissione indotta, non emetteva nel visibile ma nelle microonde, che hanno frequenza molto minore.

2.7 II L.A.S.E.R.

L.A.S.E.R. è in realtà un acronimo che significa *Light Amplifier of Stimulated Electromagnetic Radiation*: si tratta quindi di studiare il fenomeno della radiazione elettromagnetica che attraversa la materia. Lo scopo ultimo è di mostrare una situazione in cui la radiazione emergente risulta amplificata rispetto a quella entrante.

Si adotterà al principio il seguente modello: la radiazione attraversa una cavità in cui è presente un gas di atomi che saranno schematizzati come insieme di sistemi a due livelli energetici (due stati stazionari) denotati 1 il più basso e 2 il più alto in energia.³⁸ In altre parole si suppone che la radiazione interagisca solo con due dei livelli energetici di ogni atomo.

Per descrivere questo sistema si userà il modello di Einstein appena trattato. Si dovrà però prima applicare il modello di Einstein al caso non stazionario per ricavare l'evoluzione temporale della popolazione dei livelli. Tuttavia questa è l'unica fase in cui si studia l'evoluzione fuori dall'equilibrio e in effetti l'esito sarà "solo" scoprire che l'evoluzione tende esponenzialmente ad un'andamento stazionario (saturazione). Si ricaverà quindi l'importante valore della popolazione all'equilibrio del livello eccitato.

A questo punto si farà un'importante osservazione sul significato di *bilancio energetico della condizione di equilibrio*.

In questo modo si può impostare un'equazione che in principio è sull'evoluzione temporale della densità di energia, ma che si trasforma facilmente in un'equazione differenziale per la variazione dell'intensità della radiazione in funzione dello spostamento nella cavità. In questo modo si può studiare l'amplificazione o l'attenuazione della radiazione durante la propagazione nella cavità stessa.

Si vedrà che se si suppone che la radiazione interagisca solo con due livelli, in nessun caso la radiazione viene amplificata, cosa che sarà invece possibile facendo interagire con la radiazione tre livelli energetici, anziché due.

In un secondo tempo, tutte queste ipotesi saranno rimosse.

2.7.1 Popolazione dei livelli

Si supponga quindi che il numero totale di atomi sia N e che ci siano N_1 atomi nel livello 1 e N_2 nel livello 2, quest'ultimo supposto di energia superiore al livello 1. Si indichi con ϱ la *densità di energia del campo elettromagnetico*: si ricordi che vale la $c\varrho = n\mathcal{I}$ con c velocità della luce, n indice di rifrazione del mezzo e \mathcal{I} l'intensità dell'onda. Inoltre, quando si parlerà di equilibrio si intenderà che tra la radiazione e il gas di atomi si è raggiunto un equilibrio termodinamico (cioè energetico).

Quello che si vuole ricavare qui è l'andamento nel tempo del numero di atomi nel livello eccitato. Dal modello di Einstein si ha:³⁹

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -A_{21}N_2(t) - B_{21}\varrho(\omega_{12})N_2(t) + B_{21}\varrho(\omega_{21})N_1(t)$$

per semplificare l'equazione si noti che:

$$B_{21} = B_{12} = B \quad \varrho(\omega_{12}) = \varrho(\omega_{21}) = \varrho$$

quindi:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = [N_1(t) - N_2(t)] B\varrho - AN_2(t)$$

siccome i livelli sono solo due, $N_1(t) + N_2(t) = N$ è una costante. Sostituendo si ottiene quindi l'equazione differenziale:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = [N - N_2(t) - N_2(t)] B\varrho - AN_2(t) = -(A + 2B\varrho)N_2(t) + B\varrho N$$

che è un'equazione differenziale del primo ordine non omogenea. La soluzione (a meno di una costante moltiplicativa) dell'omogenea associata è:

$$N_2(t) = Ce^{-(A+2B\varrho)t}$$

³⁸Si può pensare come caso concreto che il primo sia lo stato fondamentale e il secondo sia il primo stato eccitato degli atomi del gas.

³⁹Si noti che questo è un bilancio della popolazione in 2. Infatti c'è il numero di atomi uscenti da 2, col segno "−" (che vanno in 1), e il numero di quelli entranti (provenienti da 1), col segno "+".

a cui deve essere sommata una soluzione particolare dell'inomogenea. Per semplificare il compito si può cercare una soluzione dell'inomogenea che sia costante. Supponendo dunque che la soluzione sia una costante, l'equazione diventa:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = 0 = -(A + 2B\rho)N_2(t) + NB\rho$$

che effettivamente ammette la soluzione costante:

$$N_2(t) = \frac{NB\rho}{A + 2B\rho}$$

che sommata a quella trovata per l'omogenea associata fornisce la soluzione generale dell'inomogenea:

$$N_2(t) = Ce^{-(A+2B\rho)t} + \frac{NB\rho}{A + 2B\rho}$$

Per determinare la costante C si impone come condizione iniziale che all'istante iniziale gli atomi stiano tutti nello stato 1 (stato fondamentale) ovvero $N_2(0) = 0$ e poiché per $t = 0$ l'esponenziale vale 1, deve risultare:

$$C + \frac{NB\rho}{A + 2B\rho} = 0$$

che permette di ricavare:

$$N_2(t) = -\frac{NB\rho}{A + 2B\rho}e^{-(A+2B\rho)t} + \frac{NB\rho}{A + 2B\rho}$$

ovvero (*popolazione del livello eccitato*):

$$N_2(t) = \frac{NB\rho}{A + 2B\rho} \left[1 - e^{-(A+2B\rho)t} \right]$$

È interessante studiare il comportamento di questa funzione agli estremi.

Tempi Brevi: $t \ll 1/(A + 2B\rho) \Rightarrow (A + 2B\rho)t \ll 1$.

In questo caso, l'esponenziale può essere sviluppato in serie, infatti in tali ipotesi si è in un intorno dell'origine (l'argomento è piccolo), e si può approssimarlo al primo ordine:⁴⁰

$$N_2(t) \approx \frac{NB\rho}{A + 2B\rho} [1 - 1 + (A + 2B\rho)t] = NB\rho t$$

quello che ha più interesse fisico è naturalmente la frazione di atomi eccitati rispetto al numero totale, ossia la popolazione relativa che è espressa da:

$$\frac{N_2(t)}{N} \approx B\rho t$$

si noti che questa quantità *dipende linearmente dal tempo*.

Tempi Lunghi: $t \rightarrow \infty$.

In questo caso l'esponenziale, il cui argomento è negativo, va a zero e dunque $N_2(t)$ tende ad un valore costante:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{N_2(t)}{N} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{B\rho}{A + 2B\rho} \left[1 - e^{-(A+2B\rho)t} \right] = \frac{B\rho}{A + 2B\rho} \quad (2.16)$$

Il fatto che questa frazione tenda ad un valore costante è detto *fenomeno della saturazione*. Il valore asintotico a cui tende la frazione, una volta raggiunto l'equilibrio (*valore di saturazione*) dipende dall'intensità della radiazione.

Si può ottenere il valore di saturazione della frazione della popolazione anche per altra via, cioè partendo dal fatto che all'equilibrio il numero di atomi nel livello 2 è costante. Utilizzando l'equazione

⁴⁰Si faccia attenzione: non è possibile arrestare lo sviluppo all'ordine zero, perché in tal caso la funzione diverrebbe nulla.

differenziale trovata all'inizio, e supponendo di trovarsi all'equilibrio ovvero che la popolazione del livello non vari, si trova:⁴¹

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = 0 = -(A + 2B\rho)N_2(t) + NB\rho \Rightarrow \frac{N_2(t)}{N} = \frac{B\rho}{A + 2B\rho}$$

L'intensità della radiazione elettromagnetica è direttamente proporzionale alla densità di energia trasportata:

$$\mathcal{I} = \rho \frac{c}{n}$$

Si vuole ora studiare il comportamento della popolazione all'equilibrio nei due casi estremi di alta e bassa intensità.

Bassa Intensità: $A \gg 2B\rho$.

Si può trascurare in questo caso il termine $2B\rho$ al denominatore. Questo è vero, per esempio, per la radiazione di corpo nero anche se per il momento si è nell'ipotesi di radiazione monocromatica. In tal caso si ha:

$$\frac{N_2(t)}{N} \approx \frac{B\rho}{A}$$

all'equilibrio, quindi, la frazione di atomi eccitati diventa proporzionale all'intensità della radiazione.

Alta Intensità: $A \ll 2B\rho$.

In questo caso, trascurando banalmente il termine A al denominatore, si ottiene:

$$\frac{N_2(t)}{N} \approx \frac{1}{2}$$

ovvero all'equilibrio, per radiazioni molto intense, gli atomi si distribuiscono metà nel livello fondamentale e metà nel livello eccitato.

Si tenga a mente che la saturazione, cioè una condizione di equilibrio, si ottiene comunque a patto di aspettare un tempo sufficiente. L'intensità della radiazione determina il valore di equilibrio della frazione di atomi eccitati. Al posto dell'intensità si può considerare il numero di fotoni per modo, o la densità di energia, in quanto sono tre grandezze legate tra loro.

Si è quindi visto che la popolazione relativa all'equilibrio (in saturazione) è data dalla (2.16):

$$\frac{N_2}{N} = \frac{B\rho}{A + 2B\rho}$$

Questa equazione può essere riscritta come:

$$\begin{aligned} N_2(A + 2B\rho) &= NB\rho \rightarrow \\ N_2A + 2N_2B\rho &= (N_1 + N_2)B\rho \rightarrow \\ N_2A &= -2N_2B\rho + N_1B\rho + N_2B\rho \rightarrow \\ N_2A &= (N_1 - N_2)B\rho \end{aligned}$$

Esprimere la condizione di saturazione in questa forma è molto interessante in quanto i due membri di quest'uguaglianza hanno una importante interpretazione fisica.

Il *primo termine*, N_2A , è il numero di transizioni dal livello 2 al livello 1 per unità di tempo (emissione spontanea). A questa quantità si può dare il significato di numero di eventi che tolgono un fotone dal fascio di radiazione incidente (dunque se si moltiplicassero ambo i membri dell'equazione per $\hbar\omega$, che è l'energia trasportata da un fotone si potrebbe parlare di energia sottratta al fascio per unità di tempo). Infatti, un'emissione spontanea vuol dire che un atomo ha assorbito un fotone, portandosi dal livello fondamentale al livello eccitato, per poi dar luogo all'emissione spontanea. Ma l'emissione spontanea avviene in una direzione qualunque, e dunque c'è una probabilità bassissima che il fotone sia riemesso spontaneamente nella direzione del fascio incidente. Si può quindi concludere che il numero di emissioni spontanee rappresenta anche il numero di fotoni persi dal fascio.

⁴¹Si noti che questa è la soluzione particolare dell'inomogenea associata già trovata sopra, nell'ipotesi che la soluzione sia una costante.

Il *secondo termine*, $(N_1 - N_2)B\rho$, ha il significato di energia persa dal fascio a causa dei processi indotti, in quanto è la differenza tra il numero di assorbimenti indotti meno il numero di emissioni indotte (che avvengono nella stessa direzione del fascio incidente, e dunque sono "recuperate"). Il numero di emissioni indotte non è uguale al numero di assorbimenti indotti, perché il numero di atomi presenti nei due livelli è diverso. Dunque la condizione di saturazione, cioè la condizione di equilibrio, si può interpretare come la condizione in cui l'energia persa per i processi spontanei uguaglia l'energia persa per i processi indotti. In altre parole, all'equilibrio, i processi indotti restituiscono al fascio meno energia di quanta ne prelevano dal fascio, e questo "surplus" è smaltito dall'emissione spontanea, che anche se lo riemette l'allontana dal fascio.

Dunque all'equilibrio l'atomo non accumula più energia, ma semplicemente la sposta andando in pari col bilancio.

Se si spegne il fascio, i processi indotti vengono meno e dunque l'equazione differenziale diventa:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -AN_2(t) \rightarrow N_2(t) = N_2(0)e^{-At}$$

questo andamento mostra come dopo aver spento il fascio incidente, c'è un effettivamente processo di decadimento spontaneo con emissione di fotoni (*fluorescenza*). Il tempo di decadimento è legato al coefficiente di emissione spontanea A e dunque misurare questo tempo è un metodo sperimentale per valutare tale coefficiente.

2.7.2 Attenuazione e amplificazione della radiazione

Si studierà ora come cambia l'intensità della radiazione mentre si propaga nella cavità, abbandonando cioè l'ipotesi che la cavità sia di dimensioni trascurabili, e quindi che l'intensità della radiazione sia la stessa in tutta la cavità. Si tralascia anche l'ipotesi di radiazione monocromatica con frequenza pari alla frequenza di Bohr della transizione e si considererà invece una certa distribuzione in frequenza della radiazione incidente.

Per rappresentare la distribuzione in frequenza della radiazione si utilizza una funzione $F(\omega)$, tale che $F(\omega)d\omega$ sia la frazione di radiazione con frequenza compresa tra ω e $\omega + d\omega$. Questa funzione deve essere normalizzata. Infatti questa è una distribuzione e si vuole che integrando su tutte le frequenze si ottenga l'intensità totale della radiazione. La condizione di normalizzazione è dunque evidentemente:

$$\int_0^{\infty} F(\omega)d\omega = 1$$

Tramite la funzione di distribuzione in frequenza della radiazione si può poi esprimere la distribuzione dell'intensità della radiazione, che dipende infatti dalla frequenza:

$$\mathcal{I}d\omega = \mathcal{I}_0F(\omega)d\omega$$

dove la costante \mathcal{I}_0 rappresenta l'intensità totale della radiazione.⁴²

In accordo con quanto studiato a proposito della perturbazione armonica di un sistema, i fenomeni di emissione ed assorbimento indotti saranno massimi quando il massimo di questa distribuzione coincide con la frequenza di Bohr della transizione.

Si cercherà ora di esprimere la variazione dell'intensità di una certa componente monocromatica della radiazione quando attraversa un tratto dz della cavità. Si supponga che la radiazione si propaghi nella cavità lungo l'asse z e si indichi con a l'area della sezione della cavità perpendicolare alla direzione di propagazione.

L'intensità della componente monocromatica della radiazione che entra è $\mathcal{I}(\omega)d\omega$ mentre quella uscente dal tratto di spessore dz è:

$$\left[\mathcal{I}(\omega, \vec{r}) + \frac{\partial \mathcal{I}(\omega, \vec{r})}{\partial z} dz \right] d\omega$$

⁴²L'intensità della radiazione è stata definita come l'energia trasportata dalla radiazione nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie.

Si valuterà ora la variazione dell'energia della componente monocromatica rispetto a t e z in condizioni di saturazione (stazionarie).

Da un punto di vista classico, questa quantità è per definizione data da:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} a dz d\omega$$

infatti $\varrho(\omega)d\omega$ è la densità di energia (energia per unità di volume) relativa alla singola componente monocromatica. Moltiplicando questa quantità per $a dz$ si ottiene l'energia trasportata dalla componente monocromatica della radiazione e contenuta nella fetta di cavità di spessore dz e perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda. Essendo l'energia contenuta nella fetta, questa quantità rappresenta anche la variazione di energia trasportata dalla componente dell'onda, tra la posizione della prima faccia e la posizione della seconda faccia della fetta. In altre parole $\varrho d\omega dz$ rappresenta la variazione di energia della componente dell'onda rispetto alla variabile spaziale z (propagazione). Derivando poi rispetto al tempo si ottiene la variazione desiderata (cioè rispetto a t e z).

Questa stessa quantità può essere ricavata anche basandosi sulla condizione di equilibrio e su una descrizione della radiazione come fascio di fotoni. In questo caso, si utilizza la relazione che esiste all'equilibrio tra le popolazioni dei due livelli:

$$N_2 A \hbar \omega = (N_1 - N_2) B \varrho \hbar \omega$$

come osservato in precedenza, entrambe queste quantità rappresentano la variazione di energia del fascio incidente. In particolare si tratta di energia persa dal fascio. Infatti, guardando per esempio il secondo membro (processi indotti), si ha il numero di assorbimenti indotti $N_1 B \varrho$, che moltiplicato per $\hbar \omega$ dà l'energia persa dal fascio, mentre $N_2 B \varrho \hbar \omega$ è l'energia reimpressa nel fascio dalle emissioni indotte.

Queste quantità rappresentano la variazione di energia di tutto il fascio, quando abbia attraversato tutta la cavità. Per conoscere la variazione di energia di una sola componente monocromatica (radiazione con frequenza compresa tra ω e $\omega + d\omega$) si deve moltiplicare per $F(\omega)d\omega$, quantità questa che esprime la frazione di radiazione in questione. Inoltre, i valori N_1 e N_2 esprimono il numero di atomi di tutta la cavità che si trovano nel livello 1 e 2 rispettivamente, mentre la quantità ricercata riguarda solo la parte di cavità di volume $a dz$, e dunque, supponendo che la densità del gas sia uniforme, bisogna moltiplicare per adz/V , dove V è il volume di tutta la cavità.

Dunque, si può impostare un'equazione uguagliando l'espressione della variazione di energia basata sulla definizione data più sopra, con il secondo membro dell'ultima equazione scritta:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} a dz d\omega = -(N_1 - N_2) B \varrho \hbar \omega F(\omega) d\omega \frac{a dz}{V}$$

Si noti che al secondo membro si è messo un segno negativo alla variazione di energia presa dalla condizione di equilibrio, perché si è visto che si trattava di energia persa, e dunque di una variazione negativa.

Dividendo ambo i membri per $adz d\omega$ si ottiene un'equazione differenziale per la densità di energia in funzione del tempo:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = (N_2 - N_1) \hbar \omega F(\omega) \frac{B \varrho}{V}$$

si può quindi passare dalla variazione della densità di energia rispetto al tempo alla variazione dell'intensità rispetto a z . Si può infatti scrivere la relazione:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{dE}{dx dy dz dt} = \frac{dE}{dx dy dz} = \frac{d\mathcal{I}}{dz}$$

Questa uguaglianza si ottiene semplicemente pensando alle definizioni di densità di energia e di intensità: ϱ è l'energia contenuta nel volume unitario e \mathcal{I} è l'energia che passa nel tempo unitario per la superficie unitaria perpendicolare alla direzione di propagazione, che si è supposta essere z . Dunque:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial z}$$

Si noti che questa relazione è valida solo in condizioni stazionarie, è infatti basata sull'espressione dell'energia sottratta al fascio che vale appunto in condizioni stazionarie.

Ricordando infine che la relazione tra la densità di energia e l'intensità dell'onda è $\rho = \mathcal{I}n/c$, sostituendo questi risultati nell'equazione per la densità di energia ottenuta sopra si ottiene:

$$\frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = (N_2 - N_1)F(\omega) \frac{B\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I}(z) \quad (2.17)$$

si è ottenuta dunque un'equazione differenziale la cui soluzione è la funzione che esprime come varia l'intensità della radiazione man mano che si propaga nella cavità, interagendo col gas. Quest'equazione è valida solo in condizioni di saturazione, in quanto è basata su una condizione di equilibrio e dunque le quantità N_1 e N_2 che vi compaiono sono i valori delle popolazioni all'equilibrio.

Il segno della variazione di intensità, cioè il fatto che la radiazione venga amplificata o attenuata attraversando la cavità, dipende dai valori di saturazione di N_1 e N_2 . Se $N_1 > N_2$ la derivata risulta negativa e dunque si ha un'attenuazione. Se si riesce invece ad ottenere la cosiddetta *inversione di popolazione*, cioè se all'equilibrio ci sono più atomi nel livello eccitato che nel livello fondamentale, si ottiene un'amplificazione della radiazione. Inoltre, se $N_1 = N_2$, condizione che si realizza all'equilibrio se l'intensità della radiazione è molto (infinitamente) grande, la variazione di intensità è nulla, cioè la radiazione attraversa la cavità senza cambiare intensità.

Si vuole ora risolvere l'equazione differenziale in $\mathcal{I}(z)$ e trovare così l'espressione dell'intensità in funzione dello spostamento. La forma trovata per questa equazione differenziale è in realtà più complessa di quanto sembri a prima vista, perché $N_1 - N_2$ è una quantità che dipende da $\mathcal{I}(z)$ e si deve dunque esplicitare questa dipendenza.

Sicuramente vale:

$$N_2 - N_1 = N_2 - N + N_2 = 2N_2 - N$$

ed utilizzando il risultato dello studio sulla popolazione dei livelli in condizioni di saturazione, ed in particolare l'espressione di N_2 si ottiene:

$$N_2 - N_1 = \frac{2NB\rho}{A + 2B\rho} - N = \frac{2NB\rho - NA - 2NB\rho}{A + 2B\rho} = -\frac{NA}{A + 2B\rho}$$

che, dividendo numeratore e denominatore per A e ricordando la relazione tra la densità ρ e l'intensità \mathcal{I} , permette di ricavare:

$$N_2 - N_1 = -\frac{N}{1 + \frac{2B\mathcal{I}n}{cA}}$$

che può essere sostituita nell'equazione differenziale:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} &= -\frac{N}{1 + \frac{2B\mathcal{I}n}{cA}} F(\omega) \frac{B\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I} \rightarrow \\ \left(1 + \frac{2B\mathcal{I}n}{cA}\right) \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} &= -\frac{NF(\omega)B\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I} \end{aligned}$$

e posto $\mathcal{I}_c = Ac/2Bn$:

$$\frac{1}{\mathcal{I}(z)} \left(1 + \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_c}\right) \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = -\frac{NF(\omega)B\hbar\omega n}{Vc}$$

Con alcune manipolazioni è possibile avere una forma più leggibile. Si ponga per semplificare in quanto segue $K = \frac{NF(\omega)B\hbar\omega n}{Vc}$

Occorre distinguere due casi a seconda che l'intensità (o la densità di energia) della radiazione sia grande (infinita) o piccola.

Si noti che poiché la transizione spontanea non dipende da tale intensità, mentre le transizioni indotte vi dipendono, si possono distinguere questi due casi:

1. caso in cui i fenomeni spontanei prevalgono su quelli indotti (come per la radiazione ottica o di corpo nero): bassa intensità, $\mathcal{I} \ll \mathcal{I}_c$ e quindi $A \gg B\rho$,

2. caso in cui i fenomeni indotti prevalgono su quelli spontanei: alta intensità, $\mathcal{I} \gg \mathcal{I}_c$ e quindi $A \ll B\varrho$

Bassa Intensità.

Se $\mathcal{I} \ll \mathcal{I}_c$ si può trascurare il rapporto $\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_c}$ che compare al primo membro e dunque l'equazione diventa:

$$\frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = -K\mathcal{I}$$

la cui soluzione è evidentemente del tipo $\mathcal{I}(z) = \mathcal{I}_0 e^{-Kz}$ la quale dice che per radiazioni ordinarie, cioè non molto intense, la radiazione (all'equilibrio) si attenua esponenzialmente attraversando la cavità.

Alta Intensità.

Se $\mathcal{I} \gg \mathcal{I}_c$ si può trascurare il termine 1 nella parentesi, ottenendo:

$$\frac{1}{\mathcal{I}(z)} \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_c} \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = -K \rightarrow \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = -K\mathcal{I}_c$$

che, una volta integrati entrambi i membri rispetto a z , fornisce:

$$\mathcal{I}(z) = \mathcal{I}_0 - K\mathcal{I}_c z$$

ovvero, ricordando il valore di K e \mathcal{I}_c :

$$\mathcal{I}(z) = \mathcal{I}_0 - \frac{NF(\omega)B\hbar\omega n}{Vc} \frac{cA}{2Bn} z \rightarrow \mathcal{I}(z) - \mathcal{I}_0 = -\frac{NA\hbar\omega}{2} \frac{F(\omega)}{V} z$$

che è l'espressione della variazione di energia in funzione del tratto percorso. Poiché tutte le quantità che compaiono a destra sono positive, la variazione di intensità è sempre negativa. Dunque anche in questo caso di alta intensità, l'intensità della radiazione diminuisce man mano che la radiazione si propaga nella cavità.

Si noti che, poiché ci si trova in condizioni di saturazione e nell'ipotesi di radiazione molto intensa, la quantità $N/2$ è uguale alla popolazione del livello 2, si può quindi scrivere:

$$\mathcal{I}(z) - \mathcal{I}_0 = -[N_2 A \hbar \omega] \frac{F(\omega)}{V} z$$

dove per considerazioni fatte in precedenza la quantità in parentesi rappresenta l'energia persa per unità di volume da tutta la radiazione.

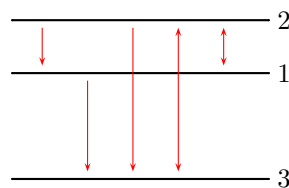
2.7.3 Principio del L.A.S.E.R.

La formula (2.17) trovata in precedenza:

$$\frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = (N_2 - N_1)F(\omega) \frac{B\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I}(z)$$

esprime la proprietà su cui si basa il funzionamento dei L.A.S.E.R. Essa mostra come il segno della variazione di intensità del fascio rispetto al cammino percorso dipenda dal fatto se la popolazione del livello più alto in energia è maggiore o minore di quella del livello più basso rispettivamente.

In generale, se non si interviene dall'esterno, si ha $N_2 < N_1$. Se in qualche modo si riesce ad ottenere il contrario, si parla di *inversione di popolazione*. Per realizzare questo, occorre lavorare con tre livelli energetici invece di due. In questa figura le frecce singole rappresentano le transizioni spontanee (che possono essere solo decadimenti) mentre le frecce doppie rappresentano le transizioni indotte, che possono invece avvenire nei due sensi.



La radiazione che si vuole amplificare è quella con frequenza prossima alla frequenza di Bohr dei livelli 1 e 2. La transizione indotta da 3 a 2, detta *pompa ottica*, serve a popolare il livello 2 e ottenere l'inversione di popolazione nella coppia 1-2.

Si scriveranno quindi le tre equazioni di bilancio di popolazione usando il modello di Einstein sviluppato fin qui. Se ci sono solo due livelli, 1 più basso e 2 più alto, si è visto che:

$$\frac{dN_2}{dt} = (N_1 - N_2)B_{12}\varrho - N_2A_{21}$$

quindi, nel caso presente a tre livelli:

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2A_{21} - N_2A_{23} + (N_1 - N_2)B_{12}\varrho + (N_3 - N_2)B_{23}\varrho_P \quad (2.18a)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1A_{13} + N_2A_{21} + (N_2 - N_1)B_{12}\varrho \quad (2.18b)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_1A_{13} + N_2A_{23} + (N_2 - N_3)B_{23}\varrho_P \quad (2.18c)$$

dove ϱ e ϱ_P sono rispettivamente la densità di energia della radiazione da amplificare e della pompa ottica, e i coefficienti di Einstein sono identificati dai pedici. Ci sono qui tre aspetti da sottolineare.

- *Molteplicità*. Se i livelli hanno molteplicità diverse non è più vero che i coefficienti per l'emissione e l'assorbimento indotti sono uguali (cioè ad esempio $B_{12} \neq B_{21}$), occorrerà dunque utilizzare dei fattori che pesino in maniera diversa i due coefficienti,
- *Popolazioni*. Si noti che poiché deve essere $N_1 + N_2 + N_3 = N$ sommando membro a membro le tre equazioni si deve ottenere zero. Infatti la somma delle tre derivate è nulla: se alcuni atomi escono da un livello, significa che entrano in un altro. Questo vale sempre, anche lontano dall'equilibrio,
- *Componenti monocromatiche*. Si è parlato di due radiazioni, quella da amplificare e la pompa ottica. Queste si possono pensare sia come due componenti monocromatiche di un'unica radiazione che si propaga nella cavità, sia come se nella cavità venissero mandate due onde monocromatiche. In entrambi i casi le due onde/componenti hanno come frequenza le due frequenze di Bohr delle due coppie di livelli 1-2 e 3-2.

All'equilibrio (saturazione) i numeri di occupazione sono costanti, le derivate sono nulle e dunque le (2.18) costituiscono un sistema di tre equazioni in tre incognite che è facile risolvere. Tuttavia le soluzioni che si ottengono hanno una forma difficile da interpretare. Per ottenere una forma più espressiva si introdurrà una definizione e alcune approssimazioni.

Velocità di pompaggio. Si definisce *velocità di pompaggio* il rapporto tra il numero di atomi che per transizione indotta vengono eccitati dal livello 3 al livello 2 per unità di tempo ed il numero totale di atomi. In altre parole si tratta della frazione di atomi che nell'unità di tempo viene "pompata" da 3 a 2. In formule:

$$v_P \equiv \frac{B_{23}\varrho_P(N_3 - N_2)}{N}$$

Inoltre, poiché in generale $N_1, N_2 \ll N_3$, si farà l'approssimazione $N_1 \approx N_2 \approx 0$ e $N_3 \approx N$.⁴³

In queste approssimazioni, la velocità di pompaggio assume la forma $v_P \approx B_{23}\varrho_P$ e quindi risulta indipendente dalle popolazioni dei livelli 2 e 3. Come conseguenza di queste approssimazioni si ha che $(N_2 - N_3)B_{23}\varrho_P \approx (0 - N)v_P = -Nv_P$, equazione che può essere sostituita nella (2.18c). In questo modo all'equilibrio la (2.18b) e la (2.18c) diventano un sistema di due equazioni in due incognite:

$$\begin{cases} 0 &= -N_1 + N_2A_{21} + (N_2 - N_1)B_{12}\varrho \\ 0 &= N_1A_{13} + N_2A_{23} - Nv_P \end{cases}$$

⁴³Questo non è in contraddizione col fatto che si cerca di ottenere un'inversione di popolazione, infatti l'inversione di popolazione ricercata è tra i livelli 1 e 2, mentre l'approssimazione riguarda le differenze tra 1 e 3 e tra 2 e 3.

Dalla prima equazione può essere ricavato N_1 :

$$\begin{aligned} -N_1 A_{13} - N_1 B_{12} \varrho + N_2 A_{21} + N_2 B_{12} \varrho &= 0 \rightarrow \\ N_1 (A_{13} + B_{12} \varrho) &= N_2 (A_{21} + B_{12} \varrho) \rightarrow \\ N_1 &= N_2 \frac{A_{21} + B_{12} \varrho}{A_{13} + B_{12} \varrho} \end{aligned}$$

che può essere sostituita nella seconda:

$$\begin{aligned} N_2 \frac{A_{21} + B_{12} \varrho A_{13}}{A_{13} + B_{12} \varrho} + N_2 A_{23} &= v_P N \rightarrow \\ N_2 \left[\frac{A_{21} + B_{12} \varrho A_{13}}{A_{13} + B_{12} \varrho} + A_{23} \right] &= v_P N \rightarrow \\ N_2 \frac{(A_{21} + B_{12} \varrho) A_{13} + (A_{13} + B_{12} \varrho) A_{23}}{A_{13} + B_{12} \varrho} &= v_P N \rightarrow \\ N_2 &= \frac{(A_{13} + B_{12} \varrho) v_P N}{(A_{21} + B_{12} \varrho) A_{13} + (A_{13} + B_{12} \varrho) A_{23}} \end{aligned}$$

che può essere a sua volta sostituita nell'espressione di N_1 :

$$\begin{aligned} N_1 &= \frac{(A_{13} + B_{12} \varrho) v_P N}{(A_{21} + B_{12} \varrho) A_{13} + (A_{13} + B_{12} \varrho) A_{23}} \cdot \frac{A_{21} + B_{12} \varrho}{A_{13} + B_{12} \varrho} = \\ &= \frac{(A_{21} + B_{12} \varrho) v_P N}{(A_{21} + B_{12} \varrho) A_{13} + (A_{13} + B_{12} \varrho) A_{23}} \end{aligned}$$

e quindi:

$$N_2 - N_1 = \frac{(A_{13} - A_{21}) v_P N}{(A_{21} + B_{12} \varrho) A_{21} + (A_{13} + B_{12} \varrho) A_{23}}$$

che può essere riscritta in maniera più utile con qualche manipolazione:

$$\begin{aligned} N_2 - N_1 &= \frac{(A_{13} - A_{21}) v_P N}{A_{21} A_{13} + A_{13} B_{12} \varrho + A_{13} A_{23} + A_{23} B_{12} \varrho} = \frac{(A_{13} - A_{21}) v_P N}{(A_{21} + A_{23}) A_{13} + (A_{13} + A_{23}) B_{12} \varrho} = \\ &= \frac{(A_{13} - A_{21}) v_P N}{(A_{21} + A_{23}) A_{13}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{(A_{13} + A_{23}) B_{12} \varrho}{(A_{21} + A_{23}) A_{13}}} \end{aligned}$$

ponendo ora (*Intensità critica*):

$$\mathcal{I}_c \equiv \frac{(A_{21} + A_{23}) A_{13}}{(A_{13} + A_{23}) B_{12} \varrho}$$

la differenza di popolazione è espressa da:

$$\boxed{N_2 - N_1 = \frac{(A_{13} - A_{21}) v_P N}{(A_{21} + A_{23}) A_{13}} \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_c}}}$$

Questa è l'equazione interessante perché fornisce indicazioni sull'inversione di popolazione. Come si vede, l'inversione di popolazione ($N_2 > N_1$) avviene se $A_{13} > A_{21}$, e questa è dunque la condizione affinché la radiazione sia amplificata invece che attenuata quando si propaga nella cavità.

Si passerà ora a considerare la variazione dell'intensità rispetto a z . Per fare questo, si sostituisce l'espressione appena trovata per $N_2 - N_1$ nell'equazione differenziale per l'intensità della radiazione in funzione dello spostamento nella cavità. Nel caso presente, poiché sono presenti più di due livelli, è bene sottolineare che si tratta dell'intensità della porzione di radiazione che ha frequenza circa uguale alla frequenza di Bohr relativa alla coppia di livelli 1-2.

L'equazione in questione è sempre la (2.17):

$$\frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = (N_2 - N_1) F(\omega) \frac{B_{12} \hbar \omega n}{V c} \mathcal{I}(z)$$

che diventa dopo aver sostituito l'espressione precedente per $N_2 - N_1$:

$$\frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{(A_{21} + A_{23})A_{13}} \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_c}} F(\omega) \frac{B_{12}\hbar\omega n}{Vc} \mathcal{I}(z) \rightarrow$$

$$\frac{1}{\mathcal{I}(z)} \left[1 + \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_c} \right] \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{(A_{21} + A_{23})A_{13}} F(\omega) \frac{B_{12}\hbar\omega n}{Vc}$$

e ponendo:

$$G \equiv \frac{(A_{13} - A_{21})v_P N}{(A_{21} + A_{23})A_{13}} F(\omega) \frac{B_{12}\hbar\omega n}{Vc}$$

l'equazione si riduce a:

$$\boxed{\frac{1}{\mathcal{I}(z)} \left[1 + \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_c} \right] \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = G} \quad (2.19)$$

A questo punto si deve integrare questa equazione tenendo presente che – pur essendo del primo ordine – non è lineare. Dopo averla integrata in questa forma (ottenendo una complessa soluzione in forma implicita), la si integrerà anche in approssimazioni di bassa e alta intensità, ottenendo delle forme più semplici.

Integrazione Diretta.

Integrando ambo i membri si ottiene facilmente:

$$\int_0^z \frac{1}{\mathcal{I}(z')} \left(1 + \frac{\mathcal{I}(z')}{\mathcal{I}_c} \right) \frac{\partial \mathcal{I}(z')}{\partial z'} dz' = \int_0^z G dz' \rightarrow$$

$$\int_0^z \left(\frac{1}{\mathcal{I}(z')} + \frac{1}{\mathcal{I}_c} \right) \frac{\partial \mathcal{I}(z')}{\partial z'} dz' = Gz + C \rightarrow$$

$$\int_0^z \frac{1}{\mathcal{I}(z')} \frac{\partial \mathcal{I}(z')}{\partial z'} dz' + \frac{1}{\mathcal{I}_c} \int_0^z \frac{\partial \mathcal{I}(z')}{\partial z'} dz' = Gz + C \rightarrow$$

$$\int_0^z \frac{1}{\mathcal{I}(z')} d\mathcal{I}(z') + \frac{1}{\mathcal{I}_c} \int_0^z d\mathcal{I}(z') = Gz + C$$

si può quindi cambiare la variabile di integrazione da z a \mathcal{I} :

$$\int_0^{\mathcal{I}} \frac{1}{\mathcal{I}'(z)} d\mathcal{I}'(z) + \frac{1}{\mathcal{I}_c} \int_0^{\mathcal{I}} d\mathcal{I}'(z) = Gz + C \quad \ln \mathcal{I}(z) + \frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_c} + C = Gz$$

La determinazione delle costanti arbitrarie è fatta imponendo $\mathcal{I}(0) = \mathcal{I}_0$, che permette di ricavare $\ln \mathcal{I}_0 + \mathcal{I}_0/\mathcal{I}_c = -C$ da cui la forma implicita della soluzione generale per l'intensità in funzione della distanza z percorsa nella cavità:

$$\ln \frac{\mathcal{I}(z)}{\mathcal{I}_0} + \mathcal{I}(z) - \mathcal{I}_0 \mathcal{I}_c = Gz$$

Si passerà ora all'integrazione dell'equazione (2.19) nelle approssimazioni di intensità della radiazione incidente molto maggiore e molto minore del valore di intensità critica \mathcal{I}_c .

Approssimazione in Bassa Intensità, $\mathcal{I} \ll \mathcal{I}_c$.

In questo caso si può trascurare il termine $\mathcal{I}(z)/\mathcal{I}_c$ e dunque l'equazione si può approssimare con:

$$\frac{1}{\mathcal{I}(z)} \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = G \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = G\mathcal{I}(z)$$

che ha evidentemente per soluzione:

$$\mathcal{I}(z) = \mathcal{I}_0 e^{Gz}$$

dunque per bassi valori di $\mathcal{I}(z)$ l'intensità varia esponenzialmente con l'avanzare nella cavità.

Approssimazione in Alta Intensità, $\mathcal{I} \gg \mathcal{I}_c$.

In questo caso invece nella parentesi dell'equazione si può trascurare il termine 1 e dunque l'equazione si può approssimare con:

$$\frac{1}{\mathcal{I}_c} \frac{\partial \mathcal{I}(z)}{\partial z} = G$$

la cui soluzione è evidentemente:

$$\mathcal{I}(z) = \mathcal{I}_0 + G\mathcal{I}_c z$$

dunque per alti valori di $\mathcal{I}(z)$ l'intensità varia linearmente con l'avanzare nella cavità.

In conclusione, è per intensità minori dell'intensità critica che il principio di funzionamento del L.A.S.E.R. ha luogo. Infatti, supposto che si sia realizzata l'inversione di popolazione fra i due livelli,⁴⁴ anche se in entrambi i casi si ottiene un'amplificazione è per intensità minori dell'intensità critica che l'amplificazione è esponenziale, mentre risulta solo lineare rispetto a z per intensità maggiori di quella critica.

2.8 Distribuzione spettrale dei fotoni

Sarà sviluppato qui un modello attraverso cui si dimostrerà che il profilo delle righe di emissione è lorentziano, riottenendo dunque lo stesso risultato già ricavato tramite la teoria classica di Lorentz.

Si consideri un sistema la cui Hamiltoniana imperturbata ha un solo autovalore nello spettro discreto e che descriva lo stato in cui si trova il sistema al tempo iniziale $t = 0$:

$$H_0|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle$$

ed un insieme di autovalori dello spettro continuo:

$$H_0|\alpha\rangle = E|\alpha\rangle$$

dove l'energia E è ristretta ad un certo insieme di valori, sia ad esempio $E > 0$. Si supponga poi che questi autostati soddisfano le condizioni di ortonormalità:

$$\begin{aligned}\langle\varphi_i|\varphi_i\rangle &= 0 \\ \langle\alpha|\alpha'\rangle &= \delta(\alpha - \alpha') \\ \langle\varphi_i|\alpha\rangle &= 0\end{aligned}$$

e di completezza:

$$|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| + \int|\alpha\rangle\langle\alpha|d\alpha = 1$$

Si supponga poi che a partire dal tempo $t = 0$ sul sistema agisca una perturbazione W ⁽⁴⁵⁾ costante, che soddisfi le seguenti ipotesi:

$$\begin{aligned}\langle\varphi_i|W|\varphi_i\rangle &= \langle\alpha|W|\alpha\rangle = \langle\alpha|W|\alpha'\rangle = 0 \\ \langle\varphi_i|W|\alpha\rangle &\neq 0\end{aligned}$$

ovvero che gli unici elementi di matrice di W non nulli siano quelli che accoppiano lo stato discreto con gli stati del continuo.

Tra l'altro, imporre che gli elementi sulla diagonale siano nulli non è indispensabile in quanto se così non fosse, si potrebbe sempre inglobare la parte diagonale di W in H_0 , il che si tradurrebbe semplicemente nel cambiare i livelli energetici del sistema imperturbato.

Nota

Si stanno ripercorrendo gli stessi passi utilizzati nella teoria classica di Lorentz:

⁴⁴Ovvero che G sia positivo, quindi in $A_{13} > A_{21}$

⁴⁵Sarà ommesso qui e in seguito il segno di operatore sulla perturbazione \hat{W} per non appesantire la notazione, essendo chiaro qui che si tratta di un operatore.

- innanzitutto si è ipotizzato che la dinamica che regola il moto dell'elettrone sia la dinamica newtoniana,
- quindi si è accoppiata la dinamica dell'elettrone col campo elettromagnetico per mezzo di una forza ritardatrice che tiene conto dell'emissione da parte dell'elettrone,
- con questo modello si è calcolato la potenza totale irraggiata.

Nella teoria che si svilupperà qui gli effetti dell'interazione col campo elettromagnetico saranno espressi da W . Non si procederà ad esplicitare questo termine, sebbene sia possibile specificarlo. Da questo punto di vista, questa teoria non è nemmeno una teoria fenomenologica come quella di Einstein, perché in quel caso esistevano dei parametri nella teoria che poi erano assegnati sulla base dell'esperienza fisica. D'altra parte nella teoria fenomenologica di Einstein, sebbene si arrivi a determinare i coefficienti di emissione, non si può ricavare la distribuzione della radiazione in funzione della frequenza. Tutto quello che si può ricavare in questo sono le velocità di transizione tra stati discreti descrivendo il campo elettromagnetico in maniera classica. Non viene descritto il *meccanismo di emissione* da parte dell'elettrone.

Nella teoria sviluppata qui di seguito si descrive il processo attraverso il termine di accoppiamento W , dimostrando poi che la distribuzione di probabilità di transizione verso stati in cui è presente un fotone con energia $\hbar\omega$ è lorentziana, così come trovato nella teoria classica.

Dopo aver fissato queste ipotesi semplificatrici sul sistema, il passo successivo è quello di utilizzare la regola aurea di Fermi trovata nella teoria generale della perturbazione armonica (per transizioni discreto \rightarrow continuo).

La regola aurea di Fermi è basata tuttavia sulla teoria delle perturbazioni approssimata al primo ordine e dunque i risultati a cui perviene sono validi solo sotto ipotesi restrittive. In particolare il tempo non può essere troppo grande. Inoltre la regola di Fermi si basa anche sull'approssimare una certa funzione ad una delta di Dirac, cosa che è valida solo per tempi sufficientemente grandi. Dunque occorre che il tempo sia compreso in un certo intervallo.

Dunque nei due paragrafi seguenti si svilupperà questa linea basata sulla regola aurea di Fermi, ma successivamente si svilupperà una teoria più sofisticata valida sotto ipotesi meno restrittive. Questi risultati si otterranno grazie ad una rielaborazione della teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo.

Limite superiore per il tempo. Siccome si vuole utilizzare la regola aurea di Fermi e questa dà la probabilità di transizione per unità di tempo (e per unità del parametro β), conviene in realtà utilizzare la formula ottenuta subito prima della regola di Fermi (2.7), cioè la probabilità di transizione che dipende linearmente dal tempo. Grazie ad essa, integrandola su β , si arriva ad una velocità di transizione tra lo stato discreto e uno qualunque degli stati del continuo:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \int |\langle \beta, E = E_i | W | \varphi_i \rangle|^2 \varrho(\beta, E = E_i) d\beta$$

La denominazione "velocità di transizione" viene dal fatto che la probabilità di transizione aumenta linearmente col tempo e questo è appunto il coefficiente di quest'andamento lineare. Dunque la probabilità di transizione è data da Γt . Questa rappresenta la probabilità di trovare al tempo t il sistema in uno qualunque degli stati $|\alpha\rangle$ posto che al tempo $t = 0$ si trovasse nello stato $|\varphi_i\rangle$. Quindi la probabilità che il sistema al tempo t si trovi ancora nello stato $|\varphi_i\rangle$ è:

$$P_{ii}(t) = 1 - \Gamma t$$

Col passare del tempo questa quantità diventa negativa e dunque non può rappresentare più una probabilità.⁴⁶ Si deve dunque imporre che questa quantità sia positiva:

$$t < \frac{1}{\Gamma}$$

Questa ipotesi è necessaria in quanto la regola aurea di Fermi è basata sulla teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo approssimata al primo ordine ed è dunque valida solo per tempi piccoli.

⁴⁶Questo è dovuto niente altro che al fatto che si sta utilizzando la teoria delle perturbazioni approssimata al primo ordine.

Limite inferiore per il tempo. La regola di Fermi è basata anche su un'altra ipotesi. Nel passare dalla densità di probabilità alla probabilità si è scritto l'integrale della densità di probabilità. Se si ricerca la probabilità che avvenga una transizione dall'unico stato discreto ad uno qualunque degli stati del continuo si deve integrare su tutto lo spettro continuo. In questo calcolo si è sfruttato il fatto che :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sin \omega_{fi} t / 2}{\omega_{fi} t / 2} \right]^2 = 2\hbar\pi t \delta(E - E_i)$$

Dunque una delle ipotesi che sta alla base della regola di Fermi è che il tempo sia sufficientemente grande da poter approssimare la curva di diffrazione con una delta di Dirac. Dunque affinché questa funzione possa essere approssimata ad una delta questa quantità deve essere molto minore dell'intervallo in cui la funzione di distribuzione spettrale rimane pressoché costante.

Riassumendo, *il limite inferiore sul tempo trae origine dal voler calcolare in maniera semplice l'integrale della densità di probabilità ed arrivare così alla regola di Fermi, mentre il limite superiore sul tempo è dato dall'aver arrestato la teoria delle perturbazioni al primo ordine.*

Si vuole quindi ripercorrere la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo per trovare un risultato che sia valido anche per tempi più grandi e quindi svincolarsi dalle restrizioni sul tempo evidenziate sopra. Questo sarà fatto migliorando l'approssimazione al primo ordine.

Si riconsideri quindi la densità di probabilità di transizione $|\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2$. La teoria delle perturbazioni in pratica fornisce una forma approssimata per $\psi(t)$. Questo stato si ottiene per postulato dall'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (H_0 + W) |\psi(t)\rangle$$

Si comincia quindi con lo sviluppare formalmente lo stato $|\psi(t)\rangle$ sulle autofunzioni di H_0 :⁴⁷

$$|\psi(t)\rangle = c_i(t) |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha$$

Questo sviluppo può quindi essere sostituito nell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left[c_i(t) |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha \right] = (H_0 + W) \left[c_i(t) |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha \right]$$

ovvero:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} c_i(t) |\varphi_i(t)\rangle + i\hbar \int_0^\infty \frac{d}{dt} c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha &= \\ &= c_i(t) H_0 |\varphi_i(t)\rangle + H_0 \int_0^\infty c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha + c_i(t) W |\varphi_i(t)\rangle + W \int_0^\infty c(\alpha, t) |\alpha\rangle d\alpha \end{aligned}$$

si proietta quindi su un singolo vettore $\langle \varphi_i(t) |$ o $\langle \alpha' |$ della base di autofunzioni, il che permette di scrivere due equazioni distinte per la base nel discreto e la base nel continuo:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} c_i(t) = E_i c_i(t) + \int_0^\infty c(\alpha, t) \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \int_0^\infty \frac{d}{dt} c(\alpha, t) \langle \alpha' | \alpha \rangle d\alpha = \int_0^\infty E c(\alpha, t) \langle \alpha' | \alpha \rangle d\alpha + c_i(t) \langle \alpha' | W | \alpha \rangle \end{cases}$$

e utilizzando l'ortonormalizzazione a delta degli autostati del continuo:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} c_i(t) = E_i c_i(t) + \int_0^\infty c(\alpha, t) \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \frac{d}{dt} c(\alpha, t) = E c(\alpha, t) + c_i(t) \langle \alpha' | W | \alpha \rangle \end{cases}$$

⁴⁷Queste autofunzioni costituiscono infatti una base. Si ricordi inoltre che si è supposto un solo autovalore nello spettro discreto, pertanto nello sviluppo compare un solo termine per gli stati discreti.

In effetti, si sta cercando qui di risolvere l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo con il metodo di separazione delle variabili usando la rappresentazione dell'autobase di H_0 . Questo metodo non è efficace perché non si ottengono equazioni disaccoppiate e questo proprio a causa della perturbazione. Se sul sistema non agisse la perturbazione, le equazioni sarebbero disaccoppiate e si otterrebbe il noto risultato:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^N b_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} |\varphi_n(t)\rangle$$

dove le b_n sono costanti da determinare in base allo stato iniziale (infatti sono le componenti dello stato iniziale rispetto alla base di autofunzioni di H_0).

Per risolvere questa equazione di Schrödinger dipendente dal tempo con perturbazione, l'idea di base è quella di sviluppare $|\psi(t)\rangle$ sull'autobase di H_0 , supponendo che la forma dello sviluppo sia la stessa che nel caso senza perturbazione, salvo considerare i coefficienti b_i e $b(\alpha)$ dipendenti dal tempo:

$$|\psi(t)\rangle = b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\alpha\rangle d\alpha \quad (2.20)$$

Con questa ipotesi, si applicherà di nuovo il procedimento appena visto. Si sostituisce quindi questa espressione nell'equazione di Schrödinger, ottenendo:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \left[b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\alpha\rangle d\alpha \right] = \\ = (H_0 + W) \left[b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\alpha\rangle d\alpha \right] \end{aligned}$$

ovvero ancora:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \left[b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\alpha\rangle d\alpha \right] = \\ = E b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty E b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} |\alpha\rangle d\alpha + \\ + b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} W |\varphi_i(t)\rangle + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} W |\alpha\rangle d\alpha \end{aligned}$$

che proiettato su $|\varphi_i\rangle$ e α' fornisce:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} \left[b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \right] = E b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \int_0^\infty \frac{d}{dt} \left[b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \right] \langle \alpha' | \alpha \rangle d\alpha = \int_0^\infty E b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \alpha' | \alpha \rangle d\alpha + b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle \alpha' | W | \varphi_i(t) \rangle \end{cases}$$

che utilizzando ancora la condizione di ortonormalizzazione a delta degli autostati del continuo:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} \left[b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \right] = E b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \frac{d}{dt} \left[b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \right] = E b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} + b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle \end{cases}$$

questa volta dunque, a differenza di quanto fatto prima, si deve applicare la regola di derivazione di un prodotto:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} [b_i(t)] e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} - i \cdot i \frac{\hbar}{\hbar} E_i b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} = E b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} + \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \frac{d}{dt} [b(\alpha, t)] e^{-i\frac{E}{\hbar}t} - i \cdot i \frac{\hbar}{\hbar} E b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = E b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} + b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle \end{cases}$$

che, semplificando ed eliminando il fattore esponenziale in comune, conduce a:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{d}{dt} b_i(t) = \int_0^\infty b(\alpha, t) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha \\ i\hbar \frac{d}{dt} b(\alpha, t) = b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle \end{cases}$$

Queste equazioni sono rigorose (con la ragionevole ipotesi sulla forma dello sviluppo di $\psi(t)$). Per imporre le condizioni iniziali, si ricordi che l'ipotesi è che nell'istante iniziale il sistema sia nello stato φ_i . Ricordando lo sviluppo dato dalla (2.20), risulta evidente che le condizioni iniziali sono:

$$\begin{cases} b_i(0) = 1 \\ b(\alpha, 0) = 0 \end{cases}$$

Si può quindi risolvere direttamente la seconda equazione:

$$b(\alpha, t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t'} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle dt'$$

che soddisfa automaticamente la condizione iniziale $b(\alpha, 0) = 0$ in quanto per $t = 0$ gli estremi di integrazione coincidono e dunque l'integrale è nullo. Questa soluzione può ora essere sostituita nella prima, ottenendo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} b_i(t) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{i\hbar} \int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t'} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle dt' \right] e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \langle \varphi_i(t) | W | \alpha \rangle d\alpha$$

si può quindi portare l'esponenziale in t nell'integrale interno, che è in t' e l'elemento di matrice della perturbazione, che non dipende dal tempo:

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[\int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} |\langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle|^2 dt' \right] d\alpha$$

e passando da α a (β, E) :

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[\int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} |\langle \beta, E | W | \varphi_i(t) \rangle|^2 \varrho(\beta, E) dt' \right] d\beta dE$$

definendo ora la quantità (si confronti §2.3):

$$K(E) = \int |\langle \beta, E | W | \varphi_i(t) \rangle|^2 \varrho(\beta, E) d\beta$$

si ottiene:

$$\frac{d}{dt} b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[\int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} K(E) dt' \right] dE$$

Questa equazione è del tutto equivalente all'equazione di Schrödinger, poiché non è stata fatta ancora alcuna ipotesi.⁴⁸ Questa ha però il vantaggio di avere come incognita solo il coefficiente $b_i(t)$, noto il quale si può ricavare l'evoluzione dello stato del sistema. In altre parole, risolvere l'evoluzione del solo stato discreto è sufficiente per trovare l'evoluzione dello stato del sistema.

Si faccia ora l'ipotesi che $b_i(t)$ cambi lentamente col tempo e quindi lo si possa approssimare al suo valore iniziale $b_i(t) = 1$.⁴⁹

⁴⁸La forma dei coefficienti dello sviluppo di $\psi(t)$ non è a rigore da considerarsi un'ipotesi in quanto sono imposte dal particolare sistema scelto per lo studio, ovvero una perturbazione che accoppia un unico stato discreto con la parte continua dello spettro. Quindi, una volta scelto il sistema, nessuna ipotesi è stata aggiunta.

⁴⁹Questo è esattamente quello che si fa quando si usa la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo e la si approssima al primo ordine. Infatti in tale teoria si seguono gli stessi passi che si ripercorrono qui (sono diversi solo per il fatto che nel caso in studio lo spettro è in parte discreto ed in parte continuo), ovvero:

- scrivere lo sviluppo di $\psi(t)$, utilizzando per i coefficienti la forma che avrebbero nel caso senza perturbazione, tranne che si suppongono i coefficienti b dipendenti dal tempo,
- sostituire questo sviluppo nell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo e proiettarla su un singolo autostato, ottenendo un'equazione in $b(t)$ (che è quella ottenuta qui),
- sviluppare tale funzione $b(t)$ in serie di potenze.

Arrestare questo sviluppo in serie di potenze al primo ordine significa proprio nel porre $b(t) = 1$.

Se si adotta questa ipotesi si dovrà riottenere lo stesso risultato ottenuto poco sopra utilizzando la regola di Fermi. Infatti, in questo caso l'equazione per $b_i(t)$ diventa:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[\int_0^t e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} K(E) dt' \right] dE$$

occorre ora integrare su t' il termine:

$$\int_0^t e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} dt'$$

Si intravede qui un problema, perché l'integrazione sul tempo porta fuori l'inverso della differenza $E_i - E$ al denominatore e dunque l'integrazione sull'energia da 0 a infinito diverge.⁵⁰

Per evitare il problema, si effettui intanto il cambio di variabile $\tau \equiv t - t'$. La funzione $K(E)$ è diversa da zero su un intervallo $\hbar\Delta$ intorno E_i e se $t \gg 1/\Delta$ allora l'esponenziale compie molte oscillazioni per τ che varia tra 0 e t e, ai fini dell'integrazione su τ , si può approssimare questo integrale con il suo limite per $t \rightarrow \infty$:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}\tau} d\tau = \hbar \left[\pi\delta(E_i - E) + i\wp \left(\frac{1}{E_i - E} \right) \right] \quad (2.21)$$

dove con \wp si è indicata la *parte principale di Cauchy*.⁵¹ In definitiva:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = -\frac{K(E_i)}{2} - \frac{i}{\hbar} \wp \int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} dE$$

essendo ora $\Gamma = K(E_i)$ e ponendo:

$$\delta E = \wp \int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} dE$$

si ottiene:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = -\frac{\Gamma}{2} - i\hbar \frac{\delta E}{\hbar}$$

che risolta e tenuto conto delle condizioni iniziali fornisce:

$$b_i(t) = 1 - \left(\frac{\Gamma}{2} + i\hbar \frac{\delta E}{\hbar} \right)$$

Dunque si è ottenuto lo stesso risultato iniziale, basato sull'uso della formula di Fermi, e che richiede le stesse ipotesi restrittive sul tempo.

Per ottenere una forma meno approssimata della soluzione, si ritorni all'equazione non approssimata:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[\int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} K(E) dt' \right] dE$$

L'integrazione sull'energia fornisce:

$$\frac{d}{dt}b_i(t) = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty \left[\int_0^t b_i(t') e^{-i\frac{E_i-E}{\hbar}(t-t')} K(E) dt' \right] dE = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t b_i(t') g(E_i, t - t') dt'$$

⁵⁰Ci si ritrova infatti in una situazione del tipo:

$$\int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} dE$$

che evidentemente diverge a causa della singolarità di seconda specie in $E = E_i$.

⁵¹La *parte principale di Cauchy* è definita come:

$$\wp \int_{-A}^B \frac{f(x)}{x} dx = \lim_{\eta \rightarrow +\infty} \left[\int_{-A}^{1/\eta} \frac{f(x)}{x} dx + \int_{1/\eta}^B \frac{f(x)}{x} dx \right] \quad A, B > 0$$

con $f(x)$ funzione regolare in 0.

dove:

$$g(E_i, t - t') = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty e^{-i\frac{E_i - E}{\hbar}(t - t')} K(E) dE$$

Nell'integrale che definisce $g(E_i, t - t')$, la funzione lentamente variabile $K(E)$ è moltiplicata per un esponenziale che come funzione di E ha un periodo $2\pi\hbar/(t - t')$. Se $(t - t') \gg 1/\Delta$ l'esponenziale compie numerose oscillazioni e questo integrale è zero a meno che $t \simeq t'$. Il nucleo della parte integrale dell'equazione ha un picco molto pronunciato in $t \simeq t'$. Nell'equazione di sopra si può dunque approssimare $b(t')$ con $b(t)$:

$$\frac{d}{dt} b_i(t) \simeq -\frac{1}{\hbar^2} b_i(t) \int_0^\infty \left[\int_0^t e^{-i\frac{E_i - E}{\hbar}(t - t')} K(E) dt' \right] dE$$

L'integrale che resta è lo stesso calcolato sopra in (2.21), quindi il risultato è già noto:

$$\frac{d}{dt} b_i(t) \simeq -\left(\frac{\Gamma}{2} + i\hbar \frac{\delta E}{\hbar} \right) b_i(t)$$

che risolta con la condizione iniziale $b_i(0) = 1$ fornisce:

$$b_i(t) = e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{-i\frac{\delta E}{\hbar}t}$$

La probabilità che lo stato discreto sia vuotato al tempo t risulta $|c_i(t)|^2 = b_i(t)e^{-iE_i t/\hbar}$. Infatti, $c_i(t)$ è il coefficiente di $|\varphi_i\rangle$ dello sviluppo di $|\psi\rangle$ sull'autobase di H_0 , cioè la proiezione di $|\psi\rangle$ su $|\varphi_i\rangle$. Dunque $|c_i(t)|^2 = |b_i(t)|^2 = e^{-\Gamma t}$ e quindi la probabilità di trovare il sistema nello stato discreto decresce esponenzialmente in modo irreversibile da 1 a zero per $t \rightarrow \infty$.

In questo caso non c'è alcun limite superiore al tempo. Questo fatto da una parte è emerso dai calcoli, dove non è stata necessaria un'ipotesi di tempi piccoli (il metodo di fase stazionaria è infatti valido ad ogni tempo), d'altra parte è evidente dalla forma stessa del risultato. Infatti nel caso precedente era stato necessario introdurre un limite superiore al tempo a causa del fatto che la probabilità diventava negativa, mentre con la forma esponenziale trovata ora questo non accade. Questo si può interpretare pensando al primo risultato come un primo termine, lineare, di uno sviluppo in serie del secondo risultato, più corretto. Invece, l'ipotesi di tempo sufficientemente grande è ancora necessaria, perché serve ad approssimare quella funzione a una delta e calcolare così l'integrale.

Nota ora l'espressione per $b_i(t)$, si può trovare $b(\alpha, t)$:

$$\begin{aligned} b(\alpha, t) &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t b(t') e^{-i\frac{E - E_i}{\hbar}t} \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle dt' = \frac{\langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle}{i\hbar} \int_0^t e^{-\frac{\Gamma}{2}t'} e^{-i\frac{\delta E}{\hbar}t'} e^{-i\frac{E_i - E}{\hbar}t'} dt' = \\ &= \frac{\langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle}{i\hbar} \left[\frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}t'} e^{-i\frac{E - E_i - \delta E}{\hbar}t'}}{-\frac{\Gamma}{2} - i\frac{E - E_i - \delta E}{\hbar}} \right]_0^t = \frac{\langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle}{i\hbar} \frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{-i\frac{E - E_i - \delta E}{\hbar}t} - 1}{-\frac{\Gamma}{2} - i\frac{E - E_i - \delta E}{\hbar}} \end{aligned}$$

che cambiando di segno al numeratore e al denominatore della seconda frazione e spostando l'unità immaginaria e la \hbar dal primo al secondo denominatore, permette di scrivere:

$$b(\alpha, t) = \langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle \frac{1 - e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{-i\frac{E - E_i - \delta E}{\hbar}t}}{(E - E_i - \delta E) + i\frac{\Gamma\hbar}{2}} \quad (2.22)$$

L'espressione del coefficiente $c_i(t)$ per $t > 0$ è allora data da:

$$c_i(t) = b_i(t) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} = e^{-\frac{\Gamma}{2}t} e^{-i\frac{E_i + \delta E}{\hbar}t}$$

Questa quantità esprime la proiezione dello stato del sistema $|\psi(t)\rangle$ sullo stato $|\varphi_i(t)\rangle$, in altre parole questo è il coefficiente di evoluzione dello stato φ_i .

Se si confronta l'espressione di questo coefficiente (la cui ampiezza - modulo quadro - dà la probabilità di trovare il sistema nello stato φ_i) con l'espressione che aveva prima che cominciasse

l'interazione col campo magnetico, si notano due differenze: è comparso un esponenziale reale e l'argomento dell'esponenziale immaginario è cambiato.

La prima differenza implica, come visto, che la probabilità che il sistema si trovi ancora nello stato iniziale decade esponenzialmente.

Il cambiamento dell'argomento dell'esponenziale complesso significa invece che *l'interazione col campo elettromagnetico comporta uno spostamento del livello di energia*. Questo spostamento viene detto *Lamb shift*.⁵² Si ricordi che con questa trattazione della transizione da uno stato discreto ad uno stato continuo si vuole descrivere l'interazione radiazione-materia utilizzando un modello in cui l'elettrone nell'atomo non emette. Lo spostamento dell'energia è legato a quest'emissione, non è quindi un caso che questo spostamento dell'energia rientri nel modello tramite l'interazione col campo elettromagnetico.

L'esito di questi calcoli (che hanno fatto comparire il δE) è equivalente ad aver applicato la teoria delle perturbazioni indipendenti dal tempo approssimata al secondo ordine.

Infatti, l'espressione del δE è:

$$\delta E \equiv \wp \int_0^\infty \frac{K(E)}{E_i - E} dE \equiv \wp \int_0^\infty \frac{1}{E_i - E} \left[\int |\langle \beta, E | W | \varphi_i(t) \rangle|^2 \varrho(\beta, E) d\beta \right] dE$$

che passando ancora alla notazione α diventa:

$$\delta E \equiv \wp \int_0^\infty \frac{|\langle \beta, E | W | \varphi_i(t) \rangle|^2}{E_i - E} dE$$

si noti la completa analogia con l'espressione della correzione al secondo ordine della teoria delle perturbazioni stazionarie:

$$\sum_{\substack{n=1 \\ n \neq i}}^\infty \frac{|\langle \varphi_n | W | \varphi_i \rangle|^2}{E_i - E_n}$$

infatti il calcolare l'integrale "parte principale" corrisponde a escludere dalla somma il termine per $n = i$, mentre l'argomento è perfettamente analogo.⁵³

La distribuzione spettrale dei fotoni è data da:

$$|c(\alpha, t)|^2 = |b(\alpha, t)|^2$$

Infatti questa espressione, che vale per tempi comunque grandi, fornisce la probabilità di transizione dallo stato discreto ad uno degli stati del continuo, che in questo modello corrisponde all'emissione di un fotone da parte dell'elettrone. Il profilo di questa distribuzione di probabilità in funzione dell'energia è un profilo lorentziano. In questo modo si ottiene una grande analogia con i risultati della teoria classica dell'interazione radiazione-materia. La larghezza di questo profilo è data da Γ , mentre il profilo è centrato su $E_i + \delta E$, e non su E_i a causa del Lamb shift, che non ha un analogo classico.

Infatti, ricordando l'espressione di $b(\alpha, t)$ data in (2.22), il modulo quadro quando $t \gg 1/\Gamma$ fornisce:

$$|b(\alpha, t)|^2 = |\langle \alpha | W | \varphi_i(t) \rangle|^2 \frac{1}{(E - E_i - \delta E)^2 + \frac{\Gamma^2 \hbar^2}{4}}$$

che è proprio un profilo lorentziano.

⁵²L'evoluzione di un autostato si ottiene moltiplicando quell'autostato per un esponenziale (immaginario) che ha nell'argomento l'energia dell'autostato stesso. Possono sorgere dei dubbi sul ragionamento inverso, se cioè nell'espressione di un autostato in funzione del tempo compare un esponenziale, il suo argomento ha il significato di un'energia. In effetti, siccome la forma di un autostato è esattamente la funzione moltiplicata per un esponenziale complesso che regola l'evoluzione temporale, il ragionamento inverso deve essere valido.

⁵³Alcuni concludono da questa osservazione che il Lamb shift viene dal considerare la teoria delle perturbazioni al 2° ordine, ma questo è alquanto azzardato.

2.9 Forza dell'oscillatore

Viene ora introdotta una nuova grandezza denominata *forza dell'oscillatore*. Questa quantità è sostanzialmente proporzionale all'elemento di matrice del momento di dipolo tra lo stato iniziale e finale.

Nella descrizione classica questa quantità non compare. Nella teoria classica di Lorentz si parla infatti di sezione d'urto, in cui compare una frequenza propria del sistema e la frequenza della radiazione incidente (eccitante). In condizioni di risonanza si ottiene un profilo lorentziano, dovuto all'emissione dell'elettrone schematizzato come una carica oscillante armonicamente.

La descrizione quantistica è stata fatta invece attraverso la probabilità di transizione. Si è giunti al risultato che la probabilità di transizione è proporzionale all'elemento di matrice del modulo quadro del momento di dipolo (termine di dipolo elettrico). Il legame tra questo elemento di matrice ed una corrispondente grandezza classica si può trovare lontano dalle condizioni di risonanza, in particolare quando la frequenza dell'onda incidente è molto minore della frequenza di Bohr (frequenza propria).

Per l'atomo classico questo calcolo porta alla *suscettività*, una grandezza che descrive il momento di dipolo indotto in funzione del campo elettrico.

Si considererà prima l'approccio classico.

Approccio Classico

Questo è un approccio classico, che però ricalca ciò che si è fatto nella teoria perturbativa semiclassica dove *non si permette all'elettrone di irraggiare*⁵⁴. Il modello utilizzato qui per descrivere l'elettrone nell'atomo è quello di un oscillatore armonico di frequenza ω_0 sul quale agisce una forza (elettrica) oscillante con frequenza ω (onda elettromagnetica incidente piana e polarizzata linearmente).

Secondo il formalismo newtoniano, il secondo principio (equazione del moto) si scrive:

$$m\ddot{z}(t) = -m\omega_0^2 z(t) + q\mathcal{E} \cos \omega t \quad \rightarrow \quad m\ddot{z}(t) + m\omega_0^2 z(t) = q\mathcal{E} \cos \omega t$$

Dunque, a differenza di quanto fatto nella teoria classica di Lorentz (§2.1), e secondo la teoria quantistica semiclassica perturbativa (§2.2 e §2.4), qui non si includerà la forza ritardatrice trascurando, di fatto, l'emissione spontanea dell'elettrone.

Tornando all'equazione del moto, si tratta di un'equazione differenziale lineare ordinaria a coefficienti costanti non omogenea. L'integrale generale deve essere nullo perché si vuole che in assenza di forza elettrica (termine noto) la soluzione sia la quiete, in termini matematici si vuole che la soluzione dell'omogenea associata sia la soluzione banale. È sufficiente quindi un integrale particolare, che è:

$$z(t) = z_0 \cos \omega t$$

in cui il valore di z_0 può essere ricavato imponendo la condizione in $t = 0$:

$$-\omega^2 z_0 + \omega_0^2 z_0 = \frac{q\mathcal{E}}{m} \quad \rightarrow \quad (\omega_0^2 - \omega^2)z_0 = \frac{q\mathcal{E}}{m} \quad \rightarrow \quad z_0 = \frac{q\mathcal{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

da cui la legge oraria:

$$z(t) = \frac{q\mathcal{E}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos \omega t$$

Conoscendo ora la posizione in funzione del tempo, si ricava banalmente il momento di dipolo:

$$qz(t) = \frac{q^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \mathcal{E} \cos \omega t$$

e dunque anche la suscettività (di "un singolo atomo"), che per definizione è il coefficiente di proporzionalità tra il momento di dipolo indotto e il campo elettrico inducente applicato:

$$\chi_{\text{atomo}} = \frac{q^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

⁵⁴Il motivo per cui si trascura abitualmente l'irraggiamento dell'elettrone in teoria quantistica è che se si volesse tenere conto per bene dell'irraggiamento si dovrebbe quantizzare il campo elettromagnetico, che fra l'altro è al di là dello scopo di questo corso come già evidenziato altrove.

Se si considera un solido, in cui sono presenti N atomi,⁵⁵ ogni atomo ha una frequenza propria di oscillazione ω_0 in linea di principio diversa.

Si denotino ora con ω_n le diverse frequenze proprie degli atomi e con f_n la frazione, cioè il numero di atomi che hanno una certa frequenza propria ω_n . La suscettività globale del mezzo sarà dunque la somma pesata delle suscettività dei singoli atomi, somma che sarà pesata usando la forza dell'oscillatore alle varie frequenze:

$$\chi = \sum_{n=1}^N \frac{q^2 N f_n}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (2.23)$$

Questa è essenzialmente la descrizione classica della suscettività che si ottiene col modello di Lorentz dell'atomo. Classicamente, il parametro f_n era chiamato *forza dell'oscillatore*.⁵⁶

Si noti che in questo modello il valore degli f_n non è ricavato da nessuna parte, essi devono essere messi "a mano". Sia f_n che ω_n sono quindi parametri fenomenologici.⁵⁷ In effetti, l'unica cosa ovvia è che la loro somma deve essere normalizzata:

$$\sum_{n=1}^N f_n = 1$$

Approccio Quantistico

È interessante vedere che sviluppando un approccio quantistico della questione, si riuscirà a dare un significato alla forza dell'oscillatore f_n : essa risulterà proporzionale all'elemento di matrice del momento di dipolo tra lo stato iniziale e lo stato finale.⁵⁸ Ma la cosa importante è che nella teoria quantistica la forza dell'oscillatore potrà essere definita in termini delle proprietà degli atomi (l'elemento di matrice).

In quest'altro contesto verrà riottenuta la proprietà di normalizzazione appena vista. Infatti, la relazione di commutazione tra gli operatori z e P_z , $[z, P_z] = i\hbar$, fa in modo che sia verificata la proprietà di normalizzazione di cui sopra.⁵⁹ In sostanza, si riesce a definire una quantità che classicamente era stata introdotta fenomenologicamente in termini dell'elemento di matrice del momento di dipolo e a inoltre verificare che questa grandezza verifica la regola della somma, basandosi proprio sulla regola di commutazione tra z e P_z .

La teoria quantistica giunge quindi, anche se per vie diverse, alla stessa espressione della suscettività. Riuscire a dare conto della suscettività è importante, perché tramite essa si descrivono proprietà della materia, come la costante dielettrica. Il fatto che la meccanica quantistica perviene alla stessa espressione dimostra ancora una volta che la teoria quantistica sussume quella classica.

Si utilizzerà qui la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo. Infatti questa teoria, oltre a fornire la probabilità di transizione, è in grado di fornire la funzione d'onda del sistema al tempo t . In realtà, le probabilità di transizione fornite dalla teoria delle perturbazioni non sono altro che i moduli quadri delle componenti dello stato del sistema al tempo t proiettato sull'autobase dell'Hamiltoniana imperturbata. Infatti la probabilità di transizione da un certo stato iniziale ψ_i ad un certo stato finale ψ_f è il modulo quadro della proiezione dell'evoluto dello stato iniziale, proiettato sullo stato finale:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = |\langle \psi_f | U(t) | \psi_i \rangle|^2 = |\langle \psi_f | \psi(t) \rangle|^2$$

dove $U(t)$ è l'operatore di evoluzione temporale relativo all'Hamiltoniana perturbata. Con la teoria delle perturbazioni si può quindi "ricostruire" la funzione d'onda dello stato del sistema al tempo t . La teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo fornisce (mediante uno sviluppo dell'operatore

⁵⁵Più semplicemente si può definire N come il numero di atomi per unità di volume.

⁵⁶Si può migliorare questo modello introducendo un fattore di smorzamento g *frequenza per frequenza*, che però essenzialmente significa includere gli effetti dell'irraggiamento dell'elettrone.

⁵⁷E sarebbe di conseguenza fenomenologico anche l'eventuale fattore di smorzamento inserito.

⁵⁸Quello che si è ottenuto con la teoria perturbativa semiclassica.

⁵⁹Se si vuole, questa è una sorta di riprova delle regole di commutazione, una loro conferma in una proprietà osservabile.

di evoluzione temporale dell'Hamiltoniana perturbata $U(t)$ la seguente espressione approssimata al prim'ordine della probabilità di transizione:

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \delta_{if} + \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} W_{fi}(t') dt' \right|^2$$

dove si è indicato con $W_{fi}(t')$ l'elemento di matrice della perturbazione $\langle \psi_f | W(t) | \psi_i \rangle$. Quello che occorre qui è la quantità di cui questo è il modulo quadro e la teoria delle perturbazioni afferma che questa quantità è l'ampiezza di probabilità:

$$\mathcal{A}_{i \rightarrow f} = e^{i\frac{E_f}{\hbar}t} \left[\delta_{if} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} V_{fi}(t') dt' + O(\epsilon^2) \right]$$

In questo caso si considererà come perturbazione il solo termine di dipolo elettrico:⁶⁰

$$W_{DE}(t) = \frac{q\mathcal{E}}{2im\omega} p_z [e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}]$$

con \mathcal{E} e ω rispettivamente campo elettrico e frequenza dell'onda incidente. In questo caso l'ampiezza di probabilità diviene dunque:

$$\mathcal{A}_{i \rightarrow f} = e^{i\frac{E_f}{\hbar}t} \left[\delta_{if} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} \langle \psi_f | W_{DE}(t') | \psi_i \rangle dt' + O(\epsilon^2) \right]$$

con $\langle \psi_f | W(t) | \psi_i \rangle$ esattamente dato da:

$$\langle \psi_f | W_{DE}(t) | \psi_i \rangle = \frac{q\mathcal{E}}{2im\omega} \langle \psi_f | p_z | \psi_i \rangle [e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}]$$

d'altra parte dalla regola di commutazione fra p_z e z (si guardi il calcolo riportato in §2.2):

$$\langle \varphi_i | p_z | \varphi_f \rangle = -i\omega_{fi}m \langle \varphi_i | z | \varphi_f \rangle$$

da cui:

$$\langle \psi_f | W_{DE}(t) | \psi_i \rangle = -\frac{q\mathcal{E}\omega_{fi}}{2\omega} \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle [e^{-i\omega t} - e^{i\omega t}] = \frac{q\mathcal{E}\omega_{fi}}{2\omega} \langle \psi_f | z | \psi_i \rangle [e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}]$$

e quindi, trascurando in termini in $O(\epsilon^2)$:

$$\mathcal{A}_{i \rightarrow f} = e^{i\frac{E_f}{\hbar}t} \left[\delta_{if} + \frac{q\mathcal{E}\omega_{fi}}{2\omega} \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_i | z | \varphi_f \rangle \int_0^t e^{i\omega_{fi}t'} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) dt' \right]$$

A questo punto, come detto prima, si scrive lo stato del sistema al tempo t . Questo stato si può sviluppare nella base di autovettori dell'Hamiltoniana imperturbata, supponendo che lo stato iniziale $\psi_i(t)$ sia lo stato fondamentale e utilizzando quindi il fatto che le ampiezze di probabilità sono proprio i coefficienti di questo sviluppo:

$$|\psi_i(t)\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\varphi_n(t)\rangle A_{0,n}(t) = e^{i\frac{E_0}{\hbar}t} |\varphi_0(t)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} e^{i\frac{E_n}{\hbar}t} b_n^{(1)}(t) |\varphi_n(t)\rangle$$

dove si è posto:

$$b_n^{(1)}(t) = -\frac{q\mathcal{E}}{2} \frac{\omega_{fi}}{\omega} \langle \varphi_i | z | \varphi_f \rangle \int_0^t \left[e^{i\omega_{fi}t'} \left(e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} \right) dt' \right]$$

⁶⁰Si userà qui la lettera \mathcal{E} per indicare il campo elettrico e si conserva l'uso della E per l'energia ed evitare confusione.

e dove l'apice ricorda che si tratta della teoria delle perturbazioni arrestata al primo ordine. Portando ora al primo membro l'esponenziale che compare nel primo termine dell'espressione di $\psi_i(t)$ si ha:

$$\begin{aligned} e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t}|\psi_i(t)\rangle &= \varphi_0(t) + \sum_{n=1}^{\infty} e^{i\frac{(E_n-E_0)}{\hbar}t} b_n^{(1)}(t) |\varphi_n(t)\rangle = \\ &= \varphi_0(t) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q\mathcal{E}\omega_{n0}}{2i\hbar\omega} \langle\varphi_0|z|\varphi_n\rangle \left(\int_0^t [e^{i(\omega_{n0}-\omega)t'} - e^{i(\omega_{n0}+\omega)t'}] dt' \right) |\varphi_n(t)\rangle \end{aligned}$$

Questo integrale è stato già calcolato (si veda §2.3):

$$\int_0^t e^{i(\omega_{n0}+\omega)t'} dt' = \left[\frac{1}{i(\omega_{n0}+\omega)} e^{i(\omega_{n0}+\omega)t'} \right]_0^t = -i \left[\frac{e^{i(\omega_{n0}+\omega)t} - 1}{\omega_{n0}+\omega} \right]$$

e quindi:

$$\begin{aligned} e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t}|\psi_i(t)\rangle &= \varphi_0(t) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{q\mathcal{E}\omega_{n0}}{2i\hbar\omega} e^{i\omega_{n0}t} \langle\varphi_0|z|\varphi_n\rangle \times \\ &\quad \times i \left(-\frac{e^{i(\omega_{n0}-\omega)t} - 1}{\omega_{n0}-\omega} + \frac{e^{i(\omega_{n0}+\omega)t} - 1}{\omega_{n0}+\omega} \right) |\varphi_n(t)\rangle \end{aligned}$$

Occorre ora calcolare il valore di aspettazione dell'osservabile momento di dipolo $\mathcal{D} = qz$ su questo stato. *Affinché questo modo di calcolarlo abbia senso, si deve supporre di trovarsi lontano dalle condizioni di risonanza, infatti si è trascurata l'emissione spontanea che diventa dominante proprio in condizioni di risonanza.*⁶¹

$$\langle\psi(t)|qz|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t)| \left(e^{i\frac{E_0}{\hbar}t} \right)^* qz \left(e^{i\frac{E_0}{\hbar}t} \right) |\psi(t)\rangle$$

sostituendo l'espressione trovata sopra per $|\psi(t)\rangle$:

$$\begin{aligned} &= \left[\langle\varphi_0| + \sum_{n=1}^{\infty} \langle\varphi_n|C_n^* \right] qz \left[|\varphi_0\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} |\varphi_n\rangle C_n \right] = \\ &= q \left[\langle\varphi_0|z|\varphi_0\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \langle\varphi_0|z|\varphi_n\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} C_n^* \langle\varphi_n|z|\varphi_0\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} |C_n|^2 \langle\varphi_n|z|\varphi_n\rangle \right] = \\ &= q \sum_{n=1}^{\infty} [C_n \langle\varphi_0|z|\varphi_n\rangle + C_n^* \langle\varphi_n|z|\varphi_0\rangle] \end{aligned}$$

l'ultimo passaggio segue dal fatto che $\langle\varphi_0|z|\varphi_0\rangle$ e $\langle\varphi_n|z|\varphi_n\rangle$ sono nulli.⁶²

Esplicitando i coefficienti e conservando solo i termini lineari nel campo elettrico:

$$\langle\mathcal{D}\rangle(t) = \langle\psi(t)|qz|\psi(t)\rangle = \frac{2q^2}{\hbar} \mathcal{E} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_{n0} |\langle\varphi_n|z|\varphi_0\rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} (\cos \omega_{n0}t + \cos \omega t)$$

il termine in $\cos \omega_{n0}t$ è espressione del "moto proprio" del sistema e dopo un certo transiente (che si suppone trascurabile o già trascorso) viene smorzato dal fenomeno di emissione spontanea, di cui non si è dato conto ma che pure esiste. Dunque:

$$\langle\mathcal{D}\rangle(t) = \frac{2q^2}{\hbar} \mathcal{E} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_{n0} |\langle\varphi_n|z|\varphi_0\rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2} \cos \omega t$$

⁶¹ Al solito, per fare un calcolo corretto che valga anche in condizioni di risonanza, si deve ricorrere alla teoria dei campi quantistici.

⁶² Infatti, esplicitando il prodotto scalare:

$$\langle\varphi_n|z|\varphi_n\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^* z \varphi_n dz = \int_{-\infty}^{\infty} z |\varphi_n|^2 dz$$

ma la funzione $|\varphi_n|^2$ è pari mentre z è dispari, l'integrando è dunque dispari e l'integrale nullo.

e quindi l'espressione della suscettività di singolo atomo, cioè si ricordi il fattore di proporzionalità con il campo elettrico dell'onda incidente dato da $\mathcal{E} \cos \omega t$, è:

$$\chi_{\text{atomo}} = \frac{2q^2}{\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_{n0} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}$$

si noti che a differenza del caso classico, nell'espressione della suscettività per un singolo atomo compare una somma sulle frequenze.

Nella descrizione quantistica ogni atomo ha una serie di stati stazionari, che sono gli stessi per tutti gli atomi. L'effetto della perturbazione è quello di indurre transizioni tra questi stati, e dunque le modalità con cui gli atomi interagiscono col campo elettrico (onda) dipendono da questo spettro di stati stazionari. Quelle che compaiono nella suscettività non sono le frequenze dei moti propri dell'atomo, ma sono le frequenze di Bohr delle transizioni. La somma che compare nell'espressione della suscettività è dunque una somma sulle frequenze di Bohr relative a tutte le possibili transizioni tra lo stato fondamentale tutti gli altri stati stazionari.

Per ottenere la suscettività globale del mezzo basta moltiplicare per il numero di atomi N :

$$\chi = \frac{2q^2}{\hbar} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N\omega_{n0} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}$$

è possibile ora confrontare questo risultato con quello in (2.23) ottenuto seguendo l'approccio classico:

$$\chi = \sum_{n=1}^N \frac{q^2 N f_n}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

ottenendo una espressione per la quantità chiamata *forza dell'oscillatore*, questa volta direttamente dalla teoria e non per via fenomenologica.⁶³

$$f_{n0} = \frac{2m\omega_{n0}}{\hbar} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2$$

La forza dell'oscillatore nello schema classico rappresentava il peso in una somma pesata delle suscettività di singolo atomo e quindi era naturale richiedere che questi pesi fossero normalizzati all'unità. Ma in quel caso si aveva a che fare con un parametro fenomenologico e quindi questa era una proprietà da imporre. Si vedrà ora invece come l'espressione della forza dell'oscillatore ricavata con la teoria quantistica gode della proprietà di normalizzazione $\sum_n f_{n0} = 1$ (*regola di Thomas-Reiche-Kuhn*):

$$\begin{aligned} f_{n0} &= \frac{2m\omega_{n0}}{\hbar} |\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle|^2 = \frac{m\omega_{n0}}{\hbar} (2\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle) = \\ &= \frac{m\omega_{n0}}{\hbar} [(\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle) + (\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle)] \end{aligned}$$

che tramite la già più volte utilizzata regola di commutazione fra z e p_z (in §2.2, ragionamento per passare dalla (2.4) alla (2.5)):

$$\frac{1}{i\hbar} \frac{m\omega_{n0}}{\hbar} [(\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | p_z | \varphi_n \rangle) - (\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | p_z | \varphi_n \rangle)]$$

Dunque sommando e sfruttando la proprietà di completezza della base di autofunzioni si ha:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f_{n0} &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{n=0}^{\infty} [(\langle \varphi_n | p_z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | z | \varphi_n \rangle) - (\langle \varphi_n | z | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_0 | p_z | \varphi_n \rangle)] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} [(\langle \varphi_0 | p_z \mathbb{I} z | \varphi_0 \rangle - \langle \varphi_0 | z \mathbb{I} p_z | \varphi_0 \rangle)] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | p_z z - z p_z | \varphi_0 \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \varphi_0 | [p_z, z] | \varphi_0 \rangle = \frac{i\hbar}{i\hbar} \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = 1 \end{aligned}$$

⁶³In letteratura, per descrivere le proprietà di un mezzo materiale vengono fornite le forze dell'oscillatore e non il valore di aspettazione del momento di dipolo. D'altra parte, nell'espressione della forza dell'oscillatore è incluso il modulo quadro di tale valore di aspettazione.

Sebbene la forza dell'oscillatore nella teoria classica e nella teoria quantistica abbia due significati diversi (la prima è la frazione di atomi che oscillano con una certa frequenza propria, la seconda è l'elemento di matrice di un operatore), godono entrambe della stessa proprietà. Da un certo punto di vista, il fatto che valga questa proprietà nel caso quantistico lo si può considerare come un'evidenza sperimentale della proprietà di commutazione di z e P_z .

Si noti che poiché si è utilizzata la proprietà di completezza dell'autobase dell'Hamiltoniana imperturbata del sistema, questa quantità è composta anche da autovettori impropri (autostati dello spettro continuo). Dunque la somma che compare è in realtà in parte una somma e in parte un integrale.

Da quanto appena detto si possono trarre delle conclusioni sulla probabilità di transizione. Affinché la somma (che in parte è discreta e in parte è integrale) che compare nella proprietà di normalizzazione della forza dell'oscillatore quantistica sia finita, i termini devono andare a zero, e in particolare la parte continua dello spettro. D'altra parte l'espressione della forza dell'oscillatore contiene in se anche l'espressione dell'elemento di matrice del dipolo elettrico. E questo a sua volta è legato alla velocità di transizione (se si vuole considerare solo il termine di dipolo elettrico della perturbazione, che è quello dominante). Se ne può dedurre che la velocità (probabilità) di transizione decresce abbastanza rapidamente a mano a mano che si considerano energie sempre più alte. In altre parole, a parità di energia dell'onda incidente, le righe dello spettro di emissione devono diventare sempre più sottili, fino a scomparire, al crescere dell'energia.

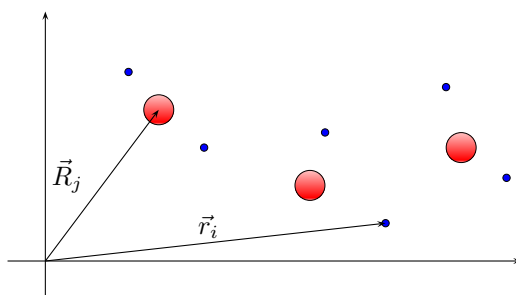
Capitolo 3

La Struttura Molecolare

3.1 Introduzione. Metodo di Born–Oppenheimer

La molecola è un sistema a molti corpi, per risolvere il quale si utilizza un approccio perturbativo.

Una molecola è definita come un sistema composto da N_N nuclei, ciascuno di massa M_j e numero atomico Z_j , e N_e elettroni. Siano \vec{R}_j e \vec{r}_i i vettori posizione rispettivamente dei nuclei e degli elettroni rispetto ad un sistema di riferimento:



L'Hamiltoniana completa di una molecola è allora espressa da:

$$H = - \underbrace{\sum_{j=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{\vec{R}_j}^2}_{T_N} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2}_{T_e} - \underbrace{\sum_{\substack{1 \leq j \leq N_N \\ 1 \leq i \leq N_e}} \frac{Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|^2}}_{V_{eN}} + \underbrace{\sum_{\substack{1 \leq j \leq N_N \\ 1 \leq k \leq N_N \\ j \neq k}} \frac{Z_j Z_k e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|^2}}_{V_{NN}} + \underbrace{\sum_{\substack{1 \leq i \leq N_e \\ 1 \leq l \leq N_e \\ i \neq l}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|^2}}_{V_{ee}}$$

dove i singoli termini rappresentano:

- T_N : l'energia cinetica dei nuclei,
- T_e : l'energia cinetica degli elettroni,
- V_{eN} : l'energia potenziale di interazione elettroni-nuclei,
- V_{NN} : l'energia potenziale di interazione nuclei-nuclei,
- V_{ee} : l'energia potenziale di interazione elettrone-elettrone

Siccome il rapporto tra la massa di un elettrone e del nucleo è molto piccolo (a seconda dell'atomo tale rapporto varia come ordine di grandezza tra 10^{-3} e 10^{-5}) si utilizza come base di partenza una

Hamiltoniana approssimata che considera i nuclei fissi:

$$H_e = - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2}_{T_e} - \overbrace{\sum_{\substack{1 \leq j \leq N_N \\ 1 \leq i \leq N_e}} \frac{Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|^2}}^{V_{eN}} + \overbrace{\sum_{\substack{1 \leq j \leq N_N \\ 1 \leq k \leq N_N \\ j \neq k}} \frac{Z_j Z_k e^2}{|\vec{R}_j - \vec{R}_k|^2}}^{V_{NN}} + \overbrace{\sum_{\substack{1 \leq i \leq N_e \\ 1 \leq l \leq N_e \\ i \neq l}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|^2}}^{V_{ee}}$$

che manca in effetti del termine di energia cinetica dei nuclei. Si noti che nell'approssimazione a nuclei fissi le posizioni dei nuclei diventano dei parametri, cioè delle costanti. Ne consegue che gli operatori ad essi associati, cioè gli operatori posizione dei nuclei, commutano con l'operatore Hamiltoniano degli elettroni H_e :

$$[H_e, \vec{R}_j] = 0$$

D'altra parte, anche nel caso di Hamiltoniana completa, la parte H_e commuta con i \vec{R}_j perché questa contiene operatori che agiscono solo sulle variabili \vec{r}_i .

Questa Hamiltoniana a nuclei fissi è relativamente facile da risolvere. Una volta trovato lo spettro, si può risolvere il moto degli elettroni (in questa approssimazione) e ottenere un'espressione del potenziale che essi generano.

Si vedrà che questo potenziale presenta dei punti di minimo.

Una volta trovato il potenziale generato dagli elettroni in questa approssimazione, sarà possibile ricavare il moto dei nuclei. Questo risulterà un moto di *oscillazione* attorno ai punti di minimo del potenziale generato dagli elettroni. Vedremo anche che il periodo di queste oscillazioni è molto maggiore dei tempi caratteristici del moto degli elettroni (periodi di rotazione) e dunque questo giustifica a posteriori l'aver risolto il moto degli elettroni con l'approssimazione a nuclei fissi. Questo modo di considerare il moto dei nuclei molto più lento di quello degli elettroni è detto *approssimazione di Born-Oppenheimer* o *adiabatica*. *I nuclei quindi si muovono quasi-staticamente rispetto agli elettroni, dunque lo spettro elettronico mantiene istante per istante invariata la sua struttura, variando solo i parametri che rappresentano le posizioni dei nuclei.*

Infine, si vedrà che i nuclei compiono anche un moto di *rotazione* intorno agli assi di simmetria molecolari.

Si calcherà ora la separazione in energia dei tre termini: rotazione degli elettroni, vibrazione e rotazione dei nuclei e se ne valuterà l'ordine di grandezza relativo.

- **Energia elettronica.** Si denoti con a la dimensione media della molecola. L'incertezza nella posizione degli elettroni è quindi dell'ordine di a stesso. Il principio di indeterminazione stabilisce che $\Delta x \Delta p \simeq \hbar$. Supponendo che l'ordine di grandezza di x e p sia lo stesso delle relative incertezze¹, si scrive $p \simeq \hbar/x \simeq \hbar/a$, il che implica per l'energia cinetica:

$$\frac{p^2}{m} \simeq \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

basandosi sul teorema del viriale, si suppone che l'ordine di grandezza dell'energia potenziale sia uguale a quello dell'energia cinetica e quindi uguale all'energia totale. Ne consegue che l'energia degli elettroni è dell'ordine di:

$$E_{el.} \simeq \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

- **Energia vibrazionale dei nuclei.** Posto che la vibrazione abbia un'ampiezza pari a ω_0 e adottando la definizione di quanto di energia di Plank si ha:

$$E_{vib.} = \hbar\omega_0$$

L'energia per separare un atomo (in questo caso: un nucleo) dalla molecola, ovvero l'energia potenziale di un nucleo nella molecola, può essere espressa come il potenziale di oscillatore

¹Ipotesi in realtà abbastanza naturale in fisica atomica.

armonico: $1/2M\omega_0x^2$, con M massa del nucleo e ω_0 la pulsazione, che si supponrà essere uguale a quella degli elettroni. Infatti, l'ordine di grandezza di questa energia deve essere lo stesso di quella degli elettroni perché è la stessa forza che lega gli elettroni o i nuclei nella molecola. Si può quindi scrivere:

$$M\omega_0^2a^2 = \frac{\hbar^2}{ma^2} \quad \rightarrow \quad \omega_0 = \frac{\hbar}{a^2\sqrt{mM}}$$

che sostituita nella relazione di Planck permette di ottenere:

$$E_{\text{vib.}} = \frac{\hbar^2}{a^2\sqrt{mM}}$$

e l'ordine di grandezza del rapporto rispetto all'energia degli elettroni è:

$$\frac{E_{\text{vib.}}}{E_{\text{el.}}} \simeq \frac{\hbar^2}{a^2\sqrt{mM}} \frac{ma^2}{\hbar^2} = \sqrt{\frac{m}{M}}$$

Si tratta dunque di un valore molto basso e questo giustifica il trascurare in prima approssimazione il moto di vibrazione dei nuclei.

- **Energia rotazionale dei nuclei.** Si consideri per semplicità il caso di una molecola biatomica. Si supponga che la massa dei due nuclei sia la stessa e valga M . Si supponga inoltre che la distanza tra i due nuclei sia dell'ordine del raggio atomico a . Il sistema è a tutti gli effetti un rotatore rigido, per il quale l'energia cinetica vale:

$$\frac{L^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$$

avendo sostituito al momento angolare L l'autovalore dell'operatore corrispondente $l(l+1)$. L'ordine di grandezza dell'energia di rotazione è allora:

$$E_{\text{rot.}} \simeq \frac{\hbar^2}{Ma^2}$$

L'ordine di grandezza del rapporto con l'energia elettronica è dato dunque da:

$$\frac{E_{\text{vib.}}}{E_{\text{el.}}} \simeq \sqrt{\frac{m}{M}} \quad \frac{E_{\text{rot.}}}{E_{\text{el.}}} \simeq \frac{m}{M}$$

la quantità fisicamente rilevante nel separare le energie, e quindi nel poter considerare separatamente i vari moti, è $\sqrt{m/M}$ che è dell'ordine di $1/100$. Le scale di energie sono quindi molto diverse rispetto a questi tre moti: la più grande è l'energia elettronica, vengono poi l'energia di vibrazione dei nuclei e quella di rotazione. Ad una separazione dei livelli di E è associata una frequenza E/\hbar , si può quindi concludere che il moto degli elettroni è più rapido del moto di vibrazione che a sua volta è molto più rapido di quello di rotazione dell'insieme. Il rapporto tra le frequenze di questi moti differenti è dell'ordine di 0.01: durante una rivoluzione completa dell'intera molecola i nuclei fanno circa 100 oscillazioni attorno alle loro posizioni di equilibrio e gli elettroni effettuano circa 10000 rivoluzioni.

Metodo di Born–Oppenheimer

Si supponga di conoscere già lo spettro dell'Hamiltoniana a nuclei fissi H_e . Lo spettro dell'Hamiltoniana completa può allora essere ricercata con un metodo variazionale utilizzando come funzione di prova una combinazione lineare delle autofunzioni $\varphi_i(\vec{r}, \vec{R})$ di H_e supposte note:

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(\vec{R})\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$$

Questa funzione di prova è dunque combinazione lineare delle autofunzioni dell'Hamiltoniana a nuclei fissi. In un certo senso queste sono le autofunzioni del solo sistema di elettroni e si può quindi parlare

di “spettro elettronico”. Poiché l’Hamiltoniana completa descrive un sistema in cui sia gli elettroni che i nuclei si muovono, questa funzione di prova deve dipendere dalle \vec{R} oltre che dalle \vec{r} . Nella φ_n si deve quindi aggiungere una dipendenza da \vec{R} , cosa che deve valere anche per i coefficienti Φ_n della combinazione lineare.

Come è noto, il metodo variazionale si basa sulla proprietà dell’autovalore dello stato fondamentale espressa dalla seguente relazione:

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | H | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle}{\langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle}$$

Per rendere le cose più semplici, invece di risolvere un problema di minimo per la frazione al membro di destra si può risolvere invece un problema di minimo condizionato per il solo numeratore con la condizione che il denominatore valga 1 (cioè che la funzione di prova sia normalizzata). La condizione sarà quindi:

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \Rightarrow \langle \psi | \psi \rangle - 1 = 0$$

Seguendo la procedura del metodo dei moltiplicatori di Lagrange, si cerca il minimo della funzione:

$$G(\Phi_1, \dots, \Phi_n, E) = \langle \psi | H | \psi \rangle - E [\langle \psi | \psi \rangle - 1]$$

con E moltiplicatore di Lagrange. Siccome occorre calcolare la variazione di questo funzionale (per poi porla uguale a zero e trovare così il minimo) si può sin da ora trascurare l’1, la variazione di una costante è infatti nulla.

I prodotti scalari sono degli integrali su \vec{r} e \vec{R} . Infatti si sta cercando lo spettro dell’Hamiltoniana completa e dunque senza l’ipotesi di nuclei fissi. Le posizioni dei nuclei non sono pertanto dei parametri costanti, e le funzioni d’onda che rappresentano lo stato del sistema sono funzioni sia di \vec{r} che di \vec{R} . Il prodotto scalare sullo spazio di Hilbert è dunque una doppia integrazione su \vec{r} e \vec{R} .

Il funzionale di cui occorre trovare il minimo è quindi:

$$\langle \psi | T_N + H_e | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle$$

essendo il moltiplicatore di Lagrange un numero, esso può essere portato all’interno del prodotto scalare, il che permette di riscrivere il funzionale come:

$$\langle \psi | T_N + H_e | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | T_N + H_e | \psi \rangle - \langle \psi | E | \psi \rangle = \langle \psi | T_N + H_e - E | \psi \rangle = 0$$

ed esplicitando la forma della $\psi(\vec{r}, \vec{R})$:²

$$\left\langle \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \middle| T_N + H_e - E \middle| \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) \right\rangle$$

si noti che nelle due espressioni (bra e ket) la somma è su due indici diversi. Esplicitando il prodotto scalare si ha:

$$\iint_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \varphi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) [T_N + H_e - E] \Phi_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} d\vec{R}$$

Si tralasci per il momento il termine di energia cinetica dei nuclei T_N e si consideri la sola parte:

$$\iint_0^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \varphi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) [H_e - E] \Phi_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} d\vec{R}$$

ora, H_e commuta con \vec{R} e quindi con qualunque funzione di \vec{R} stesso, per cui:³

$$[H_e, \vec{R}] = 0 \Rightarrow [H_e, \Phi(\vec{R})] = 0$$

²A scanso di dubbi, il metodo variazionale di Hartree-Fock è diverso perché in quel caso nei bra e ket ci sono dei prodotti e non delle somme.

³Per i commutatori vale la seguente relazione:

$$[\hat{q}_i, \mathcal{F}(\hat{q}, \hat{p})] = i\hbar \frac{\partial \mathcal{F}(\hat{q}, \hat{p})}{\partial \hat{p}_i} \quad [\mathcal{G}(\hat{q}, \hat{p}), \hat{p}_i] = i\hbar \frac{\partial \mathcal{G}(\hat{q}, \hat{p})}{\partial \hat{q}_i}$$

per ogni funzione che sia sviluppabile in serie di Taylor.

quindi:

$$H_e \Phi_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi_m(\vec{R}) H_e \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi_m(\vec{R}) E_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R})$$

invertendo le sommatorie con le integrazioni, l'elemento di matrice da minimizzare diventa dunque:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \int \int_0^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \varphi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \left[E_m(\vec{R}) - E \right] \Phi_m(\vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{R} d\vec{r}$$

dove $E_m(\vec{R})$ è l'autovalore di H_e corrispondente all'autofunzione $\varphi_m(\vec{r}, \vec{R})$. Dall'integrale in $d\vec{r}$ può essere portato fuori tutto ciò che non dipende da \vec{r} stesso:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \left[E_m(\vec{R}) - E \right] \Phi_m(\vec{R}) d\vec{R} \int_0^{\infty} \varphi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r}$$

Grazie alla proprietà di ortonormalità della base di autofunzioni di H_e , si ha:⁴

$$\int_0^{\infty} \varphi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \varphi_m(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = \delta_{n,m}$$

questo implica che la sommatoria sull'indice m si riduce ad un solo termine in n :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \left[E_m(\vec{R}) - E \right] \Phi_m(\vec{R}) \delta_{n,m} d\vec{R} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \Phi_n^*(\vec{R}) \left[E_n(\vec{R}) - E \right] \Phi_n(\vec{R}) d\vec{R}$$

Si può quindi aggiungere il termine di energia cinetica dei nuclei T_N e calcolare la variazione:

$$\delta \langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | T_N + H_e - E | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$$

Poiché bisogna imporre che si annulli la variazione di questo funzionale quando si fa variare ognuna delle funzioni $\Phi(\vec{R})$, si considera la variazione della generica $\Phi_k(\vec{R})$. Questo significa che una delle due sommatorie sparisce.⁵

$$\langle \delta \Phi_k(\vec{R}) \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}) | T_N + H_e - E | \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + \text{complessi coniugati} = 0$$

i complessi coniugati derivano dai termini con la variazione a destra (ket). Si noti che si variano solo le $\Phi_k(\vec{R})$ perché sono queste i parametri variazionali e non le $\varphi_k(\vec{r}, \vec{R})$. Le funzioni di prova sono infatti delle combinazioni di lineari delle $\varphi_k(\vec{r}, \vec{R})$ i cui coefficienti (che dipendono da \vec{R}) sono le $\Phi_k(\vec{R})$.

Utilizzando la definizione appena trovata per $\langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | H_e - E | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle$, si ha:

$$\begin{aligned} \delta \langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | T_N + H_e - E | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle &= \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[\int \int_0^{\infty} \delta \Phi_k^*(\vec{R}) \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) T_N \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} d\vec{R} \right] + \\ &\quad + \int_0^{\infty} \delta \Phi_k^*(\vec{R}) \left[E_k(\vec{R}) - E \right] \Phi_k(\vec{R}) d\vec{R} + \text{complessi coniugati} = 0 \end{aligned}$$

nel secondo integrale sono andate via entrambe le sommatorie: una per l'ortonormalità delle autofunzioni di H_e , l'altra perché si è fissato $n = k$ nell'equazione variazionale. Nel primo termine, invece, rimane l'equazione variazionale fissata, ma non si può utilizzare la condizione di ortonormalità: resta quindi una sommatoria. La sommatoria ha pertanto come argomento solo il primo integrale.

⁴Notare che sebbene in generale il risultato di un integrale delle φ_k dipenda da \vec{R} , questo integrale in particolare non ha dipendenza da \vec{R} a causa proprio della loro proprietà di ortonormalità.

⁵Si sta in pratica fissando una particolare $\Phi_k(\vec{R})$ e scrivendo l'equazione di variazione solo per questa.

Ponendo ora:

$$\chi_k(\vec{R}) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) T_N \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} + [E_k(\vec{R}) - E] \Phi_k(\vec{R})$$

l'equazione variazionale assume la forma:

$$\delta \langle \psi(\vec{r}, \vec{R}) | T_N + H_e - E | \psi(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = \int_0^{\infty} \delta \Phi_k^*(\vec{R}) \chi_k(\vec{R}) d\vec{R} + \text{complessi coniugati}$$

Ora, la variazione $\delta \Phi_k^*(\vec{R})$ è arbitraria, per cui si può porre $\delta \Phi_k^*(\vec{R}) = \delta_\epsilon \chi_k(\vec{R})$, con $\delta_\epsilon \in \mathbb{R}$ piccolo a piacere ma non nullo. Esplicitando i termini indicati precedentemente con la dicitura “complessi coniugati”, la k-sima condizione di minimo diventa allora:

$$\int_0^{\infty} [\delta_\epsilon \chi_k^*(\vec{R}) \chi_k(\vec{R}) + \chi_k^*(\vec{R}) \delta_\epsilon \chi_k(\vec{R})] d\vec{R} = 0$$

ma:

$$\int_0^{\infty} [\delta_\epsilon \chi_k^*(\vec{R}) \chi_k(\vec{R}) + \chi_k^*(\vec{R}) \delta_\epsilon \chi_k(\vec{R})] d\vec{R} = 2\delta_\epsilon \int_0^{\infty} \chi_k^*(\vec{R}) \chi_k(\vec{R}) d\vec{R} = 2\delta_\epsilon |\chi_k(\vec{R})|^2 = 0$$

ovvero $\chi_k(\vec{R}) = 0$. La condizione di minimo è quindi (in analogia alle equazioni di Hartree e Hartree-Fock):

$$\boxed{\sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) T_N \Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} + [E_k(\vec{R}) - E] \Phi_k(\vec{R}) = 0} \quad (3.1)$$

Evidentemente, esiste un'equazione di questo tipo per ogni valore di k : devono pertanto essere messe a sistema per ottenere un sistema di equazioni in $\Phi_k(\vec{R})$. Si noti che si tratta di un sistema di equazioni accoppiate, perché a causa della sommatoria su n in ognuna delle equazioni compaiono tutte le altre $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$.⁶

Occorre ora esplicitare l'azione dell'operatore T_N per poterlo sostituire nella precedente:

$$\hat{T}_N [\Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})] = - \sum_{j=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_j^2} [\Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})]$$

con la notazione $\sum_j^{N_N}$ si intende qui la sommatoria estesa alle tre componenti di ogni vettore posizione \vec{R} dei nuclei. Esplicitando ora il calcolo delle derivate:

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}} [\Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})] = \frac{\partial \Phi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) + \Phi_n(\vec{R}) \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}}$$

e quindi per la derivata seconda:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} [\Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})] &= \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \left[\frac{\partial \Phi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) + \Phi_n(\vec{R}) \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}} \right] = \\ &= \frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}^2} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) + \frac{\partial \Phi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial \Phi_n(\vec{R})}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}} + \Phi_n(\vec{R}) \frac{\partial^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}^2} \end{aligned}$$

ovvero, in definitiva:

$$\begin{aligned} \hat{T}_N [\Phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})] &= \\ &= - \sum_{j=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \left[\frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j) + 2 \frac{\partial \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} + \Phi_n(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \right] \end{aligned}$$

⁶A volte ci si riferisce a queste come “Equazioni di Eulero-Lagrange” perché risultano dall'applicazione di un metodo variazionale.

che sostituita nelle equazioni variazionali (3.1):

$$-\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \left[\frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j) + \right. \\ \left. + 2 \frac{\partial \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} + \Phi_n(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \right] d\vec{r} + [E_k(\vec{R}) - E] \Phi_k(\vec{R}) = 0$$

Si consideri ora il primo termine della prima parentesi. Tutto ciò che non dipende da \vec{r} può essere portato fuori dall'integrale:

$$-\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j) d\vec{r} = \\ = -\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j) d\vec{r}$$

In base alla proprietà di ortonormalità della base di autofunzioni di H_e , l'integrale si riduce ad una δ_{kn} e pertanto al sommatoria lascia un solo termine:

$$-\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \delta_{kn} = -\sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \frac{\partial^2 \Phi_k(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2}$$

In questa espressione si può riconoscere l'operatore di energia cinetica dei nuclei applicato al solo coefficiente $\Phi_k(\vec{R}_j)$ e dunque il primo termine si riduce a $T_N \Phi_k(\vec{R})$. Le equazioni variazionali diventano quindi:

$$T_N \Phi_k(\vec{R}) - \\ -\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \int_0^{\infty} \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \left[2 \frac{\partial \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} + \Phi_n(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \right] d\vec{r} + \\ + [E_k(\vec{R}) - E] \Phi_k(\vec{R}) = 0$$

Portando al secondo membro quello che rimane del termine di energia cinetica dei nuclei (secondo e terzo termine), in modo che al primo membro rimanga solo quello che non dipende più da \vec{r} :

$$[T_N + E_k(\vec{R}) - E] \Phi_k(\vec{R}) = \\ = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \left[\int_0^{\infty} 2 \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \Phi_n(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} d\vec{r} + \int_0^{\infty} \Phi_n(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} d\vec{r} \right]$$

A questo punto si introduce l'approssimazione adiabatica che consiste, come detto sopra, nel supporre che il moto dei nuclei sia molto più lento del moto degli elettroni, in modo che questi ultimi seguano adiabaticamente i primi. Più precisamente questa approssimazione consiste nel supporre che il moto dei nuclei, rappresentato da $\vec{R}(t)$, sia tale che se gli elettroni al tempo $t = t_0$ si trovano in un certo autostato $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R}(t_0))$ dell'Hamiltoniana a nuclei fissi, allora al tempo t si trovano nello stato $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R}(t))$, cioè nello stesso autostato dell'Hamiltoniana a nuclei fissi (caratterizzato dallo stesso numero quantico principale n), ma con la posizione dei nuclei "evoluta". *Questa approssimazione comporta che si possa eliminare la somma su n al secondo membro.* Infatti, supponendo che il sistema al tempo t_0 si trovava in un certo autostato di H_e , in tutti i tempi successivi si troverà nello stesso autostato (caratterizzato dallo stesso numero quantico) sebbene la sua forma cambierà adattandosi (adiabaticamente) al moto dei nuclei grazie al parametro $\vec{R}(t)$. *Si può quindi supporre*

che il sistema al tempo $t = 0$ si trova in un autostato di H_e (cioè i coefficienti della funzione di prova sono tutti nulli tranne uno) e l'approssimazione adiabatica consiste nel supporre che questo continui ad essere vero ad ogni istante successivo.

Il sistema di equazioni variazionali si riducono quindi ad una sola equazione:

$$\begin{aligned} & \left[T_N + E_k(\vec{R}) - E \right] \Phi_k(\vec{R}) = \\ & = \sum_{\vec{j}=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_j} \left[\int_0^\infty 2\varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \Phi_k(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} d\vec{r} + \int_0^\infty \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_k(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} d\vec{r} \right] \end{aligned}$$

Si passerà ora a sviluppare i due termini al secondo membro di quest'ultima formulazione. Il primo termine dell'equazione:

$$\int_0^\infty 2\varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \Phi_k(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} d\vec{r} = \frac{\partial \Phi_k(\vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} \int_0^\infty 2\varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j} d\vec{r}$$

Si noti intanto che le autofunzioni dell'Hamiltoniana a nuclei fissi sono funzioni reali.⁷ Ciò premesso, la proprietà di normalizzazione delle $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ si può scrivere in questo modo:

$$\int_0^\infty \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = 1$$

e derivando entrambi i membri rispetto a \vec{R}_j :

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = \frac{\partial}{\partial \vec{R}_j} 1 \rightarrow \\ & \int_0^\infty 2\varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) \frac{\partial \varphi_n(\vec{r}, \vec{R})}{\partial \vec{R}_j} \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}) d\vec{r} = 0 \end{aligned}$$

Il primo termine è pertanto nullo. Il secondo termine invece:

$$\frac{\hbar^2}{2M_j} \int_0^\infty \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_k(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} d\vec{r}$$

si può trascurare, perché è dell'ordine di grandezza dell'energia rotazionale dei nuclei, la più piccola in gioco. Infatti per separare un atomo dal resto della molecola lo si deve portare ad una distanza dell'ordine di a dalla sua posizione di equilibrio, cioè un incremento di $\Delta \vec{R} \simeq a$ è necessario per trasformare la funzione $\varphi_n(\vec{r}, \vec{R})$ in una funzione $\varphi'(\vec{r}, \vec{R})$ ortogonale ad essa:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_k(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} d\vec{r} &= - \int_0^\infty \left[\frac{\partial \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} \right]^2 d\vec{r} \simeq \\ &\simeq - \int_0^\infty \left[\frac{\varphi'(\vec{r}, \vec{R}_j) - \varphi_n(\vec{r}, \vec{R}_j)}{a} \right]^2 d\vec{r} \simeq \\ &\simeq - \int_0^\infty \frac{\varphi'^2(\vec{r}, \vec{R}_j) + \varphi_n^2(\vec{r}, \vec{R}_j)}{a^2} d\vec{r} \simeq - \frac{2}{a^2} \end{aligned}$$

e quindi questo termine è dell'ordine di grandezza:

$$\frac{\hbar^2}{2M_j} \int_0^\infty \varphi_k^*(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_k(\vec{R}_j) \frac{\partial^2 \varphi_k(\vec{r}, \vec{R}_j)}{\partial \vec{R}_j^2} d\vec{r} \simeq \left| \frac{\hbar^2}{Ma^2} \right|$$

⁷Questo è lecito in quanto si dimostra che se non ci sono altre simmetrie – solo se non c'è degenerazione – e se l'invarianza per inversione temporale vale per molecole a più di 1 elettrone, allora la fase della funzione d'onda si può scegliere in modo che la funzione d'onda sia reale.

ovvero proprio quella dei quanti rotazionali.

Dunque, l'equazione che fornisce una stima con il metodo variazionale dell'autovalore di stato fondamentale dell'Hamiltoniana completa (nell'ipotesi adiabatica e trascurando il piccolo termine correttivo dell'ordine di grandezza dell'energia rotazionale) diventa:

$$[T_N + E_k(\vec{R}) - E]\Phi_k(\vec{R}) = 0 \quad (3.2)$$

che è una forma simile ad un'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo. La similitudine è comunque solo apparente, in quanto le $\Phi_k(\vec{R})$ non sono autofunzioni.⁸ Siccome dipende solo da \vec{R} , la si può considerare come una funzione d'onda che descrive lo stato del sistema composto dai soli nuclei.

Sussiste ora l'importante interpretazione:

Il moltiplicatore di Lagrange E assume, nell'ipotesi adiabatica, il significato di autovalore dell'energia dell'Hamiltoniana completa.

Infatti, l'equazione di Schrödinger per l'Hamiltoniana completa è:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{tot.}}\psi(\vec{r}, \vec{R})$$

ovvero:

$$(T_N + H_e)\Phi_k(\vec{R})\varphi_k(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{tot.}}\Phi_k(\vec{R})\varphi_k(\vec{r}, \vec{R})$$

a questo punto, utilizzando il fatto che H_e commuta con $\Phi_k(\vec{R})$ si scrive:

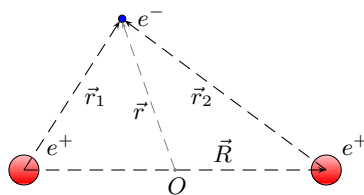
$$(T_N + H_e - E_{\text{tot.}})\Phi_k(\vec{R})\varphi_k(\vec{r}, \vec{R}) = [T_N + E_k(\vec{R}) - E_{\text{tot.}}]\Phi_k(\vec{R}) = 0$$

e per confronto diretto con la (3.2) permette di stabilire che E è proprio l'autovalore dell'Energia totale $E_{\text{tot.}}$.

3.2 Struttura elettronica della molecola ione idrogeno H_2^+

3.2.1 Introduzione

Si vuole ora studiare la molecola ione idrogeno. Il sistema *molecola ione idrogeno* H_2^+ è costituito da un elettrone in comune a due protoni (nuclei di idrogeno), in altri termini si tratta di una molecola di idrogeno H_2 cui è stato sottratto un elettrone (si veda la figura seguente).



Coerentemente con quanto visto nel paragrafo precedente, ed in particolare con il metodo (variazionale) di Born–Oppenheimer, si considera la cosiddetta Hamiltoniana a nuclei fissi.

Questo studio fornirà le autofunzioni φ_n , che potranno in seguito essere usate per trovare le autofunzioni dell'Hamiltoniana completa. In altri termini, si studia ora il moto (lo spettro dell'energia) degli elettroni e successivamente, in base ai risultati di questo studio, si ricaverà anche il moto (lo spettro dell'energia) dei nuclei.

Coordinate Ellittiche

Si dimostra che introducendo un sistema di coordinate curvilinee è possibile risolvere esattamente per separazione di variabili l'equazione di Schrödinger relativa all'Hamiltoniana H_e (nella quale quindi sia stato trascurato il termine relativo all'interazione tra i nuclei). In particolare

⁸Dipendono infatti solo da \vec{R} .

si possono utilizzare le coordinate ellittiche, in cui il laplaciano è separabile. Questo sistema di coordinate è definito da un asse su cui è assegnata una coppia di punti P_1 e P_2 : la posizione di un punto P dello spazio è individuata in modo univoco dalla posizione angolare ϕ del piano passante per P_1 , P_2 e P (angolo di rotazione intorno all'asse del legame) e dalla ellisse e dall'iperbole che su questo piano hanno come fuochi i punti P_1 e P_2 e si intersecano nel punto P . Queste due coniche sono specificate univocamente dalla coppia di parametri:

$$\begin{cases} \mu = \frac{\vec{r}_1 + \vec{r}_2}{\vec{R}} & 1 \leq \mu \leq \infty \\ \nu = \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{\vec{R}} & -1 \leq \nu \leq 1 \\ 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \vec{r}_1 = (\mu + \nu) \frac{\vec{R}}{2} \\ \vec{r}_2 = (\mu - \nu) \frac{\vec{R}}{2} \end{cases}$$

Lo jacobiano della trasformazione $\{x, y, z\} \mapsto \{\mu, \nu, \phi\}$ è dato da:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \mu} & \frac{\partial y}{\partial \mu} & \frac{\partial z}{\partial \mu} \\ \frac{\partial x}{\partial \nu} & \frac{\partial y}{\partial \nu} & \frac{\partial z}{\partial \nu} \\ \frac{\partial x}{\partial \phi} & \frac{\partial y}{\partial \phi} & \frac{\partial z}{\partial \phi} \end{vmatrix} = \frac{1}{(r_1 r_2)^2} \frac{R}{2} (\mu^2 - \nu^2) = \frac{R^3 (\mu^2 - \nu^2)}{8} \quad \left(\mu^2 - \nu^2 = \frac{4r_1 r_2}{R^2} \right)$$

per cui:

$$d\vec{r} = \frac{R^3 (\mu^2 - \nu^2)}{8} d\mu d\nu d\phi$$

Le trasformazioni di simmetria di H_e sono le rotazioni attorno all'asse $P_1 P_2$, le riflessioni S_u attraverso un qualunque piano passante per questo asse e l'inversione I attraverso il punto medio del segmento $\overline{P_1 P_2}$.

In questo contesto non saranno dati ulteriori dettagli sulla separazione delle variabili.

Il problema in studio è un problema a tre corpi, si può comunque separare il moto del baricentro dal moto interno dei nuclei e quello degli elettroni rispetto al baricentro. A questo fine si cambiano coordinate e, indicato con \vec{r}_1 e \vec{r}_2 i vettori distanza dell'elettrone dai due nuclei, sia \vec{R} il vettore distanza dei due nuclei. Indicato con O il punto medio del segmento $|\vec{R}|$ che congiunge i due nuclei preso come origine del sistema di riferimento,⁹ sia \vec{r} il vettore posizione dell'elettrone rispetto a questo punto. Sussistono quindi le relazioni:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \rightarrow r_1 = \left| \vec{r} + \frac{\vec{R}}{2} \right| \\ \vec{r}_2 &= \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \rightarrow r_2 = \left| \vec{r} - \frac{\vec{R}}{2} \right| \end{aligned}$$

in quanto segue si farà inoltre la posizione:

$$r \equiv |\vec{r}| \quad R \equiv |\vec{R}|$$

Nell'approssimazione a nuclei fissi, l'Hamiltoniana del sistema è dunque data da:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R}$$

Si noti che nel limite di $R \rightarrow 0$, H_e diventa l'Hamiltoniana dell'atomo di Elio ionizzato una volta He^+ con lo spettro di Rydberg $-\frac{4}{n^2}$ Rydberg, mentre nel limite opposto (cioè quando i due protoni sono molto lontani tra loro) l'elettrone è vicino ad uno solo dei protoni e $\vec{R} \gg a_0$ (a_0 raggio di Bohr). Allora, se l'elettrone si trova ad esempio vicino al protone 1:

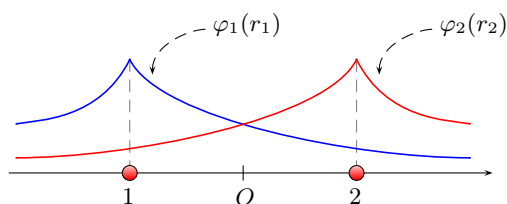
$$\frac{e^2}{r_2} \simeq \frac{e^2}{R}$$

⁹A causa della piccola massa dell'elettrone rispetto alla massa totale del sistema ($m_e \simeq 0.02\% M_{H_2^+}$), questo si può ritenere sostanzialmente coincidente con il baricentro del sistema.

e l'Hamiltoniana a nuclei fissi diventa quella di un atomo di idrogeno collocato in $-\vec{R}/2$ e quindi con le autofunzioni dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno:

$$H \simeq -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r_1}$$

È naturale quindi pensare che una combinazione lineare degli orbitali $1s$ centrati sui protoni in P_1 e P_2 sia una approssimazione ragionevole dello stato fondamentale dell'Hamiltoniana H . Per risolvere il problema si applicherà quindi il cosiddetto metodo LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) che consiste in *un metodo variazionale utilizzando come funzione di prova una combinazione lineare delle funzioni d'onda dei singoli atomi*. In questo caso, si avranno due funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno (i cosiddetti *atomic orbitals*) centrate sui due nuclei:



dove le due funzioni funzioni d'onda sono esplicitamente:¹⁰

$$\varphi_1(r_1) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_1}{a_0}} \quad \varphi_2(r_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r_2}{a_0}}$$

La funzione di prova per il metodo variazionale è pertanto data da:

$$\psi(\vec{r}) = C_1\varphi_1(r) + C_2\varphi_2(r)$$

con C_1 e C_2 parametri variazionali.

È possibile naturalmente aggiungere altri parametri variazionali per migliorare l'approssimazione, come sarà visto più avanti. Inoltre, come accennato nel riquadro sulle coordinate ellittiche, è possibile risolvere esattamente l'Hamiltoniana utilizzando delle coordinate ellittiche e il metodo di separazione delle variabili, e dunque si può valutare l'accuratezza del metodo variazionale confrontando quest'ultimo con i risultati esatti. Il metodo variazionale si può estendere a molecole più complesse.

Si ricordi che gli orbitali atomici sono (orto)normalizzati, ma non sono in principio ortogonali fra loro:

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 1 \quad \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1 \quad (3.3)$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_1 \rangle \equiv \mathcal{S}(R) \neq 0 \quad (3.4)$$

dove $\mathcal{S}(R)$ prende il nome di *Integrale di Ricoprimento* o di *Sovrapposizione*. È possibile cambiare base ortogonalizzando, ma sarebbe controproducente perché è preferibile tenere traccia dei singoli orbitali atomici e avere quindi una soluzione per la funzione d'onda molecolare come combinazione di questi, in modo da facilitare l'interpretazione fisica.

Il metodo variazionale, come è ormai noto, consiste nel calcolare il valore di aspettazione di H sulla funzione di prova $\psi(\vec{r})$ e minimizzarlo rispetto ai parametri C_1 e C_2 ; ovvero imporre l'annullamento della variazione del funzionale che ne risulta, cioè in ultima analisi l'annullamento delle derivate parziali rispetto ai parametri variazionali.

Si può dimostrare che questo è equivalente a diagonalizzare l'Hamiltoniana nel sottospazio generato dai due orbitali atomici. La dimostrazione consiste nello sviluppare i calcoli nei due modi e mostrare che conducono ad uno stesso risultato.¹¹

¹⁰Si parla qui dello stato fondamentale, quindi nella combinazione lineare si suppone che intervengano solo le funzioni d'onda atomiche dello stato fondamentale.

¹¹Il motivo di questo risiede nel teorema di Riesz, che dice che variando la funzione di prova in tutto lo spazio di Hilbert, i valori di minimo sono proprio gli autovalori. Se si restringe ad un sottospazio si otterranno gli autovalori del restringimento di H al sottospazio.

3.2.2 Diagonalizzazione della matrice Hamiltoniana

Si proceda quindi a diagonalizzare l'Hamiltoniana H nel sottospazio generato da φ_1 e φ_2 :

$$\begin{aligned} H(C_1\varphi_1(r) + C_2\varphi_2(r)) &= E(C_1\varphi_1(r) + C_2\varphi_2(r)) \rightarrow \\ C_1H\varphi_1(r) + C_2H\varphi_2(r) &= E(C_1\varphi_1(r) + C_2\varphi_2(r)) \end{aligned}$$

moltiplicando ambo i membri a sinistra una volta per φ_1 e una volta per φ_2 :¹²

$$\begin{cases} C_1\langle\varphi_1 | H | \varphi_1\rangle + C_2\langle\varphi_1 | H | \varphi_2\rangle &= E(C_1\langle\varphi_1 | \varphi_1\rangle + C_2\langle\varphi_1 | \varphi_2\rangle) \\ C_1\langle\varphi_2 | H | \varphi_1\rangle + C_2\langle\varphi_2 | H | \varphi_2\rangle &= E(C_1\langle\varphi_2 | \varphi_1\rangle + C_2\langle\varphi_2 | \varphi_2\rangle) \end{cases}$$

che in base alle (3.3),(3.4) e con la notazione $H_{ij} = \langle\varphi_i | H | \varphi_j\rangle$ diventano:¹³

$$\begin{cases} C_1H_{11} + C_2H_{12} = EC_1 + EC_2\mathcal{S}(R) \\ C_1H_{21} + C_2H_{22} = EC_1\mathcal{S}(R) + EC_2 \end{cases}$$

e questo è un sistema nelle incognite C_1 e C_2 . Riordinando i termini:

$$\begin{cases} C_1(H_{11} - E) + C_2[H_{12} - E\mathcal{S}(R)] = 0 \\ C_1[H_{21} - E\mathcal{S}(R)] + C_2(H_{22} - E) = 0 \end{cases}$$

si ottiene un sistema omogeneo in cui C_1 e C_2 sono le incognite, gli elementi di matrice H_{ij} e l'integrale di ricoprimento $\mathcal{S}(R)$ sono delle quantità calcolabili, e E è un parametro da determinare. Affinché non si abbia la sola soluzione banale occorre imporre che il determinante della matrice dei coefficienti si annulli. Poiché si tratta di trovare le soluzioni di un'equazione di secondo grado, saranno possibili due valori di E .

$$[H_{11} - E][H_{22} - E] - [H_{12} - E\mathcal{S}(R)][H_{21} - E\mathcal{S}(R)] = 0 \quad (3.5)$$

Gli elementi diagonali della matrice sono dati da:

$$H_{11} = \langle\varphi_1 | -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{r_1}^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{R} | \varphi_1\rangle$$

si noti che i primi due termini costituiscono una Hamiltoniana di atomo di idrogeno centrata sul protone 1.¹⁴ Poiché si sta calcolando l'elemento di matrice su un'autofunzione di atomo di idrogeno centrato in 1 (cioè φ_1), al posto di questo pezzo si può scrivere il corrispondente autovalore dello stato fondamentale E_H :

$$H_{11} = -E_H + \frac{e^2}{R} - \mathcal{C}(R) = H_{22} \quad (3.6)$$

dove si è posto (*Integrale Coulombiano*):

$$\mathcal{C}(R) \equiv \langle\varphi_2 | \frac{e^2}{r_1} | \varphi_2\rangle = \langle\varphi_1 | \frac{e^2}{r_2} | \varphi_1\rangle = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_2} \varphi_1(r) dr d\Omega \quad (3.7)$$

¹²Si proietta cioè l'equazione nei due sottospazi, il che significa risolvere l'equazione per componenti nei sottospazi generati da φ_1 e φ_2 .

¹³Siccome le funzioni φ_1 e φ_2 sono reali, risulta:

$$\int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \hat{H} \varphi_2(r) dr d\Omega = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1(r) \hat{H} \varphi_2(r) dr d\Omega = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r_1}{a_0}} \hat{H} e^{-\frac{r_2}{a_0}} dr d\Omega \rightarrow H_{12} = H_{21}$$

¹⁴Il laplaciano nell'Hamiltoniana di questo sistema non è realmente rispetto a \vec{r}_1 , ma rispetto a \vec{r} . Tuttavia questi due laplaciani sono uguali, in quanto quest'ultimo è un operatore differenziale e i due vettori differiscono per definizione per un vettore costante.

Con analoghi calcoli si trovano gli elementi fuori diagonale:

$$H_{12} = -E_H \mathcal{S}(R) + \frac{e^2}{R} \mathcal{S}(R) - \mathcal{A}(R) = H_{21} \quad (3.8)$$

dove si è posto (*Integrale di Risonanza*):

$$\mathcal{A}(R) \equiv \langle \varphi_1 | \frac{e^2}{r_1} | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_2 | \frac{e^2}{r_2} | \varphi_1 \rangle = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_1} \varphi_2(r) dr d\Omega \quad (3.9)$$

Lo studio dettagliato dei tre integrali $\mathcal{S}(R)$, $\mathcal{C}(R)$ e $\mathcal{A}(R)$ sarà effettuato in §3.2.3.

Metodo variazionale: Significato del parametro E

Bisogna ricordare che si è partiti con un metodo variazionale per trovare l'autostato fondamentale del sistema. La funzione di prova non è tuttavia normalizzata, occorre dunque imporre la normalizzazione come condizione aggiuntiva. Il problema di minimizzare il funzionale del metodo variazionale diventa quindi un problema di minimo condizionato, da risolvere con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange, e dove il parametro E è proprio il moltiplicatore di Lagrange.

Si è poi detto che i calcoli sono identici se si imposta un'equazione agli autovalori nel sottospazio generato dalla funzione di prova. In questo secondo approccio il parametro E ha un significato di autovalore dell'energia del sistema.

Per interpretare fisicamente il parametro E , si considera buono il significato proveniente dal secondo approccio, ovvero quello di energia del sistema. In particolare, si può dire che E rappresenta l'autovalore della restrizione dell'operatore Hamiltoniano al sottospazio individuato dalla funzione di prova, e analogamente per le corrispondenti autofunzioni.

Se si volesse portare avanti l'approccio variazionale solito, si dovrebbero trovare i valori dei parametri variazionali che minimizzano il funzionale (sistema lineare omogeneo) e poi sostituirli nel funzionale per avere una stima dell'energia.

Per risolvere il sistema lineare omogeneo in C_1 e C_2 si sfrutta la relazione (3.5), che – si ricordi – viene dalla richiesta che il sistema non abbia la sola soluzione banale. Utilizzando il fatto che $H_{11} = H_{22}$ e $H_{12} = H_{21}$, l'equazione diviene:

$$[H_{11} - E]^2 - [H_{12} - ES(R)]^2 = 0 \Rightarrow [H_{11} - E] = \pm [H_{12} - ES(R)] \quad (3.10)$$

Questa è la relazione che in definitiva deve essere soddisfatta perché si abbia una soluzione non banale del sistema in C_1 e C_2 e che, una volta sostituita nel sistema stesso, permette di ricavare:

$$\begin{cases} C_1(H_{11} - E) \pm C_2(H_{11} - E) = 0 \\ C_1(H_{11} - E) \pm C_2(H_{11} - E) = 0 \end{cases}$$

ovvero, le due equazioni coincidenti:

$$\begin{cases} C_1 = \mp C_2 \\ C_1 = \mp C_2 \end{cases}$$

Dunque in definitiva le autofunzioni (normalizzate) del livello fondamentale hanno la forma:

$$\psi(\vec{r}) = C_1 \varphi_1(r) + C_2 \varphi_2(r) = \begin{cases} \psi_+(r) = \frac{1}{\sqrt{2[1 + \mathcal{S}(R)]}} [\varphi_1(r) + \varphi_2(r)] \\ \psi_-(r) = \frac{1}{\sqrt{2[1 - \mathcal{S}(R)]}} [\varphi_1(r) - \varphi_2(r)] \end{cases}$$

Queste due autofunzioni rappresentano i due stati della molecola, detti *bonding* e *antibonding* per i motivi discussi in §3.2.4, e sono le autofunzioni corrispondenti ai due valori possibili dell'energia E .

3.2.3 Calcolo degli autovalori dell'energia E

Si riprenda ora in considerazione l'equazione (3.10). Si faccia molta attenzione al fatto che in questa relazione il segno “-” implica la soluzione $C_2 = +C_1$, mentre il segno “+” implica la soluzione $C_2 = -C_1$ ⁽¹⁵⁾: pertanto alla combinazione $\psi(\vec{r}) = \varphi_1(r) + \varphi_2(r)$ corrisponde il segno “-” della (3.10).

Esplicitando quindi in (3.10) gli elementi di matrice tramite la (3.6) e la (3.8):

$$\begin{aligned}
 H_{11} - E_{\pm} &= \pm H_{12} \mp E_{\pm} \mathcal{S}(r) \rightarrow -E_{\pm} \pm E_{\pm} \mathcal{S}(r) = -H_{11} \pm H_{12} \rightarrow \\
 E_{\pm} &= \frac{H_{11} \mp H_{12}}{1 \mp \mathcal{S}(r)} \rightarrow E_{\pm} = \frac{-E_H + \frac{e^2}{R} - \mathcal{C}(r) \mp \left[-E_H \mathcal{S}(r) + \frac{e^2}{R} \mathcal{S}(r) - \mathcal{A}(r) \right]}{1 \mp \mathcal{S}(r)} \rightarrow \\
 E_{\pm} &= \frac{-E_H [1 \mp \mathcal{S}(r)] + \frac{e^2}{R} [1 \mp \mathcal{S}(r)] - \mathcal{C}(r) \pm \mathcal{A}(r)}{1 \mp \mathcal{S}(r)}
 \end{aligned}$$

e quindi:

$$E_{\pm} = -E_H + \frac{e^2}{R} - \frac{\mathcal{C}(R) \mp \mathcal{A}(R)}{1 \mp \mathcal{S}(R)} \quad (3.11)$$

Questa equazione fornisce i valori permessi del parametro E , ovvero i valori permessi per l'energia del sistema. Per ottenere la forma esplicita non resta quindi che inserire il valore dei tre integrali $\mathcal{S}(R)$ (integrale di ricoprimento), $\mathcal{C}(R)$ (integrale Coulombiano) e $\mathcal{A}(R)$ (integrale di risonanza). Si procederà pertanto al calcolo di questi ultimi e si darà infine la forma esplicita per gli autovalori dell'energia.

Il calcolo di questi integrali è grandemente semplificato dal passaggio a coordinate ellittiche.

3.2.3.1 L'Integrale Coulombiano

L'integrale Coulombiano (3.7) presente nel termine H_{11} :

$$\mathcal{C}(R) = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_2} \varphi_1(r) dr d\Omega$$

rappresenta il potenziale elettrostatico dell'interazione *coulombiana* tra la distribuzione di carica totale e , a simmetria sferica centrata sul protone 1 e descritta da $\varphi_1(r)$, e il protone 2 distante r_2 . Esiste naturalmente un analogo termine presente in H_{22} per una distribuzione di carica centrata sul protone 2 e interagente con il protone 1.

Esplicitando le funzioni d'onda e passando a coordinate ellittiche, l'integrale diventa:

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_2} \varphi_1(r) dr d\Omega &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \frac{e^2}{r_2} e^{-\frac{2r_1}{a_0}} dr d\Omega = \\
 &= \int_1^{+\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{(\mu^2 - \nu^2) R^3}{8} \frac{2e^2}{(\mu - \nu) R} e^{-\frac{(\mu + \nu) R}{a_0}} d\phi d\nu d\mu = \\
 &= -E_H \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \int_1^{+\infty} \int_{-1}^1 (\mu + \nu) e^{-\frac{(\mu + \nu) R}{a_0}} d\nu d\mu = \\
 &= -E_H 2 \frac{a_0}{R} \left[1 - e^{-\frac{2R}{a_0}} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \right]
 \end{aligned}$$

in definitiva quindi:

$$\mathcal{C}(R) = E_H \frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)] \quad \rho \equiv \frac{R}{a_0}$$

¹⁵Se vale $[H_{11} - E] = [H_{12} - E_S(R)]$ allora nel sistema deve valere $C_2 = -C_1$.

3.2.3.2 L'Integrale di Ricoprimento

L'integrale di Ricoprimento (o Sovrapposizione) (3.4) presente nei termini H_{ij} fuori diagonale:

$$\mathcal{S}(R) = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_2^*(r) \varphi_1(r) dr d\Omega$$

è un integrale ad un elettrone e due centri e rappresenta la carica dovuta alla *sovrapposizione* degli orbitali 1s dell'atomo di idrogeno in 1 e in 2.

Esplicitando le funzioni d'onda e passando a coordinate ellittiche, l'integrale diventa:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_2^*(r) \varphi_1(r) dr d\Omega &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r_1+r_2}{a_0}} dr d\Omega = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_1^{+\infty} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{R^3(\mu^2 - \nu^2)}{8} e^{-\frac{\mu R}{a_0}} d\phi d\nu d\mu = \\ &= 2 \left(\frac{R}{a_0}\right)^3 \int_1^{+\infty} \left(\mu^2 - \frac{1}{3}\right) e^{-\frac{\mu R}{a_0}} d\mu = \\ &= e^{-\frac{R}{a_0}} \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0}\right)^2 \right] \end{aligned}$$

in definitiva quindi:

$$\mathcal{S}(R) = e^{-\rho} \left[1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2 \right] \quad \rho \equiv \frac{R}{a_0}$$

3.2.3.3 L'Integrale di Risonanza. Origine del legame chimico.

L'integrale di Risonanza¹⁶ (3.9) è anch'esso presente nei termini fuori diagonale dell'Hamiltoniana H_{ij} :

$$\mathcal{A}(R) = \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_1} \varphi_2(r) dr d\Omega$$

Passando in coordinate ellittiche si trova che l'integrale vale:

$$\mathcal{A}(R) = E_H 2e^{-\rho}(1 + \rho) \quad \rho \equiv \frac{R}{a_0}$$

È un termine che descrive *una delocalizzazione dell'elettrone tra i due protoni, cioè il fatto che un elettrone centrato su uno dei due protoni dopo un certo intervallo di tempo ha una probabilità non nulla di trovarsi centrato sull'altro protone. In particolare il tempo di delocalizzazione è funzione dell'integrale di risonanza: questo fatto esprime proprio la natura del legame chimico*. Al crescere di R (all'allontanarsi dei protoni) la delocalizzazione diminuisce, nel senso che aumenta il tempo caratteristico. Infatti:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} \varphi_1^*(r) \frac{e^2}{r_1} \varphi_2(r) dr d\Omega = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{\Omega} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r}{a_0}} \frac{e^2}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|} e^{-\frac{r}{a_0}} dr d\Omega = 0$$

Per mostrare questo effetto di delocalizzazione, si supponga che la distanza tra i nuclei R sia abbastanza grande da poter trascurare l'integrale di sovrapposizione.¹⁷ In questa approssimazione, gli autovalori dell'energia (3.11) assumono la forma:

$$E_{\pm} = -E_H - \mathcal{C}(R) + \frac{e^2}{R} \mp \mathcal{A}(R)$$

e dunque la differenza in energia tra lo stato legante e lo stato antilegante è data proprio dall'integrale di risonanza, che abbassa l'energia dello stato ψ_+ e innalza quella dello stato ψ_- .

¹⁶Si faccia ben attenzione a non confonderlo con l'integrale di scambio di un atomo a due (o più) elettroni.

¹⁷Si noti incidentalmente che questo significa che si è lontani dallo stato di equilibrio, infatti l'equilibrio si ha per la distanza corrispondente al minimo di energia dello stato legante.

Gli stati normalizzati corrispondenti, come visto, sono dati da:

$$\psi_{\pm}(r) = \frac{1}{\sqrt{2[1 \pm \mathcal{S}(R)]}} [\varphi_1(r) \pm \varphi_2(r)]$$

con un'opportuna combinazione lineare di questi due stati, si può ottenere uno stato che non è più autostato dell'Hamiltoniana, ma che descrive un elettrone localizzato su un solo protone. Infatti, trascurando l'integrale di sovrapposizione:

$$\psi(0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_+ + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(r_1) + \varphi_2(r_2)] + \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(r_1) - \varphi_2(r_2)] = \varphi_1(r_1)$$

Dunque sovrapponendo due stati che non sono relativi allo stesso autovalore dell'energia, si ottiene uno stato che non è stazionario. Tuttavia in un certo istante questo stato è localizzato su un solo protone.

L'evoluzione di questo stato nel tempo può essere trovata tramite l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo. Poiché in questo caso l'Hamiltoniana è indipendente dal tempo, si può usare il metodo del propagatore per far evolvere separatamente i due autostati del sistema, e poi sommarli:

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_+ e^{-i\frac{E_-}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_- e^{-i\frac{E_+}{\hbar}t}$$

si ricordi che nell'ipotesi fatta sopra di poter trascurare l'integrale di sovrapposizione le due energie differiscono solo per l'integrale di risonanza. Il fattore di fase può dunque essere messo in evidenza:

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_+ e^{-i\frac{\bar{E}-A}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_- e^{-i\frac{\bar{E}+A}{\hbar}t} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_+ e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{+i\frac{A}{\hbar}t} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_- e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{-i\frac{A}{\hbar}t} = \\ &= \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{+i\frac{A}{\hbar}t} + \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{-i\frac{A}{\hbar}t} = \\ &= \frac{1}{2}\varphi_1(r_1) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{+i\frac{A}{\hbar}t} + \frac{1}{2}\varphi_2(r_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{+i\frac{A}{\hbar}t} + \frac{1}{2}\varphi_1(r_1) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{-i\frac{A}{\hbar}t} - \frac{1}{2}\varphi_2(r_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} e^{-i\frac{A}{\hbar}t} = \\ &= \frac{1}{2}\varphi_1(r_1) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} (e^{+i\frac{A}{\hbar}t} + e^{-i\frac{A}{\hbar}t}) + \frac{1}{2}\varphi_2(r_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} (e^{+i\frac{A}{\hbar}t} - e^{-i\frac{A}{\hbar}t}) = \\ &= \frac{1}{2}\varphi_1(r_1) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} 2 \cos \frac{A(R)}{\hbar} t + i \frac{1}{2}\varphi_2(r_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} 2 \sin \frac{A(R)}{\hbar} t = \\ &= \varphi_1(r_1) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} \cos \frac{A(R)}{\hbar} t + i\varphi_2(r_2) e^{-i\frac{\bar{E}}{\hbar}t} \sin \frac{A(R)}{\hbar} t \end{aligned}$$

si vede dunque che ad intervalli pari al periodo delle funzioni trigonometriche, la funzione d'onda del sistema si riduce all'orbitale di atomo di idrogeno centrato sul primo o sul secondo protone rispettivamente. **Fisicamente, è il cosiddetto hopping: l'elettrone orbita attorno ad un protone, poi periodicamente si delocalizza e va ad orbitare attorno all'altro, il tutto in maniera periodica.** Il periodo di questi salti è legato in questa approssimazione all'integrale di risonanza. Se si sviluppano i calcoli senza trascurare l'integrale di sovrapposizione si vede che il periodo dipende anche da quest'ultimo. In effetti, il periodo di "transizione" fra i due stati H_{11} e H_{22} che rappresentano l'elettrone su uno dei due protoni dipende evidentemente dal termine non diagonale H_{12} della Hamiltoniana.¹⁸

¹⁸C'è una certa similitudine con il moto degli elettroni nei solidi: il grafico del potenziale in questo caso presenta due buche infinite centrate sui due protoni con un potenziale finito fra le due buche: classicamente, se l'energia del protone è inferiore al potenziale tra i due nuclei, esso orbita indefinitamente attorno ad uno solo di essi. In meccanica quantistica c'è invece sempre, a qualunque energia, una probabilità non nulla che dopo un certo tempo l'elettrone si delocalizzi sull'altro nucleo.

3.2.4 Forma esplicita degli autovalori E_{\pm} . Il legame chimico.

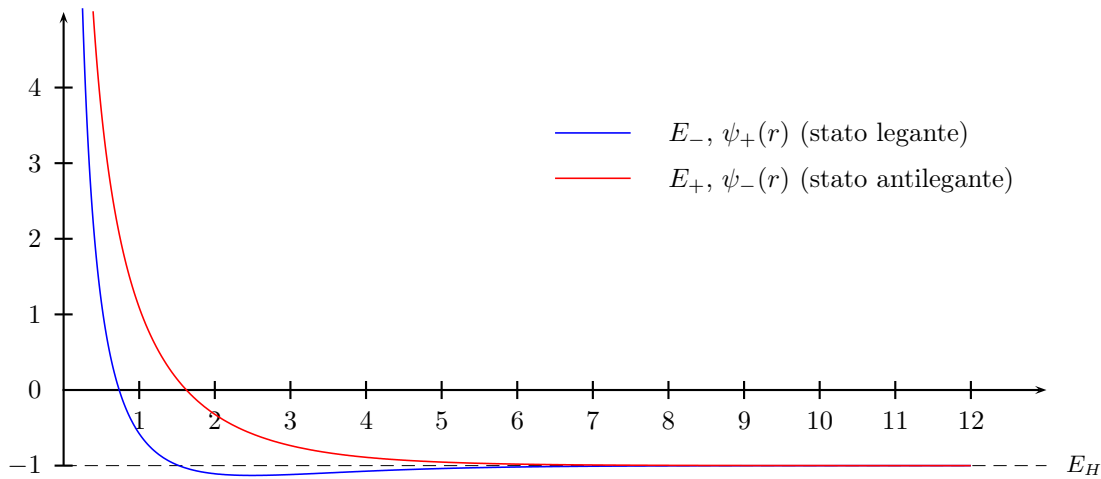
I risultati appena ottenuti possono ora essere sostituiti nella relazione (3.11) per ottenere la forma esplicita degli autovalori dell'energia (si è ancora fatta la posizione $\rho \equiv R/a_0$):

$$E_{\pm} = -E_H + \frac{e^2}{R} - \frac{E_H \frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)] \mp E_H 2e^{-\rho}(1 + \rho)}{1 \mp e^{-\rho} [1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2]}$$

Rapportando tutto a E_H (energia di stato fondamentale dell'atomo di idrogeno), e ricordando che $E_H = e^2/(2a_0)$ ⁽¹⁹⁾, si ricava:

$$\frac{E_{\pm}}{E_H} = -1 - \frac{2}{\rho} - \frac{\frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)] \mp 2e^{-\rho}(1 + \rho)}{1 \mp e^{-\rho} [1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2]}$$

Si studieranno ora le caratteristiche e l'andamento di questa energia in funzione del parametro R , ossia in funzione della distanza dei due nuclei.



Il limite per $\rho \rightarrow \infty$ (e quindi in pratica mandando la distanza fra i due nuclei a infinito) fornisce:

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{2}{\rho} - \frac{\frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)] \pm 2e^{-\rho}(1 + \rho)}{1 \pm e^{-\rho} [1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2]} \right\} = 0$$

per cui:

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{E_{\pm}}{E_H} = -1$$

quindi entrambe le energie tendono a $-E_H$ per ρ che tende a infinito, e questo è coerente: se si allontanano abbastanza i due nuclei si ottiene un atomo di idrogeno, e l'energia di stato fondamentale deve tendere appunto a quella dell'atomo di idrogeno.

La soluzione E_- ha un minimo per un certo valore ρ_0 , il che significa che per questo valore della distanza tra i nuclei il sistema è in equilibrio stabile. Notare che l'energia di questo stato è minore dell'energia dell'atomo di idrogeno. Questo fatto dà conto del legame chimico: un atomo di idrogeno isolato ed un protone isolato tendono a legarsi per minimizzare l'energia. La differenza tra l'energia della molecola nel minimo e l'energia di un atomo di idrogeno rappresenta l'energia di legame. È in pratica l'energia occorrente per portare i due componenti del sistema dalla distanza di equilibrio all'infinito.

¹⁹Risulta evidentemente:

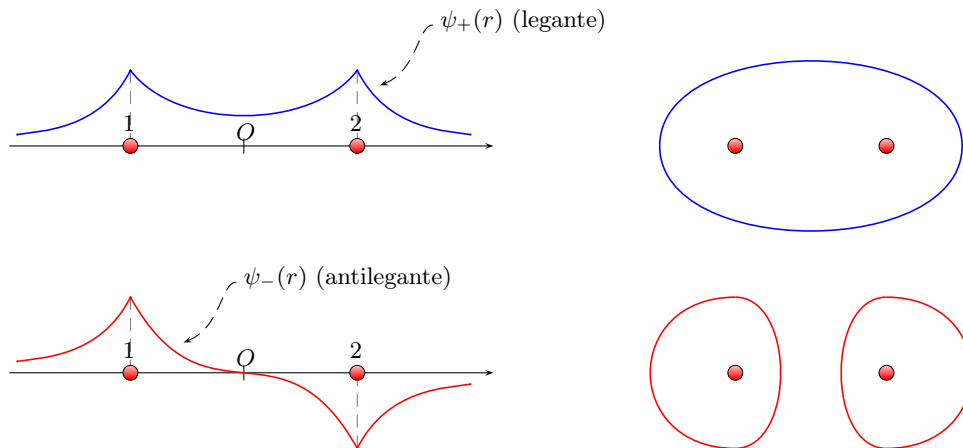
$$\frac{e^2}{R} \cdot \frac{1}{E_H} = \frac{e^2}{R} \cdot \frac{2a_0}{e^2} = \frac{2R}{a_0} \equiv \frac{2}{\rho}$$

La soluzione E_+ non ha minimi e il suo valore è sempre maggiore di E_H . Questo significa che se il sistema si trova nello stato fondamentale corrispondente al segno meno, non c'è tendenza a formare il legame.

Per questo motivo lo stato $\psi_+(r)$ con il segno positivo viene detto **stato legante** o **bonding**, mentre quello $\psi_-(r)$ col segno negativo viene detto **stato antilegante** o **antibonding**. Per studiare queste funzioni d'onda, se ne osservi il valore in funzione della coordinata \bar{R} sull'asse molecolare (retta passante per i due protoni) e su un piano passante per questo asse.

Valore della $\psi(r)$ lungo l'asse molecolare

Valore della $\psi(r)$ nel piano molecolare



Per lo stato antibonding, a causa del nodo sull'asse molecolare la superficie perpendicolare all'asse e passante nel punto medio è proibita, in quanto il valore della funzione d'onda (e quindi del suo modulo quadro) è nullo e di conseguenza c'è probabilità nulla di trovare l'elettrone.

La funzione d'onda bonding è invece tale che gli elettroni possano trovarsi nella zona tra i due nuclei, inoltre a differenza dello stato antibonding gli elettroni si trovano più vicini ai nuclei anche rispetto all'atomo di idrogeno isolato. *In un certo senso si tratta, se si vuole, di una sorta di effetto "mediato" dello hopping citato sopra: gli elettroni si dispongono tra i protoni schermandoli e facendo da "colla", stando più vicini ai protoni inoltre la loro energia elettrostatica è minore.*²⁰ Questo è sufficiente per spiegare la tendenza a formare la molecola. Per lo stato antibonding, il discorso è esattamente l'opposto e non è possibile alcuno stato con presenza di elettroni "in comune" ai due nuclei.

In effetti, si può notare che l'addensamento di carica fra i nuclei è maggiore di quanto si otterrebbe con la semplice somma delle densità di carica atomiche separate. Infatti:

$$\begin{aligned} \text{Somma delle densità di probabilità} &= \frac{1}{2} \left(|\varphi_1(r)|^2 + |\varphi_2(r)|^2 \right) \\ |\psi_+(r)|^2 &= \frac{1}{2[1 + \mathcal{S}(r)]} \left[|\varphi_1(r)|^2 + |\varphi_2(r)|^2 + 2\varphi_1(r) \cdot \varphi_2(r) \right] \\ \text{Differenza} &= \frac{1}{2[1 + \mathcal{S}(r)]} \left[2\varphi_1(r) \cdot \varphi_2(r) - \mathcal{S}(r) \left(|\varphi_1(r)|^2 + |\varphi_2(r)|^2 \right) \right] \end{aligned}$$

Facendo tendere a zero la distanza fra i due protoni ($\varrho \rightarrow 0$), il sistema diventa simile ad un atomo di elio con un solo elettrone. Tuttavia per avere concordanza piena, cioè affinché al limite per $\varrho \rightarrow 0$ l'energia del sistema tenda all'energia dell'atomo di elio, si deve togliere il termine che esprime la repulsione tra i due protoni. Si deve quindi studiare il limite:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{E_{\pm} - \frac{e^2}{R}}{E_H} = \lim_{\rho \rightarrow 0} -1 - \frac{\frac{2}{\rho} [1 - e^{-2\rho}(1 + \rho)] \mp 2e^{-\rho}(1 + \rho)}{1 \mp e^{-\rho} [1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2]} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{e^{-2\rho} - 1}{\rho}$$

²⁰Si noti comunque che per lo ione H_2^+ non è tanto lo spostamento di carica elettronica nella zona fra i due nuclei che abbassa l'energia (e stabilizza la molecola), quanto piuttosto la contrazione degli orbitali vicino ai due nuclei che ne viene, di conseguenza, consentita.

ora si può espandere in serie intorno allo zero l'esponenziale e fermarsi al primo ordine:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{e^{-2\rho} - 1}{\rho} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{1 - 2\rho - 1}{\rho} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{-2\rho}{\rho} - 1 = -3$$

Dunque, tendendo a zero la distanza tra i due protoni, ed eliminando la repulsione tra i protoni, l'energia dello stato legante tende a -3 volte l'energia di stato fondamentale dell'idrogeno. Questo tuttavia non è corretto: infatti ci si deve aspettare l'energia di stato fondamentale di atomo idrogenoide con numero atomico $Z = 2$ (elio ionizzato una volta He^+). E siccome questa energia dipende da Z^2 , ci si deve attendere un -4.

La causa di questa discrepanza risiede nel fatto che in questo limite l'orbitale $1s$ deve essere quello con $Z = 2$ e non quello della funzione di prova $\varphi(r)$ con $Z = 1$. È evidente quindi che allo stato $1s$ deve essere assegnata un Z efficace che varia con R , che tende a 1 per $R \rightarrow \infty$ e vale 2 a $R = 0$. Si può quindi migliorare il calcolo variazionale introducendo un parametro Z nelle funzioni di prova $\varphi(r_{1,2}) = (Z/a_0)^{3/2} e^{-Zr_{1,2}/a_0}$ e trattando C_1 , C_2 e Z come parametri variazionali da fissare al variare di R . Si ottiene in questo modo una $Z(R)$ monotona decrescente tale che $Z(0) = 2$ e che tende a 1 per R che tende all'infinito. Il miglioramento sul calcolo dell'energia dello stato fondamentale è allora notevole.²¹

Questo risultato si discosta ancora dai dati sperimentali. In particolare, per R grandi, ben al di sopra del minimo, il calcolo variazionale sta sopra quello esatto in modo sensibile: anche se tende al valore limite corretto, E_- cresce troppo rapidamente con R verso $-E_H$. Infatti, l'espressione trovata tende al valore asintotico con legge esponenziale, mentre occorre un andamento con legge di potenza. Il motivo è che si è utilizzata una combinazione lineare di due funzioni d'onda di atomo idrogenoide, le quali sono sfericamente simmetriche e centrate sui due protoni rispettivamente.

Anche se a simmetria sferica, l'atomo di idrogeno è tuttavia polarizzabile. Detto in altri termini, se lo si immerge in un campo elettrico esso acquista un momento di dipolo indotto. La funzione d'onda di un atomo di idrogeno si deve dunque polarizzare, ovvero deve perdere la sua simmetria sferica mano a mano che questo risente del campo elettrico generato dall'altro nucleo. Invece, le funzioni di prova utilizzate sono sempre sfericamente simmetriche per qualunque valore della distanza tra i due protoni. La discrepanza con i dati sperimentali è dunque da attribuirsi al fatto che non si consente alla funzione d'onda di prova di descrivere la polarizzazione dell'atomo di idrogeno.

Si supponga di costruire il sistema in questione a partire da un atomo di idrogeno isolato ed un protone isolato. L'elettrone nell'atomo di idrogeno è sfericamente simmetrico e centrato sul suo protone. Quando l'altro protone si avvicina il suo campo elettrico lo polarizza, cioè conferisce all'elettrone un momento di dipolo indotto. In approssimazione lineare,²² questo momento di dipolo è proporzionale al campo elettrico che lo induce. Si deve dunque aggiungere nell'Hamiltoniana un termine di interazione tra il momento di dipolo indotto e il campo elettrico che sarà proporzionale al prodotto scalare tra il momento di dipolo e il campo elettrico. Poiché il momento di dipolo è proporzionale al campo elettrico, l'energia di interazione sarà proporzionale al quadrato del campo. Siccome il campo elettrico dipende dalla distanza fra i due protoni come l'inverso del quadrato, l'energia di interazione decresce come $1/R^4$. Si è dunque mostrato che ci si dovrebbe aspettare un andamento come $1/R^4$ dell'energia verso il valore asintotico di energia di atomo di idrogeno al tendere della distanza tra i protoni all'infinito.

Breve digressione sulle forze di Van der Waals

Le forze di Van der Waals che si stabiliscono tra due atomi neutri sono anch'esse dovute a questo tipo di processi. Tuttavia in questo caso l'andamento asintotico va come $1/R^6$ (si tratta

²¹Un altro modo di vedere questa discrepanza è notare che nell'espressione della funzione di prova si è utilizzato il raggio di Bohr, mentre si deve tenere conto del fatto che in questo sistema il raggio atomico è diverso. In particolare il raggio atomico dipende dal numero atomico come $1/Z$ (infatti, per esempio, nella funzione d'onda di stato fondamentale di atomo idrogenoide compare a_0/Z). Per tenere conto di questo fatto si deve utilizzare una funzione di prova migliorata, costruita come una combinazione lineare di funzioni d'onda idrogenoidi, invece di quelle dell'atomo di idrogeno:

$$\psi_{\pm}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0} r_1} \pm \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0} r_2}$$

²²Già trattata a proposito dell'interazione radiazione-materia, si veda §2.2 e §2.4

infatti del caso di due atomi neutri e non di uno ione elettricamente carico). Infatti quello che accade tra due atomi neutri la cui distanza si stia riducendo, è che si creano dei termini di interazione tra i cosiddetti *dipoli istantanei*.²³ Su ognuno degli atomi neutri c'è un momento di dipolo istantaneo e questo momento di dipolo genera un campo; il quale a sua volta genera un momento di dipolo indotto sull'altro atomo. Si avrà dunque un termine di interazione tra i due dipoli, che sarà proporzionale al prodotto scalare tra il campo elettrico prodotto da un dipolo istantaneo e il dipolo istantaneo indotto sull'altro atomo. Anche in questo caso il dipolo indotto è proporzionale al campo elettrico inducente, e quindi di nuovo si ottiene un termine che va come E^2 . Tuttavia qui non si tratta del campo elettrico dovuto al protone, ma quello dovuto ad un momento di dipolo e dunque l'andamento con la distanza non è più $1/R^2$ ma $1/R^3$. Ecco perché le forze di Van der Waals tra atomi neutri (come ad esempio nella molecola di idrogeno) vanno a zero come $1/R^6$. Nel caso presente della molecola ione idrogeno, poiché il campo è dovuto al protone nudo, l'andamento è come $1/R^4$.

Si può tenere conto della polarizzabilità utilizzando delle funzioni di prova che possono essere non sfericamente simmetriche: non è pertanto corretto utilizzare solo orbitali $1s$. È possibile invece utilizzare una sovrapposizione (miscela) di un orbitale $1s$ e di un orbitale $2p$. In altre parole si costruisce la funzione di prova nel modo seguente: prima si effettua una combinazione lineare di un orbitale $1s$ e un orbitale $2p$ centrati sul primo protone, poi un'altra combinazione lineare di un orbitale $1s$ e un orbitale $2p$ centrati sul protone 2:

$$\chi_{1,2} = \varphi_{1s}(r_{1,2}) + \gamma\varphi_{2p}(r_{1,2})$$

la funzione di prova sarà stavolta la combinazione lineare di queste due combinazioni $\psi(r) = C_1\chi_1(r) + C_2\chi_2(r)$ e γ è trattato come un terzo parametro variazionale. I calcoli saranno simili a quanto visto prima: anche in questo caso si dovranno calcolare i tre integrali di Sovrapposizione, Coulombiano e di Risonanza. In questo caso però questi integrali conterranno termini $1s-1s$, $1s-2p$, etc. Si tratterà in ogni caso ancora di integrali a due centri, calcolabili in coordinate ellittiche. Sviluppando i calcoli e graficando anche in questo caso gli autovalori dell'energia dello stato legante e antilegante in funzione della distanza tra i protoni, si ottiene effettivamente che le due funzioni tendono al valore asintotico come $1/R^4$. Accade inoltre che anche la curva per lo stato antilegante presenta un piccolissimo minimo. Ci si aspetta che γ vada a zero per R che tende zero e che un miglioramento ulteriore si ottenga usando un Z per gli orbitali $1s$ e un Z' per gli orbitali $2p$.

L'esito dall'approssimazione LCAO e dei miglioramenti ottenuti rendendo la funzione di prova sempre più prossima a quella esatta sono mostrati nella tabella (R_0 è la distanza fra i protoni nel minimo):

Approssimazione	R_0	$E_H - E_+(R_0)$
LCAO con orbitali $1s$ e $Z = 1$	$2.50 a_0$	1.76 eV
LCAO con orbitali $1s$ a Z variabile	$2.00 a_0$	2.35 eV
LCAO con orbitali ibridi a γ , Z , Z' variabili	$2.00 a_0$	2.73 eV
Valori esatti	$2.00 a_0$	2.75 eV

3.2.5 Notazione degli stati molecolari

Si noti che mentre per l'atomo di idrogeno la simmetria sferica del potenziale faceva sì che l'Hamiltoniana \hat{H} commutasse con il momento angolare \hat{L} e la sua componente \hat{L}_z , ora solo \hat{L}_z , con l'asse z diretto lungo l'asse della molecola, commuta con \hat{H} . Il momento orbitale elettronico totale non è pertanto una costante del moto, mentre lo è solo la sua componente lungo l'asse molecolare.²⁴

²³Istante per istante, la coppia elettrone-nucleo costituisce un dipolo elettrico. L'orientazione di questo dipolo non è fissa nello spazio e nel tempo, per cui si deve parlare di "dipoli istantanei". Nel caso di atomi o molecole a più elettroni è la distribuzione di carica elettronica totale *istantanea* che generalmente non è a simmetria sferica (quindi non centrata sul nucleo), dando origine in ogni caso ad un momento di dipolo. Questi dipoli dipendono quindi dal momento angolare orbitale dell'elettrone.

²⁴Si può comprendere questo intuitivamente considerando che la simmetria assiale del campo elettrico produce una situazione simile a quella di un atomo in un campo elettrico.

Dunque il numero quantico m associato all'autovalore di \hat{L}_z è un buon numero quantico per gli stati del sistema, di conseguenza l'energia del sistema si può classificare tramite questo numero. In realtà i livelli energetici dipendono solo dal suo valore assoluto. Questo si può spiegare con considerazioni sulla simmetria: infatti il sistema, oltre ad avere una simmetria per rotazione attorno all'asse della molecola, ha una simmetria per riflessione rispetto ad un piano che contenga tale asse. Ma quando si effettua la riflessione del sistema attraverso questo piano, una rotazione attorno all'asse della molecola cambia verso. Dunque devono essere degeneri gli stati con valori opposti di m .

Si usano delle lettere greche per indicare il valore assoluto di m , in maniera analoga al caso dell'atomo idrogenoide :

Valore di $ m $	Lettera
0	σ
1	π
2	δ
3	ϕ
4	γ
...	...

Il sistema risulta simmetrico anche rispetto al punto centrale dell'asse molecolare e quindi l'Hamiltoniana è invariante per riflessione rispetto a questo punto. Questo significa che le funzioni d'onda devono avere parità definita rispetto a questo punto, cioè devono essere o pari (simmetriche) o dispari (antisimmetriche) per inversione rispetto a questo punto. In altre parole, posizionando l'origine del riferimento nel punto centrale della molecola, cambiando segno al vettore di posizione la funzione d'onda deve o restare uguale (pari, simmetrica) o cambiare solo di segno (dispari, antisimmetrica).²⁵ È possibile dunque identificare gli stati, e quindi i livelli energetici del sistema, tramite le proprietà di simmetria/antisimmetria della funzione d'onda. Questo viene indicato per mezzo di un pedice che indica se le corrispondenti funzioni d'onda sono pari o dispari rispetto al punto centrale dell'asse della molecola: si utilizza pertanto il pedice g per le funzioni pari (dal tedesco *gerade*) ed il pedice u per quelle dispari (dal tedesco *ungerade*).

Esiste una ulteriore simmetria, e cioè la simmetria per riflessione rispetto ad un piano perpendicolare all'asse e passante per il suo punto medio, ma questa è superflua ai fini della classificazione degli stati, in quanto una riflessione rispetto a questo piano è in realtà una combinazione delle altre due.

Concludendo, i due stati trovati per la molecola ione idrogeno, stato fondamentale legante ed antilegante, si designeranno rispettivamente con:

$$\begin{array}{ll} \sigma_g & \rightarrow \text{stato legante} \\ \sigma_u & \rightarrow \text{stato antilegante} \end{array}$$

3.2.6 Stati Eccitati

Il conto variazionale per gli stati eccitati è più complesso perché per ogni livello si deve garantire l'ortogonalità con gli stati di livello più basso.

Le opportune funzioni d'onda si possono costruire con il metodo LCAO usando orbitali idrogenoidi degli stati eccitati *rispettando la simmetria*. Un modo diverso di vedere queste combinazioni è quello di considerare il problema variazionale come un unico problema nel quale si usa un insieme ("set") di funzioni "base" più ampio. Come utilizzando due orbitali di base $1s$ si ottenevano due orbitali molecolari, ora si possono ottenere più orbitali molecolari diversi. Tocca però considerare che:

- le proprietà di simmetria rendono nulli vari coefficienti in ciascuna combinazione lineare,
- orbitali atomici con energie molto diverse si mescolano poco,

²⁵Questa proprietà vale evidentemente per le molecole biatomiche **omonucleari**. Per quelle biatomiche eteronucleari (es. H-Cl) non è vero. L'asimmetria dei due atomi ha, qualitativamente, due conseguenze: una diversa energia degli orbitali atomici e una distribuzione non uniforme della densità elettronica.

- orbitali atomici con scarsa sovrapposizione non contano ai fini del legame

Nella pratica i chimici, conoscendo le proprietà di simmetria delle molecole, cercano le opportune combinazioni lineari di orbitali atomici.

In effetti, confrontando con il calcolo esatto (fatto diagonalizzando l'Hamiltoniana completa) si vede che la forma degli orbitali molecolari eccitati è comunque una combinazione lineare di orbitali atomici di tipo p , ottenendo delle funzioni localizzate attorno all'asse z (scelto come l'asse della molecola).

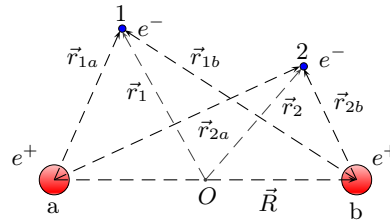
Invece di considerare semplicemente orbitali con $m = \pm 1$, se ne prendono delle combinazioni lineari. Si ricordi che gli orbitali con $m = \pm 1$ sono fatti come $\sin\theta e^{i\phi}$ e $\sin\theta e^{-i\phi}$. Le combinazioni lineari di queste armoniche sferiche forniscono quindi un termine che va come x/r e un termine che va come y/r . Queste combinazioni lineari non sono più autofunzioni di \hat{L}_z e sono chiamati stati p_x e p_y .

Gli orbitali molecolari saranno delle combinazioni lineari di due di questi orbitali, ognuno centrato su un protone. Gli orbitali risultanti saranno detti di tipo π . Combinando invece orbitali p_z si ottengono orbitali simmetrici lungo l'asse della molecola che saranno detti di tipo σ .

3.3 Struttura elettronica della molecola di idrogeno H_2

3.3.1 Introduzione

Si studierà ora la molecola di idrogeno H_2 . Questo sistema è costituito da due elettroni in comune a due protoni (nuclei di idrogeno), si tratta quindi della più semplice molecola con più di un elettrone. Si indichi con a e b i due protoni e con 1 e 2 i due elettroni (si veda la figura seguente).



Si sono adottate le convenzioni:

- $\vec{r}_{1a}, \vec{r}_{1b}$: il vettore posizione dell'elettrone 1 rispetto al protone a e al protone b
- $\vec{r}_{2a}, \vec{r}_{2b}$: il vettore posizione dell'elettrone 2 rispetto al protone a e al protone b
- \vec{r}_1, \vec{r}_2 : il vettore posizione dell'elettrone 1 e 2 rispetto al baricentro O
- \vec{r}_{12} : il vettore distanza fra i due elettroni
- \vec{R} : il vettore distanza fra i due protoni

e valgono le relazioni:

$$\begin{aligned} \vec{r}_{1a} &= \vec{r}_1 + \frac{\vec{R}}{2} & \vec{r}_{1b} &= \vec{r}_1 - \frac{\vec{R}}{2} \\ \vec{r}_{2a} &= \vec{r}_2 + \frac{\vec{R}}{2} & \vec{r}_{2b} &= \vec{r}_2 - \frac{\vec{R}}{2} \end{aligned}$$

Con queste posizioni, l'Hamiltoniana completa del sistema è:

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

L'aspetto interessante di questa Hamiltoniana è che esistono diversi modi con cui mettere in evidenza delle Hamiltoniane di cui già si conosce la soluzione:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}}}_{\hat{A}_1} \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}}}_{\hat{A}_2} + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}}_{\hat{A}_{12}} + \frac{1}{R}$$

In questo modo di vedere, si scelgono come Hamiltoniane note quelle relative alla molecola ione idrogeno. Si dice in sostanza che la soluzione dell'Hamiltoniana della molecola di idrogeno è data dalla sovrapposizione di due soluzioni dello ione molecola H_2^+ più due termini di interazione elettrone-elettrone e nucleo-nucleo da trattare perturbativamente:

$$H = H_0 + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad \rightarrow \quad \psi_0 = \psi_{H_2^+}(r_1) \cdot \psi_{H_2^+}(r_2)$$

Questa strada prende il nome di *approccio di tipo orbitale molecolare (Molecular Orbital, MO)*.

Esiste un altro modo di vedere l'Hamiltoniana completa:

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1a}}}_{\hat{A}_1} \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{2b}}}_{\hat{A}_2} - \underbrace{\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}}}_{\hat{A}_{12}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

questa volta si pone l'accento sulle due funzioni idrogenoidi, trattando i rimanenti termini (quelli che "incrociano" i due elettroni ed i termini di interazione elettrone-elettrone e nucleo-nucleo) come perturbativi. In questo caso:

$$H = H_0 - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \quad \rightarrow \quad \psi_0 = \psi_{H_a}(r_1) \cdot \psi_{H_b}(r_2) \text{ oppure } \psi_{H_b}(r_1) \cdot \psi_{H_a}(r_2)$$

chiaramente, non è possibile utilizzare indifferentemente una delle due in quanto nessuna delle due funzioni è simmetrica o antisimmetrica (come deve essere) e quindi si usano le combinazioni:

$$\psi_0 = \psi_{H_a}(r_1) \cdot \psi_{H_b}(r_2) \pm \psi_{H_b}(r_1) \cdot \psi_{H_a}(r_2) \quad (3.12)$$

Questa strada prende invece il nome di *approccio di tipo legame di valenza (Valence Bond, VB)*.

Si noti che mentre \hat{A}_1 e \hat{A}_2 sono operatori ad un corpo, il penultimo operatore \hat{A}_{12} è un operatore a due corpi (interazione elettrostatica fra i due elettroni), mentre l'ultimo è un operatore "numero" perché ci si metterà sempre nell'approssimazione adiabatica. Qui e nel seguito si utilizzeranno le unità di misura di Hartree, in cui l'energia è misurata in e^2/a_0 e le lunghezze in a_0 .

Si cercherà ora lo stato fondamentale di questo sistema utilizzando inizialmente un metodo variazionale all'approccio MO.

3.3.2 Applicazione del metodo variazionale

Per costruire l'opportuna funzione di prova per la parte spaziale, si cominci con il considerare separatamente un elettrone alla volta, e se ne prenda lo stato bonding: una somma di funzioni di atomo idrogenoide, centrate una sul nucleo a e una sul nucleo b .

Nel corso dello studio della molecola ione idrogeno nel paragrafo §3.2, si è utilizzato come funzione di prova una combinazione lineare delle funzioni di atomo idrogenoide, e quindi come parametri variazionali i coefficienti della combinazione lineare. Invece si considererà ora come funzione di prova la semplice somma delle funzioni d'onda di atomo idrogenoide, introducendo in esse un parametro variazionale Z_α (la *carica efficace*):

$$a(r_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z_\alpha^{3/2} e^{-Z_\alpha r_{ia}} \quad b(r_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z_\alpha^{3/2} e^{-Z_\alpha r_{ib}}$$

dove l'indice i si riferisce all'elettrone 1 o 2. Si prendano queste due funzioni di atomo idrogenoide in modo che singolarmente siano normalizzate, avendo centri diversi queste non sono tuttavia ortogonali. Si vuole introdurre una costante di normalizzazione N di questa somma: $N[a(r_i) + b(r_i)]$. Per trovare questa costante si deve calcolare la norma della somma:²⁶

$$\begin{aligned} \|a(r_i) + b(r_i)\|^2 &= \int_0^\infty [a(r_i) + b(r_i)]^2 d^3r_i = \int_0^\infty [a^2(r_i) + b^2(r_i) + 2a(r_i)b(r_i)] d^3r_i = \\ &= \int_0^\infty a^2(r_i) d^3r_i + \int_0^\infty b^2(r_i) d^3r_i + 2 \int_0^\infty a(r_i)b(r_i) d^3r_i \end{aligned}$$

utilizzando il fatto che gli orbitali di singola particella sono normalizzati e definendo un integrale di sovrapposizione:

$$\mathcal{S} \equiv \int_0^\infty a(r_i)b(r_i) d^3r_i$$

si ha:

$$\|a(r_i) + b(r_i)\|^2 = 2 + 2\mathcal{S} = 2(1 + \mathcal{S})$$

e quindi la funzione d'onda di stato legante per l'elettrone i -simo è:

$$\boxed{\sigma_g(r_i) = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \mathcal{S})}} [a(r_i) + b(r_i)]}$$

A differenza della molecola ione idrogeno, questa volta ci sono due elettroni e dunque si deve tenere conto anche di come si sommano le parti di spin dei singoli elettroni. Così come si è fatto per l'atomo di elio (§1.3), per lo stato fondamentale le parti spaziali dei due elettroni saranno uguali e non potrà che essere simmetrica perché deve corrispondere allo stato fondamentale legante di un atomo idrogenoide (parastato). Affinché complessivamente la funzione d'onda sia antisimmetrica, la parte di spin quindi deve essere antisimmetrica (stato di spin di singoletto).

Alternativamente a questo discorso, più in generale si può dire che essendoci due elettroni, e dunque due particelle identiche, si deve tenere conto del postulato di simmetrizzazione e scrivere la funzione di prova del metodo variazionale come un determinante di Slater. Ne viene di conseguenza che si devono mettere stati di spin diversi per i due elettroni, perché altrimenti il determinante, avendo le colonne uguali, è nullo (principio di Pauli). Indicando quindi le due autofunzioni di spin dell'elettrone i -simo con $\alpha(i)$ e con $\beta(i)$ si ottiene:²⁷

$$\begin{aligned} \psi(r_1, r_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(r_1)\alpha(1) & \sigma_g(r_2)\alpha(2) \\ \sigma_g(r_1)\beta(1) & \sigma_g(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(r_1)\alpha(1)\sigma_g(r_2)\beta(2) - \sigma_g(r_1)\beta(1)\sigma_g(r_2)\alpha(2)] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned}$$

Si consideri per ora la sola parte spaziale, esplicitando le σ_g si ha :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2) &= \frac{1}{\sqrt{8(1 + \mathcal{S})}} [a(r_1) + b(r_1)] \cdot [a(r_2) + b(r_2)] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{8(1 + \mathcal{S})}} [a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) + b(r_1)b(r_2)] \quad (3.13) \end{aligned}$$

la funzione di prova è dunque costituita da quattro termini.

Come si vede chiaramente, la parte spaziale è simmetrica e la parte di spin è di singoletto (antisimmetrica). Si noti in particolare che la parte spaziale è simmetrica sia per scambio di elettroni

²⁶Notare che $a(r_i)$ e $b(r_i)$ sono funzioni reali e dunque coincidono con la complessa coniugata.

²⁷Si tenga presente che il sistema è un sistema a due particelle identiche. Lo spazio di Hilbert degli stati è il prodotto tensoriale degli spazi di Hilbert degli stati di singola particella, e dunque le funzioni d'onda del sistema totale saranno il prodotto di funzioni d'onda di singola particella.

(argomenti numerici) che per scambio dei protoni (lettere): infatti anche i protoni sono particelle identiche e devono avere parte spaziale simmetrica.

A questo punto si devono calcolare come al solito gli elementi di matrice dell'Hamiltoniana sulla funzione di prova:

$$\langle \psi(r_1, r_2) | H | \psi(r_1, r_2) \rangle$$

e siccome la funzione di prova è già normalizzata, non occorrono i moltiplicatori di Lagrange.

L'Hamiltoniana comprende 8 termini, mentre la funzione di prova (considerando solo la parte spaziale perché nell'Hamiltoniana non ci sono operatori di spin) comprende 4 termini. Per ridurre i calcoli si può trarre molto vantaggio dal fatto che sia l'Hamiltoniana che la funzione di prova sono simmetriche per scambio degli elettroni e dei nuclei, il che rende molti dei termini uguali.

Elemento di matrice dell'operatore a un corpo

L'elemento di di matrice dell'operatore a un corpo è dato da:

$$\langle \psi(r_1, r_2) | \frac{1}{2}\nabla_1^2 + \frac{1}{r_{1a}} + \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{2b}} | \psi(r_1, r_2) \rangle \equiv \langle \psi(r_1, r_2) | \hat{A}_1 + \hat{A}_2 | \psi(r_1, r_2) \rangle$$

poiché r_{1a} e r_{1b} si possono scrivere in funzione di r_1 , e r_{2a} e r_{2b} si possono scrivere in funzione di r_2 , i sei operatori possono essere raggruppati a tre a tre. Inoltre, per come è fatta la funzione di prova, i due operatori \hat{A}_1 e \hat{A}_2 agiscono solo su una parte della funzione lasciando intatta l'altra. Globalmente il risultato dei due operatori è lo stesso e pertanto vale la relazione:

$$\langle \psi(r_1, r_2) | \hat{A}_1 + \hat{A}_2 | \psi(r_1, r_2) \rangle = 2\langle \psi(r_1, r_2) | \hat{A}_1 | \psi(r_1, r_2) \rangle$$

Esplicitando la forma della funzione di prova si ricava (per la sola parte spaziale):

$$2\langle \psi(r_1, r_2) | \hat{A}_1 | \psi(r_1, r_2) \rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{8}(1+\mathcal{S})} [a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) + b(r_1)b(r_2)] | \hat{A}_1 | \frac{1}{\sqrt{8}(1+\mathcal{S})} [a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) + b(r_1)b(r_2)] \right\rangle$$

che esplicitando e utilizzando le proprietà di simmetria appena viste, si riduce a:²⁸

$$\frac{2 \cdot \cancel{A(1+\mathcal{S})}}{A(1+\mathcal{S})^2} \left[\langle a(r_1) | \hat{A}_1 | a(r_1) \rangle + \langle a(r_1) | \hat{A}_1 | b(r_1) \rangle \right]$$

e semplificando si ricava:

$$\frac{2}{1+\mathcal{S}} \left[\langle a(r_1) | \hat{A}_1 | a(r_1) \rangle + \langle a(r_1) | \hat{A}_1 | b(r_1) \rangle \right]$$

Questo è l'elemento di matrice a un corpo.

Naturalmente, non sarà necessario fare qui i calcoli in quanto per definizione l'operatore \hat{A}_1 rappresenta l'Hamiltoniana della molecola ione idrogeno già discussa in §3.2. Gli autovalori dell'operatore a un corpo per la molecola di idrogeno sono dunque dati dalla (3.11), con gli stessi integrali coulombiano, di sovrapposizione e di risonanza dati dalle (3.7), (3.4) e (3.9) rispettivamente e calcolati in §3.2.3.

Elemento di matrice dell'operatore a due corpi

Vi è un solo operatore a due corpi, che esprime l'interazione coulombiana tra i due elettroni. Questo termine contribuisce con $4 \times 4 = 16$ termini al funzionale da minimizzare. Tenendo presente

²⁸Nota sulla costante: il fattore 2 al numeratore e il denominatore vengono dalla costante di normalizzazione della funzione di prova, mentre il $4(1+\mathcal{S})$ al numeratore viene dalla messa in evidenza dei termini uguali per simmetria.

la (3.13), l'elemento di matrice è espresso da:

$$\begin{aligned} & (\langle a(r_1)a(r_2) | + \langle b(r_1)b(r_2) | + \langle a(r_1)b(r_2) | + \\ & \quad + \langle b(r_1)a(r_2) |) \frac{1}{r_{12}} (\langle a(r_1)a(r_2) | + \\ & \quad + |b(r_1)b(r_2)\rangle + |a(r_1)b(r_2)\rangle + |b(r_1)a(r_2)\rangle) \end{aligned}$$

Tuttavia, come nel caso di operatore a un corpo, grazie alle proprietà di simmetria nello scambio sia degli elettroni che dei nuclei, si possono individuare dei termini uguali che si possono mettere in evidenza. In particolare, risultano uguali:

$$\begin{aligned} C_1 & \equiv \langle a(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)a(r_2) \rangle = \langle b(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)b(r_2) \rangle \\ C_2 & \equiv \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle = \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle \\ K_1 & \equiv \langle a(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle = \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)a(r_2) \rangle = \\ & = \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)a(r_2) \rangle = \langle a(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle = \\ & = \langle b(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle = \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)b(r_2) \rangle = \\ & = \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)b(r_2) \rangle = \langle b(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle \\ K_2 & \equiv \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle = \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle = \\ & = \langle a(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)b(r_2) \rangle = \langle b(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)a(r_2) \rangle \end{aligned}$$

Si noti come quelli denominati C_1 e C_2 abbiano una natura di integrale coulombiano (in particolare C_1 è lo stesso che compare nel calcolo dello stato fondamentale dell'atomo di elio), mentre quelli denominati K_1 e K_2 hanno la natura dell'integrale di scambio negli atomi.

Gli integrali C_1 , C_2 e K_1 possono essere facilmente calcolati passando in coordinate ellittiche²⁹. Il calcolo fornisce:

$$\begin{aligned} C_1 & = \int a^*(r_1)a^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} a(r_1)a(r_2) dr_1 dr_2 = \frac{5}{8} \frac{e^2}{a_0} = \frac{5}{8} E_H \equiv \gamma_1 E_H \\ C_2 & = \int a^*(r_1)b^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} a(r_1)b(r_2) dr_1 dr_2 = \frac{e^2}{a_0} \left[\frac{1}{\rho} - e^{-2\rho} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{11}{8} + \frac{3}{4}\rho + \frac{1}{6}\rho^2 \right) \right] \equiv \gamma_2(\rho) E_H \\ K_1 & = \int a^*(r_1)a^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} a(r_1)b(r_2) dr_1 dr_2 = \frac{e^2}{a_0} \left[e^{-\rho} \left(\rho + \frac{1}{8} + \frac{5}{16\rho} \right) - e^{-3\rho} \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{16\rho} \right) \right] \equiv k_1(\rho) E_H \end{aligned}$$

Il calcolo dell'integrale K_2 risulta invece notevolmente più complesso. Esso è uguale a:

$$\begin{aligned} K_2 & = \int a^*(r_1)a^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} b(r_1)a(r_2) dr_1 dr_2 = \left\{ -e^{-2\rho} \left(-\frac{25}{8} + \frac{23\rho}{4} + 3\rho^2 + \frac{\rho^3}{3} \right) + \right. \\ & \quad \left. + \frac{6}{\rho} [S^2(\gamma + \ln \rho) + S'^2 \text{Ei}(-4\rho) - 2SS' \text{Ei}(-2\rho)] \right\} = k_2(\rho) E_H \end{aligned}$$

dove compare la funzione speciale:³⁰

$$\text{Ei}(-x) = - \int_{\pi}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx$$

²⁹In particolare, l'integrale C_1 può essere calcolato anche in coordinate sferiche.

³⁰La funzione $\text{Ei}(x)$ è nota col nome di *funzione integrale esponenziale*.

la costante di Eulero-Mascheroni:

$$\gamma = \int_0^1 \frac{1 - e^{-x}}{x} dx - \int_1^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \approx 0.57721\ 56649\ 01532$$

e la funzione S' :

$$S'(\rho) = e^{-\rho} \left[1 - \rho + \frac{\rho^2}{3} \right]$$

Il valore di aspettazione dell'energia con il metodo variazionale nell'approccio MO è quindi:

$$E_{\text{MO}}(\rho) = -2 \frac{e^2}{2a_0} + \frac{e^2}{R} - 2 \frac{C - A}{1 - S} + \frac{2(C_1 + C_2) + 8K_1 + 4K_2}{4(1 + S^2)}$$

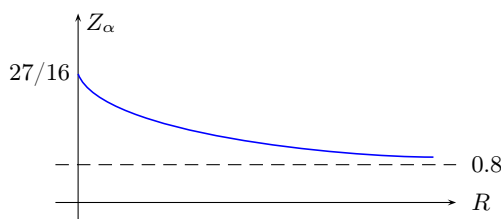
3.3.3 Note e difetti del metodo variazionale

Se si inseriscono i valori degli integrali nell'espressione dell'elemento di matrice dell'Hamiltoniana e si impone che il funzionale sia stazionario (minimo) rispetto al parametro variazionale Z_α , si otterrà l'espressione di questo parametro che rende minimo il funzionale. Tale espressione è una funzione della distanza internucleare R .

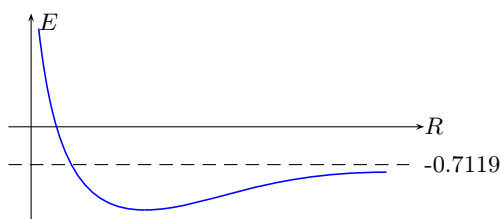
Si ricordi che il significato fisico di questo parametro è quello di carica efficace, come nel caso dell'atomo di elio. In base a questo significato fisico, i valori che ci si aspetta per R tendente a zero e a infinito sono rispettivamente $27/16$ e 1 . Infatti:

- nel limite per la distanza internucleare che va a zero, ci si aspetta che il parametro variazionale Z_α tenda al valore di carica efficace trovato per l'atomo di elio, cioè $Z = 5/16$. In questo caso sarebbe $Z = 2$ e dunque il valore a cui deve tendere il parametro variazionale per R che tende a zero è proprio $27/16$,
- nel limite per la distanza internucleare che va a infinito si hanno due atomi di idrogeno separati, e dunque la carica efficace dovrebbe essere 1 , in quanto la carica efficace di un atomo di idrogeno isolato è proprio $Z = 1$.

La $Z_\alpha(R)$ che si ottiene soddisfa perfettamente la prima richiesta, ma non la seconda: il valore asintotico all'infinito è infatti circa 0.8 :



Trovato il parametro $Z_\alpha(R)$ si può calcolare a sua volta l'autovalore dello stato fondamentale dell'energia. Per $R \rightarrow \infty$ il valore asintotico dell'energia è -0.7119 Hartree, e l'andamento in funzione di R è rappresentato (qualitativamente) nel grafico seguente:



Anche in questo caso l'andamento all'infinito non è soddisfacente, in quanto ci si aspetta un valore asintotico dell'energia pari a -1. Infatti, quando la distanza internucleare diverge, il sistema consiste in due atomi di idrogeno separati. Poiché l'energia di stato fondamentale dell'atomo di idrogeno in unità di Hartree vale $-1/2$ ($E_H = -e^2/2a_0$), e siccome gli atomi di idrogeno sono due, il valore dell'energia atteso è proprio -1.

L'energia di legame è data dalla differenza tra il valore dell'energia nel minimo ed il valore asintotico dell'energia per $R \rightarrow \infty$. Infatti l'energia di legame rappresenta l'energia necessaria a separare i due atomi, in altre parole l'energia necessaria a portare il sistema dallo stato stazionario in cui i due atomi sono legati allo stato in cui i due atomi sono separati ed infinitamente lontani.

La distanza R_0 in cui si ha il minimo è un po' più bassa dei due raggi di Bohr trovati per la molecola ione idrogeno. Questa è una regola generale: mano a mano che gli elettroni di una molecola aumentano, la distanza internucleare diminuisce e l'energia di legame (guadagno di energia) aumenta.

L'andamento trovato con questo metodo variazionale è abbastanza soddisfacente sia per quanto riguarda la distanza di legame che per l'energia di legame. Quello che non è soddisfacente è dunque soprattutto il limite asintotico, sia per la carica efficace che per l'autovalore dell'energia. Volendo valutare l'errore commesso, si vede che è circa 0.3, cioè $1/3$ ⁽³¹⁾ in unità Hartree. Poiché 1 Hartree equivale circa a 27 eV, lo scarto è di circa 10 elettronvolt, che è un disaccordo con i dati sperimentali notevole.

Il motivo di questa discrepanza risiede soprattutto nel fatto che, per come è stata costruita la funzione di prova, mandando $R \rightarrow \infty$, la formazione di due atomi di idrogeno e di due ioni H^+ e H^- è equiprobabile. Infatti, la funzione di prova utilizzata ha essenzialmente la forma (a parte la costante di normalizzazione):

$$\psi(r_1, r_2) \propto [a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) + b(r_1)b(r_2)]$$

e questa è una combinazione di quattro stati, tutti e quattro con lo stesso coefficiente (e dunque tutti e quattro equiprobabili): il primo stato corrisponde ai due elettroni sul nucleo a , il secondo e il terzo corrispondono ad un elettrone su ciascun nucleo (quindi due atomi di idrogeno) e il quarto a mettere entrambi gli elettroni sul nucleo b . Dunque a qualunque distanza, anche all'infinito, c'è la stessa probabilità di avere tutti e due gli elettroni sullo stesso nucleo oppure uno su un nucleo ed uno sull'altro. In altri termini, separando i due nuclei risulta equiprobabile la formazione di due atomi di idrogeno o di due ioni H^+ e H^- . Dalla chimica è noto invece che il primo caso è di gran lunga più probabile.

Si noti che lo ione H^- di per sé esiste ed è stabile. Infatti l'idrogeno, detto nel linguaggio della chimica, ha un'affinità elettronica negativa, cioè abbassa la sua energia accettando un'elettrone. Il punto qui è che si parla di uno stato legato in cui due elettroni girano attorno ad un solo protone: e questo caso è *altamente* improbabile.³²

3.3.4 Miglioramento del metodo variazionale: metodo di Heitler–London

Per migliorare il trattamento della molecola di idrogeno, Heitler e London proposero di utilizzare un'altra funzione di prova. Poiché il difetto del calcolo variazionale del precedente paragrafo è quello di permettere con eguale probabilità che allontanando i nuclei si ottengano due atomi neutri o due ioni, mentre in realtà si ha praticamente la certezza di ottenere i due atomi neutri, essi eliminarono semplicemente dalla funzione di prova i due termini che descrivono gli elettroni entrambi sullo stesso atomo:

$$\psi(r_1, r_2) = N[a(r_1)b(r_2) \pm b(r_1)a(r_2)]$$

dove N è, come al solito, una costante di normalizzazione. Si vede che, a differenza della funzione di prova utilizzata precedentemente, si sono eliminati i due termini che descrivono i due elettroni sullo stesso protone. Si lascia libera la scelta del segno in modo che la parte spaziale della funzione d'onda possa essere simmetrica o antisimmetrica, la parte di spin sarà scelta di conseguenza in modo da

³¹Ci si ritrova 0.7 invece di 1.

³²L'esperienza mostra in effetti che nello stato fondamentale la molecola si scinde solo in una coppia di atomi neutri.

garantire che globalmente la funzione d'onda sia antisimmetrica.³³ Si vedrà che lo stato con energia più bassa è quello con parte spaziale simmetrica e quindi parte di spin di singoletto (antisimmetrica), mentre lo stato con parte spaziale antisimmetrica e quindi con parte di spin di tripletto (simmetrica) ha energia più alta. In questo modo la regola di Hund (che vale per gli atomi) è sovvertita, in quanto lo stato con molteplicità di spin maggiore ha energia più alta.

Si noti che il miglioramento introdotto da Heitler e London coincide con l'approccio VB, come si può facilmente verificare confrontando questa funzione di prova con la (3.12). L'approccio VB consiste quindi in pratica nel trascurare i termini ionici e considerare solo le strutture in cui gli elettroni sono appaiati, e questo è in realtà il modo con cui è stato storicamente introdotto questo approccio.

Per normalizzare la funzione di prova occorre calcolarne la norma:

$$\begin{aligned} \langle \psi(r_1, r_2) | \psi(r_1, r_2) \rangle &= \langle a(r_1)b(r_2) \pm b(r_1)a(r_2) | a(r_1)b(r_2) \pm b(r_1)a(r_2) \rangle = \\ &= \langle a(r_1)b(r_2) | a(r_1)b(r_2) \rangle \pm \langle a(r_1)b(r_2) | b(r_1)a(r_2) \rangle \pm \\ &\quad \pm \langle b(r_1)a(r_2) | a(r_1)b(r_2) \rangle + \langle b(r_1)a(r_2) | b(r_1)a(r_2) \rangle = \end{aligned}$$

ovvero, esplicitando i prodotti scalari:

$$\begin{aligned} &= \int a^*(r_1)b^*(r_2)a(r_1)b(r_2)dr_1dr_2 \pm \int a^*(r_1)b^*(r_2)b(r_1)a(r_2)dr_1dr_2 \pm \\ &\quad \pm \int b^*(r_1)a^*(r_2)a(r_1)b(r_2)dr_1dr_2 + \int b^*(r_1)a^*(r_2)b(r_1)a(r_2)dr_1dr_2 = \end{aligned}$$

che grazie al teorema di Fubini (si veda nota a pagina 18) diventa:

$$\begin{aligned} &= \int a^*(r_1)a(r_1)dr_1 \int b^*(r_2)b(r_2)dr_2 \pm \int a^*(r_1)b(r_1)dr_1 \int b^*(r_2)a(r_2)dr_2 \pm \\ &\quad \pm \int b^*(r_1)a(r_1)dr_1 \int a^*(r_2)b(r_2)dr_2 + \int b^*(r_1)b(r_1)dr_1 \int a^*(r_2)a(r_2)dr_2 = \\ &= 1 \cdot 1 \pm \mathcal{S} \cdot \mathcal{S} \pm \mathcal{S} \cdot \mathcal{S} + 1 \cdot 1 = 2(1 \pm \mathcal{S}^2) \end{aligned}$$

nel seguito si utilizzerà pertanto la funzione di prova normalizzata:

$$\psi_{\pm}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm \mathcal{S}^2)}} [a(r_1)b(r_2) \pm b(r_1)a(r_2)]$$

si può dunque calcolare l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana:

$$\langle \psi_{\pm}(r_1, r_2) | H | \psi_{\pm}(r_1, r_2) \rangle = \frac{1}{2(1 \pm \mathcal{S}^2)} [\langle a(r_1)b(r_2) | \pm \langle b(r_1)a(r_2) |] H [| a(r_1)b(r_2) \rangle \pm | b(r_1)a(r_2) \rangle]$$

Elemento di matrice dell'operatore a un corpo

Si consideri per ora l'operatore a un corpo:

$$\frac{1}{2(1 \pm \mathcal{S}^2)} [\langle a(r_1)b(r_2) | \pm \langle b(r_1)a(r_2) |] (\hat{A}_1 + \hat{A}_2) [| a(r_1)b(r_2) \rangle \pm | b(r_1)a(r_2) \rangle]$$

a causa della simmetria – come già visto – ogni operatore agisce su una parte della funzione di prova lasciando inalterata l'altra, pertanto anche qui la simmetria permette di scrivere l'operatore a un corpo come:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} [\langle a(r_1)b(r_2) | \pm \langle b(r_1)a(r_2) |] \hat{A}_1 [| a(r_1)b(r_2) \rangle \pm | b(r_1)a(r_2) \rangle] = \\ &= \frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[\langle a(r_1)b(r_2) | \hat{A}_1 | a(r_1)b(r_2) \rangle \pm \langle a(r_1)b(r_2) | \hat{A}_1 | b(r_1)a(r_2) \rangle \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \langle b(r_1)a(r_2) | \hat{A}_1 | a(r_1)b(r_2) \rangle + \langle b(r_1)a(r_2) | \hat{A}_1 | b(r_1)a(r_2) \rangle \right] \end{aligned}$$

³³Potrebbero sorgere delle perplessità a causa di questa sorta di "imposizione" della forma della funzione di prova e dunque della funzione d'onda. Tuttavia giova ricordare che il teorema su cui si basa il metodo variazionale assicura che l'energia del sistema è sempre approssimata *per eccesso* dal valore di aspettazione dell'Hamiltoniana sulla la funzione di prova, e dunque se una funzione di prova fornisce un valore più basso per l'energia è sicuramente migliore.

che ancora per la simmetria si può riscrivere come:

$$\frac{2}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[\langle a(r_1)b(r_2) | \hat{A}_1 | a(r_1)b(r_2) \rangle \pm \langle a(r_1)b(r_2) | \hat{A}_1 | b(r_1)a(r_2) \rangle \right]$$

Utilizzando infine la definizione di integrale di sovrapposizione, il teorema di Fubini ed il fatto che gli orbitali sono normalizzati, l'elemento di matrice a un corpo assume la forma definitiva:

$$\frac{2}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[\langle a(r_1) | \hat{A}_1 | a(r_1) \rangle \pm \mathcal{S} \langle a(r_1)b(r_2) | \hat{A}_1 | b(r_1)a(r_2) \rangle \right]$$

Elemento di matrice dell'operatore a due corpi

L'operatore a due corpi dà origine all'elemento di matrice:

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} [\langle a(r_1)b(r_2) | \pm \langle b(r_1)a(r_2) |] \left(\frac{1}{r_{12}} \right) [|a(r_1)b(r_2)\rangle \pm |b(r_1)a(r_2)\rangle] = \\ \frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[\langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle \pm \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle \pm \right. \\ \left. \pm \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle + \langle b(r_1)a(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle \right] \end{aligned}$$

e per la solita simmetria dell'operatore, l'elemento di matrice assume la forma:

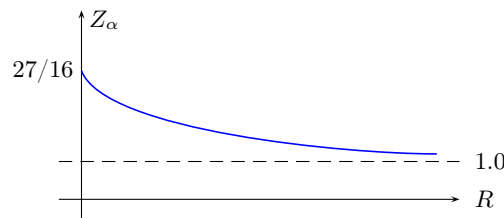
$$\frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[\langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle \pm \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle \right]$$

Si noti che la differenza con il caso un cui si è utilizzata la funzione di prova "completa" è che qui non compaiono due dei termini dell'operatore a due corpi, in particolare mancano proprio i due termini che contenevano il ket $|a(r_1)a(r_2)\rangle$, che sono stati eliminati.

Mettendo tutti questi termini insieme, si ottiene l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana:

$$\begin{aligned} \psi_{\pm}(r_1, r_2) = \frac{1}{1 \pm \mathcal{S}^2} \left[-2 \langle a(r_1) | \frac{1}{2} \nabla^2 | a(r_1) \rangle \pm 2 \mathcal{S} \langle a(r_1) | \frac{1}{2} \nabla^2 | b(r_1) \rangle - \right. \\ \left. - 2 \langle a(r_1) | \frac{1}{r_{1a}} | a(r_1) \rangle - 2 \langle a(r_1) | \frac{1}{r_{1b}} | a(r_1) \rangle \mp 4 \mathcal{S} \langle a(r_1) | \frac{1}{r_{1b}} | b(r_1) \rangle + \right. \\ \left. + \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(r_1)b(r_2) \rangle + \langle a(r_1)b(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | b(r_1)a(r_2) \rangle + \frac{1}{R} \right] \end{aligned}$$

A questo punto occorre minimizzare l'elemento di matrice rispetto al parametro Z_{α} . Il valore di $Z_{\alpha}(R)$ che minimizza questo elemento è stavolta corretto: per R che va a zero tende a 27/16 come prima, ma effettivamente per $R \rightarrow \infty$ tende a 1 (ovvero, tende alla carica efficace di atomo di idrogeno isolato):³⁴



³⁴Esiste in effetti una tecnica per migliorare il metodo variazionale che consiste nel calcolare con la funzione di prova indipendentemente l'elemento di matrice dell'energia cinetica e dell'energia potenziale. Poi si verifica se il teorema del Viriale è soddisfatto: la funzione di prova è tanto migliore quanto meglio è verificata la relazione del teorema del Viriale, che è una relazione esatta. Questo è un criterio che permette di stabilire quanto è buona la funzione di prova in modo assoluto. Infatti col teorema alla base del metodo variazionale si può solo dire se una funzione di prova è migliore o peggiore di un'altra (vedendo appunto se l'energia che fornisce è minore o maggiore rispettivamente), ma non c'è modo di sapere di quanto si discosta dal valore vero.

3.3.5 Miglioramento del metodo di Heitler–London

Si osservi come la funzione di prova utilizzata per il metodo di Heitler–London si possa ottenere come combinazione lineare di due funzioni di prova del tipo utilizzato con il primo metodo variazionale (3.3.2), che utilizzino una l'orbitale molecolare legante e l'altra l'orbitale molecolare antilegante. Infatti scrivendo la funzione di prova come:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g(r_1)\alpha(1) & \sigma_g(r_2)\alpha(2) \\ \sigma_g(r_1)\beta(1) & \sigma_g(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_u(r_1)\alpha(1) & \sigma_u(r_2)\alpha(2) \\ \sigma_u(r_1)\beta(1) & \sigma_u(r_2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

che mettendo la parte di singoletto di spin in evidenza fornisce:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_g(r_1)\sigma_g(r_2) - \sigma_u(r_1)\sigma_u(r_2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

e concentrandosi sulla sola parte spaziale:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \{ [a(r_1) + b(r_1)][a(r_2) + b(r_2)] - [a(r_1) - b(r_1)][a(r_2) - b(r_2)] \} = \\ & = \frac{1}{\sqrt{2}} [a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) + b(r_1)b(r_2) - \\ & \quad - a(r_1)a(r_2) + a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2) - b(r_1)b(r_2)] = \\ & = \frac{2}{\sqrt{2}} [a(r_1)b(r_2) + b(r_1)a(r_2)] \end{aligned}$$

Si noti come le parti che si sono semplificate rappresentavano esattamente gli stati in cui entrambi gli elettroni si trovavano sullo stesso nucleo. Si può dunque affermare che quelle parti descrivono un *legame di tipo ionico*, mentre le parti rimaste, che descrivono uno stato fisico in cui gli elettroni stanno ciascuno su un nucleo, descrivono un *legame di tipo covalente*. In sostanza, Heitler e London esclusero a priori la possibilità di formare un legame ionico per l'idrogeno.

Per migliorare ulteriormente il loro metodo e poter tenere conto anche di legami ionici (come è ad esempio il caso del cloruro di idrogeno H–Cl) o molecole con legame parzialmente covalente, si possono prendere i due termini covalente:

$$\psi_{\text{cov.}}^{\pm} = a(r_1)b(r_2) \pm b(r_1)a(r_2)$$

e ionico:

$$\psi_{\text{ion.}}^{\pm} = a(r_1)a(r_2) \pm b(r_1)b(r_2)$$

e considerare la funzione di prova come una combinazione lineare delle due:³⁵

$$\psi^{\pm} = (1 - \lambda)\psi_{\text{cov.}}^{\pm} + (1 + \lambda)\psi_{\text{ion.}}^{\pm}$$

dove λ rappresenta un parametro variazionale ed il coefficiente che bilancia la parte ionica e covalente del legame è denominato con q ed ha la forma:

$$q \equiv \frac{1 + \lambda}{1 - \lambda}$$

infatti più è grande q , maggior peso ha la parte ionica rispetto a quella covalente. Quando λ va a zero si ottiene un orbitale molecolare puro. Se infine λ vale 1, q diverge e si ottiene una funzione

³⁵Si tratta in sostanza di un metodo misto VB-MO. Nel linguaggio del metodo VB, si dice che si introduce una *risonanza ionico-covalente*. Altri modi di migliorare il metodo di Heitler-London sono possibili:

- usare funzioni miste polarizzate. In sostanza si usa un orbitale ibrido alla ricerca di una migliore sovrapposizione,
- espandere la base variazionale usata con altri determinanti di Slater che includono configurazioni eccitate con la medesima simmetria,
- usare funzioni con dipendenza esplicita da $1/r_{12}$.

d'onda puramente covalente. Si ritrova quindi quello che in chimica è chiamato *legame covalente polare*. Si vede inoltre come il legame covalente puro non esista nella realtà (esiste solo per $R \rightarrow \infty$ in molecole biatomiche omonucleari). Il rapporto q raggiunge un valore massimo di circa 0.2 a 1.5Å e tende a zero per $R \rightarrow \infty$.

Fra l'altro, in questo modo si allevia sia il principale difetto del metodo VB, la sovrastima delle correlazioni elettroniche (perché non considera strutture con entrambi gli elettroni sullo stesso atomo), sia il principale difetto del metodo MO, la sottostima delle correlazioni elettroniche (strutture con entrambi gli elettroni sullo stesso atomo hanno peso pari a quelle con un elettrone su ciascun atomo)

Un'osservazione sul problema della Correlazione

Il problema della correlazione ha due aspetti:

- **Spaziale.** L'approssimazione introdotta può trascurare la distorsione locale della distribuzione di elettroni. Nel metodo VB, per esempio, un orbitale dovrebbe essere distorto nelle zone in cui è vicino ad un altro elettrone. Viceversa tutto l'orbitale viene distorto in un modo "medio": la probabilità di trovare due elettroni nello stesso punto non è nulla,
- **Spin.** Quando si scrive la funzione d'onda ψ in modo tale che sia antisimmetrica, compaiono termini scambio. In sostanza, mentre il singolo elettrone risente soltanto di un campo coulombiano medio di tutti gli altri, è sottoposto ad un effetto istantaneo a causa degli elettroni con il medesimo spin: la probabilità di trovare due elettroni contemporaneamente nello stesso punto dello spazio e con il medesimo spin è nulla.

3.3.6 Notazione degli stati molecolari

La presenza dell'interazione elettrone-elettrone fa sì che le componenti l_{1z} e l_{2z} dei momenti angolari dei singoli elettroni lungo l'asse z passante per i nuclei non commutino con H_0 . È invece nullo il commutatore con $L_z = l_{1z} + l_{2z}$. Inoltre H_0 commuta con lo spin totale e resta la degenerazione essenziale dovuta all'anticommutazione di L_z e S_u . Gli stati inoltre sono ancora pari o dispari rispetto all'inversione, pertanto questi sono delle buone variabili per distinguere gli stati.

Analogamente a quanto fatto quando si è passati dalla notazione per l'atomo di idrogeno alla notazione per atomi a molti elettroni, gli stati di una molecola con molti elettroni si designano in maniera simile a quelli per la molecola ione idrogeno, ma utilizzando lettere maiuscole invece delle minuscole. Gli stati saranno denotati quindi come:

$${}^1\Sigma_g^+ \quad {}^1\Sigma_u^- \quad {}^3\Sigma_g^+ \quad {}^3\Sigma_u^- \quad {}^1\Pi_g^+ \quad {}^1\Pi_u^- \quad {}^3\Pi_g^+ \quad {}^3\Pi_u^- \quad \dots$$

e dove i due stati fondamentali sono ${}^1\Sigma_g^+$ e ${}^3\Sigma_u^-$. Questa notazione si interpreta nel seguente modo:

- la lettera indica il valore del modulo di M (numero quantico legato all'autovalore della proiezione lungo z del momento angolare totale)

- $\Sigma \rightarrow |M| = 0$
- $\Pi \rightarrow |M| = 1$
- $\Delta \rightarrow |M| = 2$
- segue Φ, Γ come al solito

Questo è legato anche al tipo di simmetria dello stato (simmetria di tipo Σ , simmetria di tipo Π , simmetria di tipo Δ , etc.)

- il numero ad apice a sinistra indica la molteplicità di spin
- il pedice indica se lo stato è pari (gerade) o dispari (ungerade) per scambio di elettroni. A rigore questo riguarda la parità della funzione d'onda rispetto al punto centrale dell'asse molecolare (per molecole biatomiche, naturalmente), ma questo corrisponde in pratica al fatto che si tratti di stato legante o stato antilegante

- il segno $+$ o $-$ all'apice destro, ma questo indica la simmetria o antisimmetria per riflessione rispetto al piano perpendicolare all'asse molecolare e passante per il punto medio. Tale simmetria è una combinazione delle altre (rotazione e simmetria rispetto al punto medio) e dunque è di per sé ridondante.

3.3.7 Orbitali ibridi

Come nel caso della molecola ione idrogeno, è possibile migliorare ulteriormente l'approssimazione utilizzando non una coppia di orbitali atomici di stato fondamentale, ma uno di stato fondamentale e uno di tipo p . Questo tiene conto della polarizzabilità dell'atomo di idrogeno, ma questa volta l'effetto è molto più piccolo perché i due dipoli sono costituiti dai due atomi di idrogeno polarizzati e pertanto sono i campi creati dai dipoli istantanei creati dal moto orbitale degli elettroni che si accoppiano. Questo fa sì che il moto di ognuno degli elettroni non è indipendente dal moto dell'altro, ma compare un termine di correlazione. Questo contributo all'energia dà origine alle cosiddette forze di Van der Waals e va come $1/R^6$.

3.4 Spettri di vibrazione e rotazione delle molecole biatomiche

Si vuole studiare ora il moto di vibrazione e di rotazione dei nuclei delle molecole. Si comincerà studiando la molecola di idrogeno per passare poi alle molecole più complesse (§3.5).

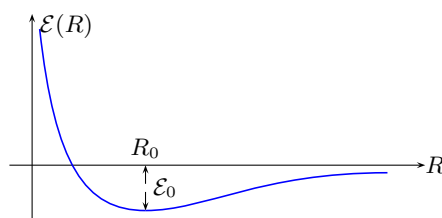
È utile richiamare quanto detto nel §3.1 sul metodo di Born–Oppenheimer. In particolare si ricordi che si è utilizzata l'approssimazione adiabatica. Questa approssimazione consiste nel supporre che il moto degli elettroni sia abbastanza più rapido di quello dei nuclei, tanto da poter studiare i due moti separatamente.

In particolare si può studiare il moto degli elettroni supponendo che istante per istante i nuclei siano fermi. Con questo approccio ha senso risolvere il moto degli elettroni, ovvero trovare l'energia degli elettroni, risolvendo con un metodo variazionale una Hamiltoniana in cui i nuclei sono supposti fissi e la distanza internucleare è un parametro costante.

In questa ipotesi, si sono eseguiti i calcoli espliciti per la molecola ione idrogeno (§3.2) e per la molecola di idrogeno (§3.3). Per queste molecole si è calcolata l'energia di stato fondamentale $^1\Sigma_g^+$, ma con lo stesso metodo si possono trovare anche le energie degli stati eccitati.

Nel seguito si considereranno solo molecole biatomiche.

L'energia di stato fondamentale trovata per la molecola di idrogeno con il metodo di Heitler e London consiste nell'energia del sistema di elettroni più l'energia di interazione coulombiana tra i nuclei. *L'andamento di questa energia in funzione della distanza internucleare per lo stato legante è simile a quello trovato per l'energia di stato fondamentale della molecola ione idrogeno, ed è simile anche per tutti gli stati eccitati leganti e per tutte le altre molecole.* Qualitativamente, l'andamento è quindi il seguente:



Le caratteristiche principali di questo tipo di andamento dell'energia sono:

- intorno all'origine è repulsiva, in quanto prevale la repulsione coulombiana dei nuclei,
- all'infinito tende come $1/R^6$ (e non esponenzialmente) ad un valore asintotico che si può scegliere come zero dell'energia,
- presenta un minimo per $R = R_0$, in cui vale $\mathcal{E}(R_0) = \mathcal{E}_0$.

Questa energia dipende solo dalla distanza tra i due protoni. Si può interpretare questa energia $\mathcal{E}(R)$ come energia di interazione o “potenziale di cui risentono” o “sono immersi” i due nuclei. Infatti, questa è l’energia del sistema di elettroni più l’energia di sola interazione coulombiana tra i nuclei.

L’Hamiltoniana che descrive il sistema dei nuclei è allora composta dai due termini di energia cinetica dei due nuclei, più questa funzione di R vista come energia potenziale. L’equazione di Schrödinger per gli autostati dell’energia dei nuclei è quindi del tipo:

$$[T_{N_1} + T_{N_2} + \mathcal{E}_n(R)] \psi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = E \psi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

dove $\mathcal{E}_n(R)$ è una funzione del tipo di quella mostrata qui sopra. Il pedice n è legato al fatto che a seconda degli stati quantici del sistema di elettroni, si avranno diverse curve dell’energia degli elettroni. E rappresenta invece l’energia totale del sistema protoni+elettroni.

Si noti che il potenziale elettronico $\mathcal{E}(R)$, rappresentato in un riferimento che ha origine su uno dei due nuclei, è un potenziale centrale: infatti dipende solo dal modulo della distanza internucleare.

3.4.1 Equazione di Schrödinger per il sistema dei nuclei

Si vuole studiare il moto dei nuclei supponendo di separarlo in moto del centro di massa e moto del sistema nel riferimento del centro di massa. Si tratta di un approccio allo studio del moto dei nuclei alternativo a quello visto nel metodo di Born–Oppenheimer. In entrambi i metodi si suppongono note le autofunzioni dell’Hamiltoniana a nuclei fissi, il metodo di Born–Oppenheimer è tuttavia più generale, mentre questo vale solo per molecole biatomiche.

Siccome si vuole studiare la molecola come un sistema isolato, il moto del centro di massa è un moto uniforme e si può supporre di averlo trovato. Rimane il moto del sistema in un riferimento solidale al centro di massa, in cui quindi questo è fermo. In questo riferimento ci sarà il moto di vibrazione relativa dei nuclei e di rotazione di questi attorno al centro di massa. Questo riduce il problema a un classico problema a due corpi isolati, che si risolve facilmente cambiando ulteriormente il riferimento, mettendosi cioè nel riferimento di uno dei due nuclei e definendo la cosiddetta massa ridotta.

Dunque, l’energia cinetica del sistema sarà data dall’energia cinetica dell’altro nucleo (l’unico in moto in questo riferimento scelto), più l’energia del centro di massa (si ricordi infatti il moto del centro di massa è stato separato dal moto di vibrazione relativa e di rotazione attorno dei nuclei). Esiste poi un termine di energia potenziale, rappresentato dall’energia degli elettroni che, dipendendo solo da R , nel sistema di riferimento adottato è un potenziale centrale. Si possono quindi fare le posizioni:

$$\begin{aligned} M &= M_1 + M_2 & \mu &= \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \\ \vec{R} &= \vec{R}_1 - \vec{R}_2 & \vec{R}_{C.M.} &= \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M} \end{aligned}$$

Lo spettro d’energia del sistema viene dunque descritto dalla seguente equazione di Schrödinger:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \frac{P_{C.M.}^2}{2M} + \mathcal{E}_n(R) \right] \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= E \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \left[E - \frac{P_{C.M.}^2}{2M} \right] \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) + \left[\mathcal{E}_n(R) - \left(E - \frac{P_{C.M.}^2}{2M} \right) \right] \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= 0 \end{aligned}$$

Questa è l'equazione di Schrödinger per il moto dei nuclei. A differenza dell'Hamiltoniana $[T_{N_1} + T_{N_2} + \mathcal{E}_n(R)]$, invece dell'energia cinetica dei due nuclei compare qui un solo termine di energia cinetica relativa³⁶ più l'energia cinetica del centro di massa.³⁷

3.4.2 La funzione d'onda

Il centro di massa si muove come una particella libera (moto rettilineo uniforme) con la massa pari alla massa totale del sistema e con energia (solo cinetica) pari a $P_{C.M.}^2/2M$. La sua autofunzione d'onda è dunque un'onda piana.

La funzione d'onda che descrive il sistema molecola si può quindi fattorizzare in tre pezzi, il primo che contiene la coordinata del centro di massa e gli altri due che contengono la coordinata relativa (il terzo contenente anche le coordinate degli elettroni):

$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Il primo fattore (esponenziale) è l'onda piana che descrive il moto del centro di massa. Il secondo termine è la $\Phi(\vec{R})$ che descrive il moto dei nuclei. Infine le $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ che rappresentano gli autostati dell'energia degli elettroni o – più precisamente – dell'Hamiltoniana a nuclei fissi, che contiene anche il termine di interazione coulombiana tra i nuclei.

In particolare le $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sono proprio le autofunzioni dell'Hamiltoniana a nuclei fissi trovate con il metodo di Heitler-London, e cioè sono soluzione della seguente equazione di Schrödinger:

$$[\hat{T}_e + \hat{V}(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2)] \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{E}_n(R) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

dove:

- \hat{T}_e è l'energia cinetica degli elettroni;
- \hat{V} è l'interazione coulombiana elettroni-nuclei, nuclei-nuclei ed elettroni-elettroni;
- l'indice n identifica i vari autostati del sistema degli elettroni (più precisamente, dell'Hamiltoniana a nuclei fissi).

In effetti, in precedenza si è considerato solo lo stato legante $^1\Sigma_g^+$ e quello antilegante $^1\Sigma_u^-$ dello stato fondamentale, ma esistono anche gli stati eccitati. Qui interessano solo quelli leganti, che presentano un minimo di energia e quindi portano a degli stati stabili: si avranno quindi diverse curve di energia di tipo legante, individuate dall'indice n .

Tornando ora all'equazione di Schrödinger generale, dopo aver fattorizzato la funzione d'onda si può proseguire applicando il metodo di separazione delle variabili, che esprime matematicamente la separazione del moto del C.M.:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \frac{P_{C.M.}^2}{2M} + \mathcal{E}_n(R) \right] e^{i\frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = E e^{i\frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

ovvero:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 \left[e^{i\frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] + \frac{P_{C.M.}^2}{2M} \left[e^{i\frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] + \\ & + \mathcal{E}_n(R) \left[e^{i\frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] = (E_{C.M.} + E_{nucl.} + E_{el.}) e^{i\frac{\vec{P}_{C.M.} \cdot \vec{R}_{C.M.}}{\hbar^2}} \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned}$$

³⁶Infatti nel riferimento di uno dei due nuclei, quel nucleo è fermo mentre l'altro è in moto con una massa ridotta μ .

³⁷Si noti che non si è scritta la parte di spin. Infatti trattando un sistema di due particelle è sempre possibile fattorizzare parte spaziale e parte di spin a simmetria definita. Si noti però che nelle formule si sono considerate due masse diverse per i due nuclei, in modo da poter descrivere anche molecole biatomiche eteronucleari. In questo secondo caso non ci sono particelle identiche e dunque cade il postulato di simmetrizzazione e la richiesta di antisimmetria della funzione d'onda.

da cui si possono separare le variabili:

$$\begin{cases} \frac{P_{\text{C.M.}}^2}{2M} e^{i \frac{\vec{r}_{\text{C.M.}} \cdot \vec{R}_{\text{C.M.}}}{\hbar^2}} = E_{\text{C.M.}} e^{i \frac{\vec{r}_{\text{C.M.}} \cdot \vec{R}_{\text{C.M.}}}{\hbar^2}} \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = (E_{\text{nucl.}} + E_{\text{el.}}) \Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{cases}$$

Si consideri la seconda equazione. In questa equazione le $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ possono essere trascurate in base a due argomentazioni:

- Le autofunzioni $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ descrivono il moto degli elettroni. Ma il moto degli elettroni è molto più veloce del moto dei nuclei: questo significa che il valore di aspettazione della posizione degli elettroni è zero. Basta infatti immaginare che, in tempi molto brevi rispetto al moto dei nuclei, gli elettroni “fanno molti giri” intorno ai nuclei e dunque la loro posizione *media* è nell’origine. Quindi, detto in altri termini, il valore medio delle $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ è nullo.
- Se si esplicita l’azione dell’operatore laplaciano sulla funzione fattorizzata $\Phi(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$, applicando la regola di Leibnitz per la derivata di un prodotto si avranno vari termini. Dividendo il tutto per $\varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$, si possono trascurare alcuni termini derivata del tipo $\varphi'_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2) / \varphi_n(\vec{R}; \vec{r}_1, \vec{r}_2)$ nel limite in cui sono molto piccoli.

Si consideri dunque in queste approssimazioni il moto dei nuclei, che ha l’equazione:³⁸

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] \Phi(\vec{R}) = E \Phi(\vec{R})$$

È opportuno ribadire a questo punto che il termine di energia potenziale è di tipo centrale, infatti dipende solo da $R \equiv |\vec{R}|$. Dunque per risolvere questa equazione di Schrödinger si passa in coordinate sferiche e si separano ancora una volta le variabili, fattorizzando la funzione d’onda in una parte radiale e una parte angolare (espressa – come è noto – da un’armonica sferica):

$$\Phi(\vec{R}) = S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

Si faccia attenzione al fatto che il numero quantico l_N che compare in questa armoniche sferiche è quello legato all’*autovalore del quadrato del momento angolare dei soli nuclei*.³⁹

Si proceda quindi con l’applicazione di questa ulteriore separazione delle variabili, che separa la parte radiale dalla parte angolare. È noto⁴⁰ che in coordinate sferiche l’operatore laplaciano si può scomporre nella somma di parte radiale e parte angolare:

$$\nabla_{\vec{R}}^2 = \nabla_R^2 + \frac{L_N^2}{R^2}$$

dove L_N è l’operatore modulo quadro del momento angolare del secondo nucleo nel riferimento del primo e si è posto:

$$\nabla_R^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R}$$

L’equazione di Schrödinger diventa quindi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

³⁸Da qui in poi $E \equiv E_{\text{nucl.}} + E_{\text{el.}}$ per comodità di notazione.

³⁹Quando si è studiato il moto degli elettroni, si è avuto a che fare col momento angolare totale degli elettroni. Le autofunzioni dell’Hamiltoniana degli elettroni erano in quel caso autofunzioni solo della componente z del momento angolare e non del quadrato del momento angolare. Il motivo risiede nel fatto che gli elettroni di una molecola biatomica hanno una simmetria cilindrica e non sferica.

⁴⁰Si può naturalmente dimostrare in maniera rigorosa sia esplicitando l’operatore laplaciano in coordinate sferiche, sia ricorrendo a considerazioni vettoriali, ma la dimostrazione non verrà data in questa sede. D’altra parte, a questo livello dovrebbe essere già nota al lettore.

Applicando dettagliatamente il metodo di separazione delle variabili si ha:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

considerando che il primo operatore non opera sul secondo fattore (angolare) della funzione e che il secondo a sua volta non altera il primo fattore, si ha:

$$Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) - S(R) \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

dividendo ambo i membri per $S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$ si ottiene:

$$\frac{1}{S(R)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) - \frac{1}{Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}})$$

Poiché nel membro di sinistra il primo termine non dipende dagli angoli e il secondo non dipende da R , poiché inoltre si tratta di termini differenziali⁴¹, affinché siano entrambi contemporaneamente costanti, l'unica possibilità è che siano separatamente costanti entrambi:

$$\begin{cases} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) &= E_{\text{rad.}} S(R) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) &= E_{\text{ang.}} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \end{cases} \quad (3.14)$$

Si espliciti l'operatore radiale nella prima equazione:

$$\nabla_R^2 S(R) = \frac{\partial^2}{\partial R^2} S(R) + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} S(R)$$

ponendo ora:

$$S(R) \equiv \frac{1}{R} P(R)$$

si ricava:

$$\nabla_R^2 S(R) = \frac{\partial^2}{\partial R^2} \left[\frac{1}{R} P(R) \right] + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{1}{R} P(R) \right]$$

che applicando la regola di Leibnitz sulle derivate dei prodotti, fornisce:

$$\begin{aligned} &= \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} P(R) \right] + \frac{2}{R} \left[\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \right] P(R) + \frac{2}{R} \frac{1}{R} \frac{\partial P(R)}{\partial R} = \\ &= \frac{\partial}{\partial R} \left[\left(\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \right) P(R) + \frac{1}{R} \frac{\partial P(R)}{\partial R} \right] - \frac{2}{R^3} P(R) + \frac{2}{R^2} \frac{1}{R} \frac{\partial P(R)}{\partial R} = \\ &= \left(-\frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R^2} \right) P(R) - \frac{1}{R^2} \frac{\partial P(R)}{\partial R} + \frac{\partial}{\partial R} \frac{1}{R} \left[\frac{\partial P(R)}{\partial R} \right] + \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) - \frac{2}{R^3} P(R) + \frac{2}{R^2} \frac{\partial P(R)}{\partial R} = \\ &= \frac{2}{R^3} P(R) - \frac{1}{R^2} \frac{\partial P(R)}{\partial R} - \frac{1}{R^2} \frac{\partial P(R)}{\partial R} + \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) - \frac{2}{R^3} P(R) \end{aligned}$$

e quindi in definitiva:

$$\nabla_R^2 S(R) = \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R)$$

La parte radiale dell'equazione di Schrödinger per il moto relativo dei nuclei (cioè nel riferimento di uno dei due nuclei) è data dunque da:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + \mathcal{E}_n(R) \frac{1}{R} P(R) = E_{\text{rad.}} \frac{1}{R} P(R)$$

⁴¹Naturalmente, anche il secondo in cui compare l'operatore di momento angolare, è un operatore differenziale.

che moltiplicata ancora per R fornisce:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + \mathcal{E}_n(R) P(R) = E_{\text{rad.}} P(R)$$

Questa equazione può ora essere sostituita nel sistema di equazioni separate (3.14), ottenendo:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + \mathcal{E}_n(R) P(R) = E_{\text{rad.}} P(R) \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = E_{\text{ang.}} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \end{cases}$$

Inoltre, l'azione dell'operatore momento angolare L_N^2 sulle armoniche sferiche è nota:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l_N(l_N + 1)}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

Si ritorni ora all'equazione globale per il moto relativo dei nuclei, prima della separazione di variabili in parte radiale e parte angolare:

$$Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] S(R) - S(R) \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{L_N^2}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = E S(R) Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

In questa equazione si possono sostituire i risultati appena trovati, ovvero:

$$Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] \frac{P(R)}{R} + \frac{P(R)}{R} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l_N(l_N + 1)}{R^2} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi) = E \frac{P(R)}{R} Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$$

che divisa per l'armonica sferica $Y_{l_N}^{m_N}(\theta, \phi)$ e moltiplicata per R fornisce una equazione nella sola $P(R)$ (*parte radiale dell'equazione di Schrödinger per il moto relativo dei nuclei*):

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} P(R) + \left[\mathcal{E}_n(R) + \frac{l_N(l_N + 1)}{2\mu R^2} - E \right] P(R) = 0}$$

Si faccia attenzione al fatto che in seguito alle ipotesi fatte risulta $P(R): R \in]0, +\infty[$.

3.4.3 Risoluzione dell'equazione

Occorre ora ricercare le soluzioni per questa equazione di Schrödinger, in cui la funzione $\mathcal{E}_n(R)$ compare come un termine di potenziale. Di questa funzione è possibile dare un'approssimazione analitica (in cui compaiono degli esponenziali) che prende il nome di *potenziale di Morse*. L'equazione può dunque essere risolta in maniera diretta.

Si utilizzerà qui tuttavia un approccio diverso, che mette in evidenza la possibilità di dividere il moto dei nuclei in un moto rotazionale ed un moto vibrazionale.

Approssimazioni

Detta R_0 la posizione di equilibrio, cioè il valore di R per cui si ha il minimo dell'energia elettronica $\mathcal{E}_n(R)$, in un intorno di tale punto si può fare l'approssimazione:⁴²

$$\mathcal{E}_n(R) \approx -U_0 + \frac{1}{2} U_2^{(n)} \rho^2 \quad U_2^{(n)} \equiv \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}_n(R)}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}$$

dove si è posto $\rho \equiv R - R_0$. $U_0 \equiv \mathcal{E}_n(R_0)$ prende il nome di *energia di dissociazione della molecola*.⁴³ Si noti ancora che il coefficiente $U_2^{(n)}$ dipende evidentemente da n .

⁴²Si tratta in effetti di uno sviluppo in serie arrestato al secondo ordine, la derivata prima essendo evidentemente nulla. Questo corrisponde al fatto che una qualsiasi curva può essere approssimata in un intorno di un punto di estremo con una parabola.

⁴³Perché rappresenta evidentemente l'energia da fornire alla molecola per portare i suoi costituenti a distanza infinita. Si ricordi che il valore asintotico è stato fatto coincidere con lo zero.

L'altra approssimazione che si introduce è che si considera l'equazione di Schrödinger valida sull'asse reale $]-\infty, +\infty[$ e non solo per $R \in]0, +\infty[$, come invece deve essere trattandosi di un'equazione radiale.

L'equazione diventa a questo punto:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} P(\rho) + \left[-U_0 + \frac{1}{2} U_2^{(n)} \rho^2 + \hbar^2 \frac{l_N(l_N + 1)}{2\mu R^2} - E \right] P(\rho) = 0$$

Termine centrifugo del potenziale

Si faccia ora un'ulteriore approssimazione e si sostituisca $R = R_0$ nel termine centrifugo del potenziale. In questo modo il potenziale centrifugo diventa l'energia cinetica di un rotatore rigido che ha un momento angolare pari a l_N ed un momento d'inerzia pari al prodotto della massa ridotta per la distanza di equilibrio dei due nuclei.

Questo termine di potenziale centrifugo diventa dunque un termine costante, che si può trattare come un termine di energia cinetica di rotazione, e l'Hamiltoniana che rimane è una Hamiltoniana di oscillatore armonico:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} P(\rho) + \left[-U_0 + \frac{1}{2} U_2^{(n)} \rho^2 + \frac{l_N(l_N + 1)}{2\mu R_0^2} - E \right] P(\rho) = 0 \rightarrow$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{2} U_2^{(n)} \rho^2 \right] P(\rho) = \left[U_0 - \frac{l_N(l_N + 1)}{2\mu R_0^2} + E \right] P(\rho)$$

Si faccia la posizione:⁴⁴

$$\omega_n \equiv \sqrt{\frac{U_2^{(n)}}{\mu}} \quad B_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$$

Con questa posizione l'Hamiltoniana assume la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{2} \mu \omega_n^2 \rho^2 \right] P(\rho) = [U_0 - B_0 l_N(l_N + 1) + E] P(\rho)$$

e questa è esattamente l'Hamiltoniana di un oscillatore armonico. Infatti, quest'ultima è data da:

$$H_{\text{O.A.}} = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} k \rho^2 = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2} \mu \omega_n^2 \rho^2$$

gli autovalori sono pertanto già noti, e sono dati da:

$$E_{n,\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n \quad \nu \in \mathbb{N}$$

per cui gli autovalori dell'equazione di Schrödinger sono dati dalla relazione:

$$U_0 - B_0 l_N(l_N + 1) + E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n$$

ovvero:

$$E_{n,\nu} = -U_0 + B_0 l_N(l_N + 1) + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_n$$

Energia elettronica, vibrazionale e rotazionale

Esplicitando la forma precedente degli autovalori dell'energia, si vede come l'energia della molecola può essere suddivisa in tre termini:

$$E_{n,\nu} = \underbrace{\mathcal{E}_n(R_0)}_{\text{elettronico}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} l_N(l_N + 1)}_{\text{rotazionale}} + \underbrace{\hbar \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial^2 \mathcal{E}_n}{\partial R^2} \Big|_{R=R_0}}}_{\text{vibrazionale}}$$

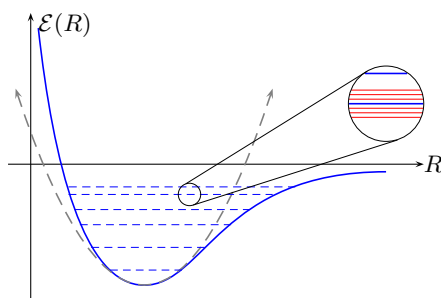
⁴⁴La prima costante dipende da n perché vi dipende $U_2^{(n)}$. La seconda costante invece non dipende da n .

ovvero un termine di energia elettronica, un termine di energia rotazionale ed un termine di energia vibrazionale. Si noti come quest'energia dipenda dai tre indici n , ν , e l_N che quantizzano appunto i tre tipi di energia, individuando rispettivamente i livelli energetici elettronici, vibrazionali e rotazionali. Ad ognuna di queste energie corrisponde in linea di principio (salvo degenerazioni) un autostato, individuato dal rispettivo numero quantico.

Per dare qualche dato numerico, si vede che per la molecola di idrogeno con gli elettroni nello stato fondamentale ($n = 0$) si ha:

$$U_0 = -4.72\text{eV} \quad \hbar\omega_0 = 0.54 \text{ eV} \quad B_0 = 0.0074 \text{ eV}.$$

da questi valori si vede come il contributo rotazionale sia molto più piccolo del contributo vibrazionale. Si vede fra l'altro come l'energia sia dunque organizzata in livelli, come mostra la figura (qualitativa):



Fissato il livello elettronico φ_n (uno stato legante la cui energia elettronica abbia un minimo in funzione della distanza internucleare), si ritrovano diversi livelli energetici vibrazionali.

Stati vibrazionali non equispaziati

Gli stati vibrazionali sarebbero equispaziati se il potenziale vibrazionale fosse realmente un oscillatore armonico (parabolico), questo non è però il caso reale. La differenza tra il potenziale vero e quello parabolico dell'oscillatore armonico può essere adoperata per stabilire come sono fatti gli stati, considerando questa differenza a tutti gli effetti come una perturbazione. Si trova che questa perturbazione è in media attrattiva.

Infatti, osservando il grafico si vede che a sinistra la parabola resta al di sotto del potenziale vero, mentre a destra resta al di sopra. Ma il contributo della differenza a destra (negativo) è superiore a quello che viene da sinistra (la differenza a destra è maggiore, considerando anche la coda del potenziale vero per R grandi) e quindi in media la differenza è negativa e il potenziale è attrattivo.

Quindi a mano a mano che si sale in energia il potenziale reale (che è di "tipo armonico" intorno al minimo, ma non realmente armonico) è più attrattivo rispetto al potenziale parabolico e gli stati si infittiscono.

Nel caso dello stato elettronico fondamentale della molecola di idrogeno, ci sono circa una decina di stati vibrazionali, se si ricorda che $\hbar\omega_0 = 0.54 \text{ eV}$ mentre $U_0 = -4.72 \text{ eV}$.

Stati vibrazionali infiniti

Altra differenza con l'oscillatore armonico è che questi livelli energetici vibrazionali non sono infiniti, perché quando si raggiunge l'energia di dissociazione (nel grafico è lo zero dell'energia, in ogni caso è il valore asintotico per $R \rightarrow \infty$) non è più possibile approssimare il potenziale (elettronico) con quello parabolico di un oscillatore armonico. Infatti l'energia vibrazionale diventa un continuo: se il sistema ha esattamente un'energia pari all'energia di dissociazione, significa che i due atomi sono fermi a distanza reciproca infinita. Dopo, c'è il continuo dell'energia cinetica di una particella libera (atomi liberi, ma solo a distanza infinita).

Dunque, *esiste un numero finito di stati vibrazionali che dipende da quanto è profonda la buca di energia elettronica.*

Commento sull'energia di dissociazione

Si noti come, poiché il livello fondamentale dell'oscillatore armonico non è nullo, ma vale $\hbar\omega/2$, l'energia di dissociazione della molecola non è pari esattamente a U_0 (minimo dell'energia elettronica), ma ad essa bisogna aggiungere proprio l'energia di punto zero dell'oscillatore $\hbar\omega/2$, e dunque (sempre nel caso della molecola di idrogeno) si ha un valore di $-4.72 + (0.54/2) = -4.45 \text{ eV}$.

Spettro rotazionale

Per ogni livello vibrazionale esiste poi una “struttura fine” rotazionale, che però (basta confrontare i valori numerici per l'idrogeno $\hbar\omega_0 = 0.54$ e $B_0 = 0.0074$ per rendersene conto) è di 20 volte più piccola.

Si faccia attenzione che il fatto di distinguere spettro vibrazionale e spettro rotazionale è basato (e valido) solo finché $B_0 \ll \hbar\omega_0$.

3.4.4 Un calcolo più accurato

È possibile rifare i calcoli in maniera più accurata, a patto però di perdere la distinzione tra spettro vibrazionale e rotazionale.

Per essere più accurati, infatti, nel termine centrifugo del potenziale:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} l_N(l_N + 1)$$

invece di sostituire brutalmente R con R_0 , si può sviluppare anche questo termine in serie di potenze di ρ intorno a $\rho = 0$:

$$\frac{1}{(R_0 + \rho)^2} = \frac{1}{R_0^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{\rho}{R_0}\right)^2} \approx \frac{1}{R_0^2} \left(1 - \frac{2\rho}{R_0} + \frac{3\rho^2}{R_0^2}\right)$$

e di conseguenza l'Hamiltoniana diventa:⁴⁵

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \left[-U_0 + \frac{1}{2} U_2^{(n)} \rho^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2} l_N(l_N + 1) \left(1 - \frac{2\rho}{R_0} + \frac{3\rho^2}{R_0^2}\right) \right]$$

Osservando il potenziale si nota che, raggruppando opportunamente e ricordando la posizione $B_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$, si ha per il termine fra parentesi quadre:

$$-U_0 + \frac{1}{2} \left[U_2^{(n)} + \frac{6B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0^2} \right] \rho^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0} \rho + B_0 l_N(l_N + 1)$$

come si vede, esiste ancora un termine di oscillatore armonico ed uno di rotatore rigido, ma la frequenza dell'oscillatore armonico questa volta è data da:

$$\omega_{n, l_N} = \sqrt{\frac{1}{\mu} \left[U_2^{(n)} + \frac{6B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0^2} \right]}$$

che, a differenza del risultato ottenuto nel calcolo precedente, dipende oltre che da n (tramite $U_2^{(n)}$), anche da l_N . Questo significa che *le frequenze di vibrazione dipendono in realtà dai livelli rotazionali, in particolare, la frequenza aumenta all'aumentare di l_N .*

Inoltre è comparso un altro termine, che dipende linearmente da ρ . La presenza di questo termine ha come effetto quello di cambiare il centro delle oscillazioni dei moti vibrazionali. Per evidenziare questo, i due termini in ρ del potenziale possono essere rimaneggiati:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left[U_2^{(n)} + \frac{6B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0^2} \right] \rho^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0} \rho = \\ & = \frac{1}{2} \mu \frac{1}{\mu} \left[U_2^{(n)} + \frac{6B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0^2} \right] \rho^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0} \rho = \\ & = \frac{1}{2} \mu \omega_{n, l_N}^2 \rho^2 - 2 \frac{B_0 l_N(l_N + 1)}{R_0} \rho \end{aligned}$$

⁴⁵Si ricordi che esiste ancora un'approssimazione, cioè il fatto che l'equazione sia definita $]-\infty, +\infty[$, mentre la distanza internucleare R è in realtà definita positiva.

che con la posizione:

$$\rho_0 \equiv 2 \frac{B_0 l_N (l_N + 1)}{\mu \omega_{n,l_N}^2 R_0}$$

diviene:

$$\frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho^2 - \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0 \rho$$

e completando il quadrato:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho^2 - \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0 \rho &= \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho^2 - \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0 \rho + \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0^2 = \\ &= \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho^2 - \rho_0 \rho + \rho_0^2) - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0^2 = \\ &= \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho - \rho_0)^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0^2 \end{aligned}$$

Il primo di questi due termini è un potenziale di oscillatore armonico centrato in $\rho = \rho_0$, mentre l'altro termine lo si può inglobare nel termine di rotazione.

Il potenziale dell'Hamiltoniana dell'Hamiltoniana diventa:

$$-U_0 + \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho - \rho_0)^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \rho_0^2 + B_0 l_N (l_N + 1)$$

e risostituendo il valore di ρ_0 :

$$\begin{aligned} -U_0 + \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho - \rho_0)^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \left[2 \frac{B_0 l_N (l_N + 1)}{\mu \omega_{n,l_N}^2 R_0} \right]^2 + B_0 l_N (l_N + 1) &= \\ = -U_0 + \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho - \rho_0)^2 - \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 \frac{4 B_0^2 l_N^2 (l_N + 1)^2}{\mu^2 \omega_{n,l_N}^4 R_0^2} + B_0 l_N (l_N + 1) &= \\ = -U_0 + \frac{1}{2} \mu \omega_{n,l_N}^2 (\rho - \rho_0)^2 + B_0 l_N (l_N + 1) \left[1 - \frac{2 B_0 l_N (l_N + 1)}{\mu \omega_{n,l_N}^2 R_0} \right] \end{aligned}$$

e dunque, mettendo questo potenziale nell'Hamiltoniana, gli autovalori dell'energia del sistema sono dati da:

$$E = -U_0 + \hbar \omega_{n,l_N} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + B_0 l_N (l_N + 1) \left[1 - \frac{2 B_0 l_N (l_N + 1)}{\mu \omega_{n,l_N}^2 R_0} \right]$$

e gli autovalori dell'oscillatore armonico non risentono dello spostamento del centro di oscillazione.

Stretching

Poiché nell'espressione di ρ_0 compare l_N (in particolare ρ dipende dal quadrato di l_N), al crescere del momento angolare (cioè salendo nello spettro rotazionale) il centro di oscillazione del moto vibrazionale si sposta e l'effetto è che la molecola si deforma (in particolare, si allunga). Questo fenomeno è denominato *stretching*. La deformazione fa aumentare il momento d'inerzia (perché dipende dal quadrato della lunghezza), e l'energia cinetica rotazionale diminuisce. Questo è il motivo del segno meno davanti il termine in più che compare nel potenziale centrifugo.

In sintesi, un calcolo più accurato ha portato all'accoppiamento del moto di vibrazione e di rotazione, gli effetti correttivi risultano tuttavia piccoli, come si può verificare a partire dai valori numerici forniti.

Ciò che differenzia lo spettro delle varie molecole non è tanto la distanza internucleare, che è sempre di qualche Ångstrom, ma il valore del minimo di energia U_0 che rappresenta la profondità della buca di potenziale e quindi il valore dell'energia di dissociazione, cioè in ultima analisi la stabilità chimica.

Questo si ripercuote sulla frequenza di vibrazione. Infatti se la distanza di equilibrio è la stessa mentre la buca è più profonda, deve essere maggiore la derivata seconda $U_2^{(n)}$ (la curvatura della parabola) e quindi maggiore è la frequenza, che da essa dipende. Dunque la frequenza di vibrazione

è una funzione crescente della stabilità chimica. Maggiore è l'energia di dissociazione, maggiore è la frequenza di vibrazione. Ecco due esempi pratici.

Si considerino i due composti:

a) $^{79}\text{Br}^{85}\text{Rb}$ (molecola ionica, perché composta da un alogeno e un alcalino)

b) $^{89}\text{Kr}^{85}\text{Rb}$ (molecola covalente poco legata, perché composta da un gas nobile e un alcalino)

Le frequenze di vibrazione sono 181 cm^{-1} nel caso a) e 13 cm^{-1} nel caso b).⁴⁶ Le masse ridotte delle due molecole sono simili: 40.90 uma nel caso a) e 42.25 uma nel caso b). Quello che provoca la differenza di frequenza è quindi il termine $U_2^{(n)}$.

Un'evidenza sperimentale di questi conti è il confronto tra le frequenze di vibrazione di una molecola di deuterio e una molecola di idrogeno. La differenza tra le due è costituita dalla massa del nucleo di deuterio, che è doppia rispetto all'idrogeno. Dunque la massa ridotta aumenta di un fattore 2:

$$\mu_{H_2} = \frac{M_H \cdot M_H}{M_H + M_H}$$

$$\mu_{D_2} = \frac{2M_H \cdot 2M_H}{2M_H + 2M_H} = 2 \frac{M_H \cdot M_H}{M_H + M_H} = 2\mu_{H_2}$$

L'energia elettronica invece non varia, in quanto dipende solo dalla carica nucleare. Tuttavia, l'espressione della frequenza di vibrazione trovata è:

$$\omega_n = \sqrt{\frac{U_2^{(n)}}{\mu}}$$

e quindi secondo le previsioni le due frequenze dovrebbero differire per un fattore:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} = 0.7071067811865475$$

ed infatti per le due frequenze misurate risulta proprio:

$$4401 \times 0.7071067811865475 = 3111.976944001996$$

3.4.5 Conseguenze della simmetria per scambio dei nuclei

Si consideri una molecola biatomica omonucleare, come la molecola di idrogeno. La funzione d'onda deve essere simmetrica sia rispetto allo scambio di elettroni che rispetto allo scambio di protoni (nuclei). Ci si concentri sulla simmetria per scambio dei protoni.

A causa del postulato di simmetrizzazione, la funzione d'onda del sistema presa nel suo insieme di parte spaziale e parte di spin deve essere antisimmetrica per lo scambio dei due nuclei. Poiché si considerano solo i nuclei, si separi la parte di spin dei nuclei da quella elettronica e si trascuri quest'ultima.

Per la parte di spin dei nuclei si avrà lo stato di singoletto quando la parte spaziale sarà simmetrica per scambio dei nuclei, mentre si avrà uno stato di tripletto quando la parte spaziale sarà antisimmetrica per scambio dei nuclei.

La questione è trovare cosa determina la simmetria o l'antisimmetria rispetto allo scambio dei nuclei della parte spaziale. Infatti, questa è determinata dal numero quantico l_N che è comparso nelle formule precedenti e a seconda che l_N sia pari o dispari la funzione ha lo stesso segno o cambia segno per riflessione rispetto al centro della molecola. Questa è una proprietà generale dei potenziali centrali (in generale si parla di riflessione rispetto al centro del potenziale), e matematicamente è legata alle proprietà delle armoniche sferiche.

Ma la riflessione rispetto al centro, per una molecola biatomica omonucleare, equivale a scambiare i nuclei, e dunque la parità di l_N corrisponde alla parità per scambio di nuclei. Concludendo, se l_N

⁴⁶Corrispondenti rispettivamente a 54×10^{12} Hz e 3.8×10^{12} Hz rispettivamente.

è pari la parte spaziale della funzione d'onda è simmetrica per scambio dei nuclei (e dunque la parte di spin dei nuclei è un singoletto), e viceversa.

Siccome è molto difficile che agendo sugli elettroni si modifichi lo stato di spin dei nuclei, una conseguenza di questo è che, se la molecola si trova in un certo stato con una certa parità della parte spaziale e la corrispondente parità della parte di spin, è difficile che la molecola cambi parità. Un parastato transirà solo in altri parastati, e così un ortostato solo in altri ortostati. Questo comporta anche che nello spettro rotazionale ci sono solo stati con l_N pari o solo con l_N dispari.

Questo non risulta valido per molecole biatomiche eteronucleari, come ad esempio il cloruro di idrogeno H-Cl.

3.5 Molecole a molti atomi

3.5.1 Passaggio a coordinate normali

Il passaggio a *coordinate normali* è una tecnica incontrata in meccanica razionale e che per sistemi a molti corpi consente la separazione delle variabili.⁴⁷

Passando alle coordinate normali, la funzione d'onda di un sistema a molti corpi si fattorizza in tanti termini ciascuno dei quali si riferisce ad una coordinata normale (o collettiva). Si ritrovano quindi una serie di equazioni del moto a un corpo unidimensionali che sono risolvibili.

Il procedimento è lo stesso tanto in meccanica classica che quantistica e ora lo si applicherà all'equazione di Schrödinger.

Si supponga di avere una molecola con N atomi e quindi N nuclei. Si supponga inoltre anche di aver risolto il problema a nuclei fissi, in modo da poter studiare il moto dei nuclei.

L'equazione di Schrödinger per il moto dei nuclei è del tipo:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{1}{M_k} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \psi(q_1, \dots, q_{3N}) + [U(q_1, \dots, q_{3N}) - E] \psi(q_1, \dots, q_{3N}) = 0$$

dove le $3N$ coordinate q_k sono quelle delle posizioni degli N nuclei, e la $U(q_1, \dots, q_{3N})$ è la funzione potenziale dovuta agli elettroni, ottenuta precedentemente risolvendo il sistema nell'approssimazione a nuclei fissi (approssimazione adiabatica).

Dunque questa è l'Hamiltoniana completa che si è incontrata all'inizio di questo capitolo sulle molecole, prima di affrontare il metodo di Born-Oppenheimer.

Per semplificare il fatto che ogni nucleo potrebbe avere una massa diversa, e per rendere quindi l'equazione molto più simmetrica, si definiscono nuove coordinate:

$$x_k = \sqrt{M_k} q_k$$

La $U(x_1, \dots, x_{3N})$ è l'energia elettronica in funzione delle distanze internucleari. È noto che per gli stati leganti questa energia deve avere un minimo e quindi lo stato è di equilibrio.

Per semplicità si supponga di sottrarre ad ogni coordinata la posizione di equilibrio, in modo che per tutte l'equilibrio si ha nello zero. Si vogliono quindi studiare le piccole oscillazioni intorno a queste configurazioni di equilibrio. Questo sarà fatto sviluppando la $U(x_1, \dots, x_{3N})$ in serie di potenze rispetto a \vec{x} (vettore $3N$ -dimensionale) attorno alle posizioni di equilibrio.

Lo sviluppo in serie della $U(x_1, \dots, x_{3N})$ è dato da:

$$U(x_1, \dots, x_{3N}) \approx U_0 + \sum_{k=1}^{3N} \left. \frac{\partial U}{\partial x_k} \right|_{x_k=0} x_k + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ j=1}}^{3N} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial x_j} \right|_{\substack{x_k=0 \\ x_j=0}} x_k x_j$$

In effetti, i primi due termini si possono trascurare. Infatti, si può certamente porre lo zero dell'energia in U_0 , in modo che il primo termine sia nullo, inoltre, ricordando che lo sviluppo è fatto intorno

⁴⁷Le coordinate normali sono in effetti le coordinate in cui le variabili risultano separate.

ad un punto di minimo, la derivata prima è nulla. Rimane quindi:

$$U(x_1, \dots, x_{3N}) \approx \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} V_{kj} x_k x_j \quad V_{kj} \equiv \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x_k \partial x_j} \right|_{x_k=0, x_j=0}$$

Il termine V_{kj} prende il nome di *matrice dinamica*.

L'equazione di Schrödinger prende pertanto la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \psi(x_1, \dots, x_{3N}) + \left[\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} V_{kj} x_k x_j - E \right] \psi(x_1, \dots, x_{3N}) = 0$$

Si vede che il potenziale è una forma quadratica dello spostamento dall'equilibrio. Questa forma quadratica è inoltre definita positiva, in quanto ci si trova in un minimo dell'energia e quindi la concavità è rivolta verso l'alto. Le derivate seconde sono pertanto tutte positive.

Dallo studio della meccanica razionale si sa che una forma quadratica è sempre ortogonalmente diagonalizzabile, esiste quindi sempre una matrice⁴⁸ che si indicherà con \hat{O} , la quale è in più ortogonale (e quindi la trasposta coincide con l'inversa):

$$\hat{O}^t = \hat{O}^{-1}$$

e che diagonalizza la forma quadratica:

$$\sum_{k=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \hat{O}_{lk} V_{kj} \hat{O}_{jm}^t = \omega_l^2 \delta_{lm}$$

Si noti che essendo la forma quadratica definita positiva, gli autovalori (elementi sulla diagonale) sono positivi e per questo sono stati rappresentati come dei quadrati.

3.5.2 Trasformazione delle coordinate

Se si applica questa trasformazione anche alle coordinate si passerà naturalmente ad un altro insieme di coordinate:

$$Q_l = \sum_{k=1}^{3N} \hat{O}_{lk}^t x_k \quad x_k = \sum_{j=1}^{3N} \hat{O}_{kj} Q_j$$

Per sapere come si trasforma l'equazione di Schrödinger sotto questa trasformazione lineare di coordinate, si deve trovare cosa accade all'operatore differenziale dell'energia cinetica nel passaggio di coordinate. Si deve tenere conto sia del fatto che la trasformazione è lineare, sia dello jacobiano della trasformazione.

Trasformazione dell'operatore Energia Cinetica

Si consideri la trasformazione del termine di energia cinetica:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} = \sum_{l=1}^{3N} \frac{\partial Q_l}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Q_l}$$

d'altra parte, $\frac{\partial Q_l}{\partial x_k}$ è proprio l'elemento di matrice del cambiamento di base $(x_1, \dots, x_{3N}) \mapsto (Q_1, \dots, Q_{3N})$:

$$\sum_{l=1}^{3N} \frac{\partial Q_l}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Q_l} = \sum_{l=1}^{3N} \hat{O}_{lk}^t \frac{\partial}{\partial Q_l}$$

⁴⁸In realtà, un *operatore lineare*.

Ne consegue che la derivata seconda, e quindi l'operatore differenziale energia cinetica che compare nella Hamiltoniana, diventa:

$$\sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ k=1 \\ l=1}}^{3N} \hat{O}_{kj}^t \hat{O}_{kl}^t \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} = \sum_{\substack{j=1 \\ k=1 \\ l=1}}^{3N} \hat{O}_{jk} \hat{O}_{kl}^t \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l}$$

ma la matrice di trasformazione \hat{O} è ortogonale, dunque la trasposta coincide con l'inversa:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{j=1 \\ k=1 \\ l=1}}^{3N} \hat{O}_{jk} \hat{O}_{kl}^t \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} &= \sum_{\substack{j=1 \\ k=1 \\ l=1}}^{3N} \hat{O}_{jk} \hat{O}_{kl}^{-1} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} = \\ &= \sum_{l=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \mathbb{I} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} = \sum_{l=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \delta_{jl} \frac{\partial^2}{\partial Q_j \partial Q_l} = \\ &= \sum_{l=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_l^2} \end{aligned}$$

In definitiva quindi passando alle coordinate Q_l l'operatore energia cinetica non cambia forma:

$$\frac{\hbar}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \quad \rightarrow \quad \frac{\hbar}{2} \sum_{l=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_l^2}$$

Diagonalizzazione del Potenziale

Per definizione la matrice \hat{O} è quella che diagonalizza la $V_{k,j}$. Dunque applicando la trasformazione \hat{O} al termine del potenziale, le coordinate trasformano $x_k \mapsto Q_l$, mentre la forma quadratica, per definizione di \hat{O} , viene diagonalizzata:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ j=1}}^{3N} V_{k,j} x_k x_j &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} V_{k,j} \left(\sum_{l=1}^{3N} O_{kl}^t Q_l \right) \left(\sum_{m=1}^{3N} O_{jm}^t Q_m \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{m=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} O_{kl}^t V_{k,j} O_{jm}^t Q_l Q_m = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{m=1}^{3N} \left(\sum_{k=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} O_{lk} V_{k,j} O_{jm}^t \right) Q_l Q_m = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \sum_{m=1}^{3N} \omega_l^2 \delta_{lm} Q_l Q_m = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \omega_l^2 Q_l^2 \end{aligned}$$

L'equazione di Schrödinger nelle coordinate Q_l diventa in definitiva:

$$\left[-\frac{\hbar}{2} \sum_{k=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \omega_k^2 Q_k^2 - E \right] \psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = 0$$

che, fattorizzando la funzione d'onda come $\psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = \prod_{k=1}^{3N} \psi_k(Q_k)$, si può ora separare in un sistema di $3N$ equazioni unidimensionali:

$$\left[-\frac{\hbar}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 - E \right] \psi_k(Q_k) = 0$$

che rappresentano $3N$ equazioni di oscillatore armonico con frequenza ω_k .

Si osservi che questa tecnica di passaggio a coordinate normali e conseguente separazione di variabili, che è stata qui applicata nel formalismo quantistico, può essere similmente applicata nel formalismo hamiltoniano, lagrangiano, o anche newtoniano. Essa è basata infatti sul solo presupposto che il potenziale si possa scrivere come una forma quadratica definita positiva: infatti in questo caso è sempre possibile diagonalizzare il potenziale. La trasformazione che lo diagonalizza si applica quindi anche alle coordinate (che le trasforma nelle cosiddette *coordinate normali*) e in queste nuove coordinate si ottiene un'equazione separabile.

3.5.3 Frequenze di oscillazione

Almeno sei delle frequenze di oscillazione sono nulle, perché corrispondono al moto di traslazione uniforme del centro di massa ed al moto di rotazione del sistema attorno al centro di massa.

Questo è dovuto al fatto che nel moto del sistema certe quantità sono conservate e si basa sull'ipotesi che il moto sia di piccole oscillazioni attorno alla posizione di equilibrio. Le sei frequenze nulle corrispondono ai tre gradi di libertà traslazionali e ai tre gradi di libertà rotazionali.⁴⁹ Questo è vero per una generica molecola con N atomi senza particolari simmetrie.⁵⁰

Inoltre, nella realtà solo tre di queste sei frequenze sono rigorosamente nulle, mentre le altre tre, associate alla conservazione del momento angolare, sono *quasi* nulle.

Le rimanenti $3N - 6$ frequenze individuano i cosiddetti *modi propri di oscillazione*. La classificazione dei modi di vibrazione si fa attraverso la teoria dei gruppi, perché legati alle proprietà di simmetria della molecola.

Si consideri ora una molecola piana. È interessante suddividere i moti di vibrazione in moti che mantengono gli atomi nel piano e moti che portano gli atomi fuori dal piano. Si parta da $3N - 6$ frequenze non nulle e si riduca il problema ad un problema bidimensionale.

I gradi di libertà nel piano sono 3, due traslazioni e una rotazione attorno all'asse perpendicolare al piano. Allora per il problema bidimensionale esistono $2N - 3$ modi normali di oscillazione. In altre parole, alle $2N$ frequenze di oscillazione nel piano, corrispondenti ai $2N$ gradi di libertà del sistema nel piano, si devono togliere 3 frequenze che sono nulle in relazione alle due traslazioni e alla rotazione attorno all'asse perpendicolare al piano (gradi di libertà della *molecola rigida*). Dunque, il numero di gradi di libertà vibrazionali che portano gli atomi fuori dal piano saranno la differenza tra i $3N - 6$ dell'intero sistema tridimensionale meno i $2N - 3$ trovati adesso, e cioè $N - 3$.

Ora, se si considera una molecola piana con 3 atomi, si arriva all'interessante conclusione che nessun moto vibrazionale porta gli atomi fuori dal piano della molecola. Infatti i moti di oscillazione che porterebbero gli atomi fuori dal piano sarebbero $N - 3$, ma in questo caso $N = 3$ e quindi sono 0.

Si consideri il caso di una molecola piana e lineare. I moti che si svolgono lungo l'asse (che comportano la conservazione di un unico grado di libertà, traslazionale) risultano essere $N - 1$.

Poiché si è visto che in totale (nelle tre dimensioni) i modi normali di una molecola lineare sono $3N - 5$, si conclude che il numero di modi di oscillazione che portano gli atomi fuori dall'asse sono $3N - 5 - (N - 1) = 2N - 4$.

In realtà, solo $N - 2$ frequenze di oscillazione sono diverse. Si considerino infatti due piani perpendicolari tra loro e contenenti l'asse della molecola. Tutte queste $2N - 4$ vibrazioni avvengono lungo questi piani. Ma poiché la molecola è invariante per rotazioni attorno all'asse, e per tali rotazioni i due piani suddetti vanno l'uno nell'altro, si ha che le $2N - 4$ frequenze di vibrazione sono uguali a due a due.

Si prenda ad esempio la molecola di biossido di carbonio CO_2 : si tratta di una molecola lineare a tre atomi. Dunque in totale ci sono $3 \times 3 - 5 = 4$ modi normali di oscillazione. Di questi, $N - 1 = 2$ moti sono lungo l'asse, e $2N - 4 = 2$ fuori dall'asse, che però sono *degeneri*, cioè con la stessa frequenza.

Come accennato, sono possibili classificazioni più articolate dei moti di oscillazione legate alla teoria dei gruppi.

⁴⁹Della molecola vista come un rotatore rigido.

⁵⁰Se si considera una molecola lineare, ad esempio CO_2 , poiché essa è invariante per rotazione attorno all'asse molecolare, si avranno non $3N - 6$ ma $3N - 5$ modi normali di oscillazione.

3.5.4 Orbitali molecolari

Nel caso di molecole biatomiche, naturalmente gli orbitali molecolari si devono trasformare dai livelli atomici con i due atomi fusi insieme in un unico atomo, per $R \rightarrow 0$, nei livelli degli atomi singoli quando si trovano a distanza infinita.

Si può dunque istituire una corrispondenza che al variare di R descriva la trasformazione di un livello atomico di una specie nei livelli atomici dell'altra specie o delle altre specie, se le molecole sono eteronucleari. Si può quindi seguire come uno stato s diventi uno stato σ , o come due stati, un $1s$ e un $2s$, mischiati insieme diano origine a un 2σ e a un 2π , e così via.

Una volta classificati gli orbitali molecolari, come $\Sigma_u, \Sigma_g, \Pi_u, \Pi_g, \Delta_u, \Delta_g$ ecc., a seconda delle proprietà di simmetria della funzione d'onda attorno ai due nuclei, si può quindi stabilire una corrispondenza e vedere come un orbitale di questo tipo si trasforma nei due limiti asintotici. Questo corrisponde esattamente a quanto fatto per lo stato fondamentale della molecola di idrogeno, e lo si può ripetere, naturalmente, anche per gli stati eccitati.

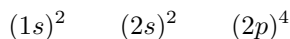
Come è intuibile, il caso delle molecole poliatomiche è molto più complicato da trattare del caso delle molecole biatomiche.

Tuttavia, si possono utilizzare degli *orbitali ibridi*, ovvero delle *miscele tra orbitali atomici di diversa simmetria*, per rendere ragione della struttura delle molecole. In altre parole, invece di utilizzare gli orbitali atomici che competono agli atomi della molecola (a simmetria centrale perché reattivi ad un potenziale centrale), se ne prendono delle combinazioni lineari, e attraverso queste combinazioni lineari si riesce effettivamente a giustificare la forma delle molecole.

3.5.4.1 Molecola dell'acqua H_2O

Un esempio appropriato è dato dalla molecola di acqua H_2O .

L'atomo di ossigeno tende ad accettare una coppia di elettroni da parte di altri atomi perché completando la sottoshell $2p$ tende ad abbassare la sua energia, e questo può avvenire attraverso la condivisione di una coppia di elettroni con altri atomi. Pertanto, dei quattro elettroni nella sottoshell incompleta $2p$ dell'ossigeno, due restano accoppiati sull'atomo e altri due sono disponibili a formare legami con i due atomi di idrogeno:



Si possono quindi costruire delle combinazioni lineari di orbitali atomici (metodo LCAO) con cui formare due stati leganti fra ciascuno dei due elettroni disponibili dell'ossigeno e dei due idrogeni. Come detto, gli elettroni disponibili sull'ossigeno sono elettroni di tipo p , quindi invece di utilizzare degli autostati di L_z si possono considerare i tre stati $2p_x, 2p_y$ e $2p_z$. Se si suppone che la molecola sia nel piano xy , l'utilizzo dei soli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ permette di descrivere qualunque orientazione nel piano. Se si indicano con φ_1 e φ_2 gli orbitali molecolari che puntano nella direzione dei due protoni (atomi di idrogeno) e con ϕ_1 e ϕ_2 gli orbitali $1s$ dei due idrogeni, gli orbitali leganti in approssimazione LCAO hanno la forma:

$$\Phi_1 = \phi_1 + \lambda\varphi_1$$

$$\Phi_2 = \phi_2 + \lambda\varphi_2$$

Ciascuno di questi orbitali ospita una coppia di elettroni con spin opposto che formano il legame, che può essere ionico o parzialmente covalente. A partire da questi due orbitali molecolari, si può costruire il determinante di Slater:

$$\Phi = N \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(1)\beta(1) & \Phi_2(1)\alpha(1) & \Phi_2(1)\beta(1) \\ \Phi_1(2)\alpha(2) & \Phi_1(2)\beta(2) & \Phi_2(2)\alpha(2) & \Phi_2(2)\beta(2) \\ \Phi_1(3)\alpha(3) & \Phi_1(3)\beta(3) & \Phi_2(3)\alpha(3) & \Phi_2(3)\beta(3) \\ \Phi_1(4)\alpha(4) & \Phi_1(4)\beta(4) & \Phi_2(4)\alpha(4) & \Phi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

con N fattore di normalizzazione opportuno. Usando questa Φ come funzione di prova si trova in realtà un angolo di legame di 90° , dovuto proprio alla simmetria fra orbitali $2p_x$ e $2p_y$.

I dati sperimentali dicono invece che l'angolo che formano i due legami O-H non è di 90° , come risulta da questa semplice teoria, ma vale circa 105° . In effetti, invece di utilizzare queste funzioni si

dovrebbe utilizzare l'orbitale ibrido $2p$ dell'ossigeno ed costruire quindi una combinazione lineare di questo con l'orbitale $1s$ dell'idrogeno. In pratica, questo è equivalente a prendere delle combinazioni lineari costruite come di seguito:

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= |1s_{H_1}\rangle + |2p_x\rangle \\ \Phi_2 &= |1s_{H_2}\rangle + |2p_y\rangle + \alpha|2p_x\rangle\end{aligned}$$

Mischiare lo stato di tipo $2p_x$ nella seconda funzione significa agire sull'angolo formato fra i due legami. Se si effettua un calcolo variazionale con queste funzioni e si minimizza l'energia del sistema, effettivamente accade che si ritrova correttamente l'angolo sperimentale di 105° .

Il calcolo della forma dei legami potrebbe quindi essere effettivamente fatto a partire da principi primi, senza avere alcuna idea a priori di come è fatta la struttura della molecola.⁵¹ Questo modo di affrontare la questione ha dato origine ad una parte della fisica delle molecole e dei solidi, i cosiddetti calcoli *ab initio*, in cui utilizzando in parte una descrizione classica, in parte una descrizione quantistica, e a partire dagli atomi, si può prevedere la struttura della molecola in questione senza specificarla a priori.

Naturalmente, prima di avere sufficiente potenza di calcolo a disposizione, i chimici partivano dalla forma della molecola (che a loro era nota) e cercavano quindi di mostrare come una combinazione lineare degli orbitali atomici era coerente con quella geometria. In altri termini, si inseriva a priori la simmetria della molecola e poi si utilizzava il calcolo variazionale per ricavare i diversi parametri liberi. Fra l'altro, questo modo di ragionare riesce a dare conto della forma che hanno gli idrocarburi, cioè i composti in cui il carbonio si combina con l'idrogeno.

3.5.4.2 Molecola di metano CH_4

La configurazione dello stato fondamentale del carbonio è:

$$(1s)^2 \quad (2s)^2 \quad (2p)^2$$

che in un certo senso è analoga a quella dell'ossigeno.⁵² Accade che questa configurazione è molto vicina ad una configurazione eccitata (che è quella con la quale il carbonio forma i legami) nella quale un'elettrone nello stato $2s$, viene portato nella shell $2p$:

$$(1s)^2 \quad (2s) \quad (2p)^3$$

Quindi il carbonio, per effetto dell'interazione con gli altri atomi e per la vicinanza delle due configurazioni, tende a formare legami a partire dalla configurazione eccitata piuttosto che da quella fondamentale. È quindi come se il carbonio avesse 4 elettroni per formare legami: uno nello stato $2s$, e tre elettroni nello stato $2p$. Quindi il carbonio si può comportare come un atomo quadrivalente: riesce a formare quattro legami, con altri quattro atomi, condividendo i suoi quattro elettroni con gli elettroni di altri quattro atomi.

Si consideri quindi la molecola di metano, dove il carbonio si lega con quattro atomi di idrogeno condividendo un elettrone con ciascun atomo.

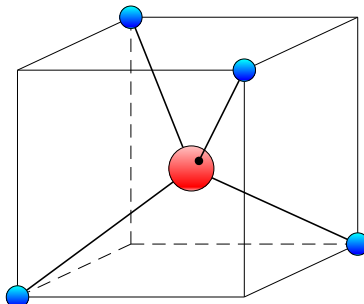
La molecola di metano ha una struttura tetraedrica in cui il carbonio si trova al centro del tetraedro e i quattro atomi di idrogeno si trovano ai vertici. Questa struttura può essere giustificata formando quattro orbitali ibridi dalla sovrapposizione degli orbitali $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Questi orbitali sono denominati sp^3 e sono rappresentati da:

$$\begin{cases} \Phi_1 &= \varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z} \\ \Phi_2 &= \varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z} \\ \Phi_3 &= \varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z} \\ \Phi_4 &= \varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z} \end{cases}$$

⁵¹Questo è un modo molto più complicato di affrontare il problema, che oggi si riesce a fare con dei mezzi di calcolo abbastanza sofisticati.

⁵²La sotto-shell $2p$ è complementare rispetto ad una semipiena; i termini sono gli stessi nei due casi anche se hanno – ovviamente – energia diversa. Il termine fondamentale dell'ossigeno è infatti un p di tripletto con $j = 3$, mentre per il carbonio lo stato fondamentale è un p di tripletto con $j = 0$.

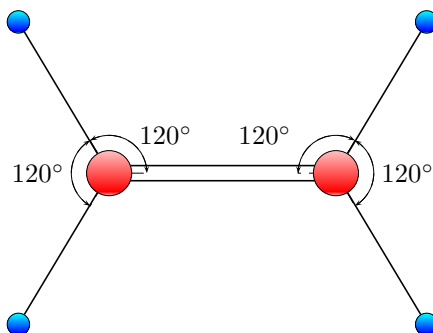
Queste combinazioni di orbitali atomici puntano esattamente verso le direzioni dei vertici di un tetraedro. In particolare, Φ_1 punta nella direzione che va dall'origine al punto $(1, 1, 1)$, Φ_2 verso $(1, -1, -1)$, Φ_3 verso $(-1, 1, -1)$ e Φ_4 verso $(-1, -1, 1)$.



Questi quattro orbitali atomici del carbonio formeranno, insieme con l'orbitale atomico $1s$ dell'idrogeno, uno stato legante. La molecola risultante ha pertanto proprio la forma di un tetraedro e questo risulta possibile solo se si usano gli orbitali molecolari al posto degli orbitali atomici del carbonio. Si noti bene che se si provasse a fare il calcolo utilizzando gli elettroni negli stati s e p si otterrebbero comunque delle molecole possibili, però si trova che l'energia di questo sistema è più grande di quella che si ottiene con questa configurazione (cioè la configurazione eccitata e gli orbitali ibridi). Quindi la ragione per cui occorre prima creare gli orbitali ibridi e poi combinarli con gli orbitali atomici dell'atomo di idrogeno è che questa configurazione è quella che rende effettivamente minima l'energia del sistema.

3.5.4.3 Molecola di etilene C_2H_4

La molecola di etilene C_2H_4 presenta un diverso schema di ibridazione.



Tra i due atomi di carbonio c'è un legame doppio e i due atomi di carbonio formano legami singoli con i quattro atomi di idrogeno. Si vede qui che la simmetria è quella di un triangolo equilatero, i tre legami si trovano cioè su un piano e formano l'uno con l'altro un angolo di 120° .

Per costruire gli orbitali ibridi, in questo caso, invece di utilizzare tutti i tre orbitali $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, si combinano l'orbitale $2s$ solo con $2p_x$ e $2p_y$. In questo modo si possono costruire degli ibridi in modo che uno si trovi lungo un asse, ad esempio lungo l'asse x , e gli altri due che formano rispetto a questo un angolo di 120° o di 240° . Basta per questo scegliere in modo opportuno i coefficienti e posizionare il versore nella direzione voluta, assumere quindi come coefficienti da attribuire a $2p_x$ e $2p_y$ le componenti del versore che punta in quella direzione. In questo modo si ottengono gli orbitali:

$$\begin{cases} \Phi_1 = \varphi_{2s} + \sqrt{2}\varphi_{2p_x} \\ \Phi_2 = \varphi_{2s} - \sqrt{1/2}\varphi_{2p_x} + \sqrt{3/2}\varphi_{2p_y} \\ \Phi_3 = \varphi_{2s} - \sqrt{1/2}\varphi_{2p_x} - \sqrt{3/2}\varphi_{2p_y} \end{cases}$$

che puntano ai vertici del triangolo equilatero di coordinate $(0, \sqrt{2})$, $(\sqrt{3/2}, -\sqrt{1/2})$, $(-\sqrt{3/2}, -\sqrt{1/2})$.

In questo modo si giustificano tre legami: quelli che i due atomi di carbonio formano con i due atomi di idrogeno e uno dei legami che formano l'un l'altro. Come detto, questo orbitale deriva dall'ibridazione degli orbitali $2s$, $2p_x$ e $2p_y$. Il momento angolare orbitale nella direzione del legame è zero e quindi sono del tipo denominato σ per le molecole biatomiche.

Rimane un orbitale vuoto, il $2p_z$, che è quello che si trovi fuori dal piano. Lo stato legante tra i due $2p_z$ centrati sui due atomi di carbonio forma un orbitale che, siccome la componente del momento angolare nella direzione del legame è $\pm\hbar$,⁵³ è di tipo π .

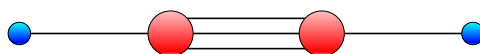
Per questa molecola dunque il legame tra i due atomi di carbonio è doppio essendo occupato sia un orbitale legante σ che un orbitale legante π .

3.5.4.4 Molecola di acetilene C_2H_2

La molecola di acetilene C_2H_2 è lineare, quindi devono comparire gli orbitali ibridi:

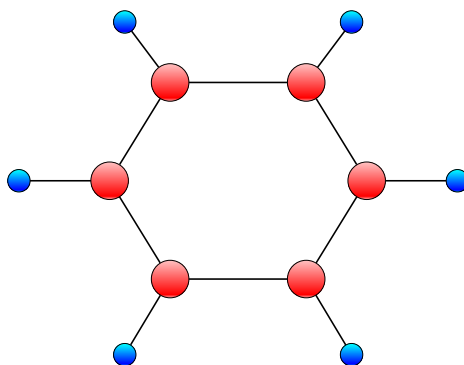
$$\begin{cases} \Phi_1 &= \varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} \\ \Phi_2 &= \varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} \end{cases}$$

che danno origine ad un orbitale σ che rende conto del legame C-H fra gli atomi di carbonio e gli atomi di idrogeno e di un legame fra gli atomi di carbonio. L'angolo fra questi legami è quindi ovviamente di 180° . Dei rimanenti quattro orbitali (che permettono di posizionare i quattro elettroni rimanenti) i due $2p_y$ e i due $2p_z$ formano una coppia di orbitali di tipo π , che contribuisce con altri due legami fra i due atomi di carbonio. Il legame C-C è dunque un legame triplo.



3.5.4.5 Molecola di benzene C_6H_6

La molecola di benzene è formata da sei atomi di carbonio posizionati ai vertici di un esagono, ciascuno legato ad un atomo di idrogeno.



In questo composto (e gli altri composti ciclici di questo tipo) il carbonio si comporta come un atomo tetravalente, ovvero mette a disposizione quattro elettroni con cui forma quattro legami con altrettanti atomi.⁵⁴ I tre legami dell'atomo di carbonio con i suoi due vicini e con l'atomo di idrogeno si giustificano con un orbitale ibrido sp^2 che permette appunto l'esistenza di tre legami di tipo σ .

⁵³Si noti che le energie per i due valori del momento angolare sono degeneri, in quanto dipendono dal modulo.

⁵⁴La vecchia teoria di Kekulé, alla fine dell'ottocento, giustificava questo fatto ipotizzando che la struttura fosse oscillante, cioè che un doppio legame oscillasse nel tempo andando da un carbonio all'altro. L'ipotesi che il benzene fosse una molecola in cui gli atomi di carbonio formano un ciclo in cui si alternano legami doppi e semplici (ovvero un *cicloesatriene*) veniva però invalidata dall'osservazione sperimentale della geometria della molecola, in cui tutti i legami hanno uguale lunghezza cui corrisponde un'energia di legame intermedia tra quella di un legame singolo e quella di un legame doppio. In realtà la struttura del benzene si pone a metà tra quelle di due cicloesatrieni equivalenti; si dice quindi che è un ibrido di risonanza tra due formule limite.

Restano da sistemare i sei orbitali $2p_z$, uno per ciascun atomo di carbonio. Per la simmetria della struttura, non vi è un modo unico di associare questi orbitali in coppie, formando quindi legami π localizzati. Quello che accade invece è che i sei orbitali formano una combinazione lineare completamente simmetrica:

$$\Phi = N \left[\varphi_{2p_z}^{(1)} + \varphi_{2p_z}^{(2)} + \varphi_{2p_z}^{(3)} + \varphi_{2p_z}^{(4)} + \varphi_{2p_z}^{(5)} + \varphi_{2p_z}^{(6)} \right]$$

dove l'apice (i) rappresenta l' i -simo atomo di carbonio. Questo orbitale forma un legame π associato a tutto l'anello del benzene e non è localizzato su nessuna coppia particolare di atomi. I tre elettroni equivalenti sono liberi di muoversi attorno all'anello, dando origine a una corrente abbastanza grossa e su un orbita di dimensioni importanti: questo deve conferire fra l'altro al benzene una elevata suscettibilità diamagnetica, cosa perfettamente confermata sperimentalmente.

Considerazioni finali

È chiaro che attraverso l'ibridizzazione degli orbitali atomici si riesce a rendere ragione della forma delle molecole. I legami σ sono solitamente più forti e più localizzati dei legami π e i legami ibridi sono più forti di quelli semplici.

3.6 Interazione molecole–radiazione

Si vuole ora studiare l'interazione delle molecole con la radiazione elettromagnetica. Questa interazione darà origine a degli spettri di assorbimento ed emissione, che rispetto a quelli degli atomi sono molto più complicati. Inoltre, gli spettri molecolari differiscono da quelli atomici perché le righe sono estremamente vicine le une alle altre, tanto vicine da poter parlare di *bande di emissione* e *bande di assorbimento*. Nel caso degli atomi le righe spettrali, anche se sono abbastanza numerose, si possono raggruppare e classificare, dando così origine alle varie serie spettrali. Nel caso delle molecole invece le righe emesse sono equispaziate e la spaziatura è molto piccola. Quindi si ha un complesso di righe emesse che, anche se analizzate con uno spettroscopio con potere di risoluzione abbastanza alto, risultano molto vicine le une alle altre. Per questo si parla generalmente *bande*.

Nella discussione che segue si assumerà di poter sempre effettuare la divisione delle energie in energie elettroniche, energie rotazionali ed energie vibrazionali.

3.6.1 Numeri quantici e classificazione degli stati

Prima di poter studiare gli spettri, si devono individuare dei buoni numeri quantici per classificare gli stati delle molecole. Quelli che sono accessibili agli esperimenti sono solo una parte e non sono neanche quelli che nascono direttamente dalla teoria delle "bande".

Infatti, ad esempio, per le vibrazioni e le rotazioni delle molecole si è fatto uso del momento angolare dei soli nuclei, utilizzando l'Hamiltoniana:

$$\frac{\hbar}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar}{2\mu} \frac{N^2}{R^2} + \mathcal{E}_n(R)$$

dove N^2 è appunto il momento angolare dei soli nuclei (potenziale centrifugo).

Quello che si può misurare sperimentalmente con uno spettroscopio è invece il momento angolare totale di tutta la molecola, dunque quello degli elettroni più quello dei nuclei. In realtà separare il momento angolare in elettronico e nucleare è una distinzione fittizia che viene introdotta per poter separare le energie e i moti della molecola (che è un sistema a molti corpi) proprio in una componente elettronica, vibrazionale e rotazionale.

Si denoti quindi con \vec{J} il momento angolare totale, somma del momento angolare orbitale degli elettroni, che si indicherà con \vec{L} , e del momento angolare rotazionale dei nuclei, che si indicherà con \vec{N} .

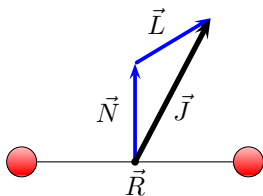
In tutto quello che segue non si terrà conto dello spin degli elettroni: in effetti, sia gli elettroni che i nuclei sono particelle dotate di spin, ed entrambi sono rilevanti ai fini della descrizione degli stati

molecolari. Studiando la molecola di idrogeno si è, per esempio, accennato al fatto che per effetto dello spin dei nuclei si possono distinguere stati *orto* e stati *para*.

Naturalmente, anche per le molecole esiste l'interazione spin-orbita, cioè l'accoppiamento dello spin degli elettroni con i momenti angolari orbitali. Ma ancora una volta nelle molecole la situazione è più complessa che negli atomi (dove c'è solo l'accoppiamento $l-s$ e $j-j$), perché lo spin degli elettroni si può accoppiare con \vec{J} , solo con \vec{L} , oppure solo con \vec{N} . Fortunatamente, l'interazione spin-orbita nel caso delle molecole è molto più debole che negli atomi.⁵⁵ In pratica di tutte le interazioni della molecola tra i vari momenti angolari, di spin o orbitali, si trascureranno quelle più deboli.

Nel seguito, inoltre, ci si limiterà a studiare le molecole biatomiche.

Per queste molecole il momento angolare (orbitale) dei nuclei \vec{N} è certamente perpendicolare alla congiungente i due nuclei. Infatti se si considerano i nuclei come particelle puntiformi, la loro rotazione può avvenire solo intorno ad un asse perpendicolare alla congiungente i due nuclei, i gradi di libertà di rotazione sono infatti due: i due assi perpendicolari tra loro e all'asse della molecola. Invece \vec{J} e \vec{L} possono avere direzione arbitraria: basti pensare ad una molecola eteronucleare, in cui la funzione d'onda elettronica non è necessariamente simmetrica rispetto al centro (figura seguente).



Se la molecola è biatomica, è chiaro che la proiezione di \vec{L} (momento angolare orbitale degli elettroni) lungo la direzione istantanea della congiungente i due nuclei è un buon numero quantico. Questo è stato già evidenziato nel caso della molecola di idrogeno e della molecola ione idrogeno, dove si è utilizzato come numero quantico quello legato all'autovalore di L_z , avendo posizionato in quel caso l'asse z lungo la congiungente dei nuclei. Tuttavia, si considerava solo la struttura elettronica perché si era nell'ipotesi di nuclei fissi.

In questo contesto, invece, la molecola è un sistema che può ruotare attorno al centro di massa: infatti il sistema di riferimento del laboratorio potrà al massimo essere tale che il centro di massa sia fermo, ma non può certamente essere tale da seguire le rotazioni della molecola. Dunque la congiungente i due nuclei non è in realtà una direzione fissata, ma cambia istante per istante.

In definitiva, i numeri quantici di tipo rotazionale utili alla classificazione degli stati sono i seguenti:

- J . Questo numero quantico è quello associato all'autovalore dell'operatore quadrato del momento angolare orbitale totale \vec{J}^2 , e cioè $\hbar^2 J(J+1)$.
- M_J . Questo è il numero quantico legato all'autovalore dell'operatore proiezione del momento angolare orbitale totale lungo una certa direzione fissa, che può essere, ad esempio, l'asse z .
- $|L_R| \equiv \Lambda$. Questo numero quantico (in valore assoluto) è quello che viene dall'autovalore $\hbar M$ dell'operatore proiezione lungo la congiungente i nuclei del momento angolare orbitale degli elettroni. Il modulo compare perché, come visto per le molecole idrogeno e ione idrogeno, la funzione d'onda che descrive gli elettroni va in sé stessa per riflessione rispetto ad un piano che istante per istante sia perpendicolare all'asse molecolare R e passante per il centro. Λ (invece di una più intuitiva L_z) è la notazione usata dagli spettroscopisti molecolari.

Esistono naturalmente altri numeri quantici non rotazionali che individuano gli stati elettronici, che saranno denominati complessivamente con S . Questo può rappresentare uno o più numeri quantici a seconda delle simmetrie della molecola e serve a classificare i vari stati leganti e antileganti studiati per la struttura elettronica.⁵⁶

⁵⁵Hund definì cinque modalità di accoppiamento distinte, ma qui non se ne terrà conto.

⁵⁶In pratica si può attribuire un numero ad ognuno degli stati stabili della struttura elettronica della molecola: lo stato legante e antilegante che si ottengono a partire dai due stati atomici fondamentali e poi i vari stati eccitati.

Il punto qui è che occorre scrivere l'energia rotazionale usando non i numeri quantici utilizzati in precedenza (momento angolare dei soli nuclei), ma quelli legati alle grandezze misurabili sperimentalmente. Infatti, queste sono le sole grandezze che possono essere utilizzate se si vogliono confrontare le frequenze misurate spettroscopicamente con i valori teorici.

Riscrittura del termine di potenziale centrifugo dei nuclei

Quando si è studiata l'energia rotazionale, nell'equazione di Schrödinger per il sistema dei nuclei compariva il termine centrifugo del potenziale che si è interpretato appunto come energia rotazionale:

$$\frac{\vec{N}^2}{2\mu R_0^2}$$

Alla luce di quanto detto sopra, il quadrato del momento angolare orbitale dei soli nuclei \vec{N} deve essere espresso in funzione del momento angolare totale \vec{J} e del momento angolare degli elettroni \vec{L} :

$$\frac{(\vec{J} - \vec{L})^2}{2\mu R_0^2}$$

Con questo modo di procedere si rimane in approssimazione adiabatica, ma si esprimono tutti i termini in funzione di quantità misurabili sperimentalmente. Sviluppando il quadrato:

$$(\vec{J} - \vec{L})^2 = J^2 + L^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{L}$$

Il termine col prodotto scalare è tale che il valore di aspettazione della componente di \vec{L} in una direzione perpendicolare ad R si deve annullare. Infatti:

$$\vec{J} \cdot \vec{R} = (\vec{N} + \vec{L}) \cdot \vec{R} = \vec{N} \cdot \vec{R} + \vec{L} \cdot \vec{R} = 0 + \vec{L} \cdot \vec{R}$$

il prodotto scalare $\vec{N} \cdot \vec{R}$ è nullo perché come detto sopra \vec{N} è perpendicolare a \vec{R} . Dunque le componenti di \vec{J} e di \vec{L} lungo \vec{R} sono uguali.

Visto questo, si può scomporre il prodotto scalare per componenti usando un sistema solidale con la molecola il cui asse z coincida con l'asse R della molecola:

$$\vec{J} \cdot \vec{L} = J_{x'}L_{x'} + J_{y'}L_{y'} + J_R L_R$$

Si consideri la componente lungo R , data da $J_R L_R$. Siccome si è appena mostrato che $J_R = \vec{J} \cdot \vec{R} = \vec{L} \cdot \vec{R} = L_R$, si ha:

$$J_R L_R = L_R L_R = L_R^2 \equiv \Lambda^2$$

D'altra parte, si può supporre che il sistema si trovi in un autostato di L_R . In tal caso, essendo uno stato stazionario, il sistema rimane in questo stato e quindi questa è anche l'unica componente di \vec{L} , cioè le altre due sono nulle. Dunque, in definitiva risulta:

$$(\vec{J} - \vec{L})^2 = J^2 + L^2 - 2L_R^2$$

ed il termine centrifugo del potenziale diventa di conseguenza:

$$\frac{N^2}{2\mu R_0^2} = \frac{J^2}{2\mu R_0^2} + \frac{L^2}{2\mu R_0^2} - \frac{L_R^2}{\mu R_0^2}$$

Si noti che il secondo e terzo termine sono relativi al momento angolare dei soli elettroni. Nel risolvere l'equazione di Schrödinger per separazione di variabili, si possono inglobare questi due termini nella parte relativa agli elettroni ed eliminarli quindi dalla parte rotazionale dei nuclei. Mettere questo termine nell'energia degli elettroni (in pratica nell'Hamiltoniana a nuclei fissi) è corretto, visto anche che la parte di funzione d'onda relativa agli elettroni (orbitale Σ , orbitale Π) è autofunzione di questi operatori.⁵⁷

⁵⁷Si è visto che nel risolvere il sistema degli elettroni si sono usati gli autovalori di L_R (in pratica L_z) come numeri quantici.

Si può finalmente sostituire il potenziale centrifugo così riscritto nell'Hamiltoniana della molecola scritta per l'energia di rotazione e vibrazione delle molecole biatomiche (trattata in §3.4.2):

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hbar}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar}{2\mu} \frac{N^2}{R^2} + \mathcal{E}_n(R) \right] \psi(\vec{r}) &= (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) \psi(\vec{r}) \rightarrow \\ \left[\frac{\hbar}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar}{2\mu R_0^2} J^2 + \frac{\hbar}{2\mu R_0^2} L^2 - \frac{\hbar}{\mu R_0^2} L_R^2 + \mathcal{E}_n(R) \right] \psi(\vec{r}) &= (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) \psi(\vec{r}) \rightarrow \\ \left[\frac{\hbar}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar}{2\mu R_0^2} J^2 + \tilde{\mathcal{E}}_n(R) \right] S(R) Y_J^M(\theta, \phi) &= (E_{\text{rad.}} + E_{\text{ang.}}) S(R) Y_J^M(\theta, \phi) \end{aligned}$$

Questa Hamiltoniana è scritta sempre utilizzando un sistema di riferimento relativo centrato su uno dei due nuclei e con un asse coincidente con l'asse della molecola. In questa Hamiltoniana si è evidentemente scritto l'operatore nucleare \vec{N} in termini dell'operatore di momento angolare totale \vec{J} e dei soli elettroni \vec{L} , includendo poi quest'ultimo nel termine $\tilde{\mathcal{E}}_n(R)$ che rappresenta il potenziale elettronico.

Come si vede, nell'Hamiltoniana alcuni termini operano solo sulla parte radiale dell'autofunzione, mentre sulla parte angolare opera solo un operatore di momento angolare. Se ne trae la conclusione – come di solito – che la parte angolare delle autofunzioni è rappresentata da un'armonica sferica, in quanto autofunzioni dell'operatore di momento angolare.

Il fatto che nella forma finale compaia solo il momento angolare totale è coerente con il fatto che le armoniche sferiche che compaiono nella forma finale delle autofunzioni sono relative alla rotazione di tutta la molecola, infatti gli indici che le caratterizzano sono proprio J e M . In conclusione, *le autofunzioni di una molecola biatomica hanno un fattore costituito da un'armonica sferica i cui indici sono relativi al momento angolare totale della molecola.*

3.6.2 Transizioni e regole di selezione

Prima di analizzare l'interazione con le molecole, è opportuno un breve richiamo al caso atomico.

Richiami sull'interazione degli atomi con la radiazione

Per trattare l'interazione atomo–radiazione (§2), si è utilizzata la teoria delle perturbazioni *dipendenti dal tempo* e quindi si è pervenuti ad una probabilità di transizione tra uno stato iniziale e uno stato finale.

La teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo dice che la probabilità di transizione tra uno stato iniziale ed uno stato finale si ottiene prima calcolando l'elemento di matrice fra lo stato iniziale e finale dell'operatore che rappresenta la perturbazione e poi integrando sul tempo, aggiungendo un certo termine esponenziale che contiene la differenza di energia dei due stati (in particolare, la frequenza di Bohr).

Per semplificare lo studio, si è sviluppata in serie la perturbazione, ottenendo in questo modo vari termini dello sviluppo (*sviluppo in multipoli*). Si è quindi calcolata la probabilità di transizione per i vari termini dello sviluppo.

A questo punto, entra in gioco l'Hamiltoniana del sistema imperturbato (in quel caso, un atomo). Infatti, nel corso dei calcoli si sfrutta il fatto che le autofunzioni dell'Hamiltoniana imperturbata sono, in coordinate sferiche, il prodotto di una parte puramente radiale e di un'armonica sferica.

Passando a coordinate sferiche ed utilizzando le proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche si ottengono finalmente le cosiddette *regole di selezione*, cioè dei criteri per stabilire quali transizioni stato iniziale–stato finale sono possibili, trovando che solo quelle i cui numeri quantici differiscono di certe quantità fissate hanno una probabilità non nulla di avvenire.

Si nota subito che a differenza dell'interazione tra atomi e radiazione elettromagnetica, per le molecole si ha a che fare sia con cariche positive che con cariche negative. Inoltre, nel caso degli atomi non si tiene conto del moto del nucleo, perché ci si mette nel riferimento del centro di massa, che per l'atomo coincide praticamente con il nucleo. Se si rinuncia a questo sistema di riferimento, si ha il fenomeno dell'*allargamento Doppler delle righe spettrali*. Si tratta in sostanza dell'effetto del moto dell'atomo rispetto alla radiazione elettromagnetica.

3.6.3 Spettro rotazionale

Il termine di dipolo elettrico della perturbazione nel caso di molecole diventa (a meno di qualche fattore costante):

$$\vec{D} = e \left(\sum_i Z_i \vec{R}_i - \sum_j \vec{r}_j \right)$$

In essa compare la carica elettrica dei nuclei data da eZ_i , la carica degli elettroni naturalmente data da e e le posizioni relative, rispettivamente \vec{R}_i e \vec{r}_j . La sommatoria su i si intende sul numero di nuclei e quella su j sul numero di elettroni presenti nella molecola.

In sostanza, si tratta di calcolare anche per le molecole l'elemento di matrice di questa perturbazione tra due autostati dell'Hamiltoniana imperturbata. Come visto sopra, anche per le molecole (come per gli atomi) le autofunzioni dell'Hamiltoniana imperturbata sono fattorizzabili e uno dei fattori è sempre un'armonica sferica: questo fatto, ed in particolare le proprietà di ortonormalità delle armoniche sferiche, verranno utilizzate anche in questo caso per ottenere le regole di selezione.

Nel caso di **molecole biatomiche omonucleari** se ci si trova nei limiti di validità dell'approssimazione adiabatica, gli elettroni si adeguano istantaneamente al moto di vibrazione e di rotazione dei nuclei. Allora per tali molecole non può mai esistere un momento di dipolo indotto, in quanto il centro delle cariche positive coincide sempre con quello delle cariche negative.

In altre parole, l'elemento di matrice del termine di dipolo della perturbazione è sempre nullo. Dunque *non possono esistere transizioni tra stati vibrazionali o tra stati rotazionali di molecole biatomiche omonucleari (questo almeno nell'approssimazione di dipolo)*,⁵⁸ e dunque non c'è uno spettro vibrazionale o rotazionale.

Nel caso invece di **molecole biatomiche eteropolari**, queste hanno un momento di dipolo intrinseco anche nel caso di approssimazione adiabatica. Infatti anche se la funzione d'onda elettronica segue istante per istante il moto dei nuclei, il centro delle cariche negative non coincide con quello delle cariche positive. Nell'esempio della molecola di H-Cl, il momento di dipolo intrinseco è diretto dal protone verso l'atomo di cloro, si tratta infatti di un legame che ha un carattere ionico abbastanza spiccato e dunque l'elettrone dell'idrogeno condiviso tende trovarsi soprattutto sull'atomo di cloro. Di conseguenza, la funzione d'onda elettronica descrive una distribuzione di carica nello spazio il cui centro⁵⁹ non coincide col centro della carica positiva. *Le molecole biatomiche eteropolari hanno quindi un momento di dipolo intrinseco.*

Si descriverà quindi (in maniera classica) cosa accade quando una molecola polare è investita da una radiazione elettromagnetica. In sostanza, la molecola, vista come un dipolo, compie delle oscillazioni sotto l'effetto di una radiazione elettromagnetica incidente.

Se nell'ambito classico si dice che la molecola ha un momento di dipolo intrinseco non nullo, nell'ambito quantistico si dice che l'elemento di matrice del termine di dipolo della perturbazione elettromagnetica tra uno stato iniziale e uno stato finale è non nullo e dunque c'è in linea di principio una certa probabilità di transizione, che dipende poi in particolare dagli stati in questione.

In questa sezione si studieranno solo le transizioni tra gli stati rotazionali.

Questi stati sono descritti tramite le autofunzioni del rotatore rigido, cioè con le armoniche sferiche. Si è infatti visto come l'Hamiltoniana della molecola (biatomica) presenta un termine di momento angolare e dunque come le autofunzioni siano composte da un'armonica sferica, moltiplicata per altri fattori.

Riguardo invece il momento di dipolo, per una molecola biatomica eteronucleare si è visto che è una funzione non nulla della distanza internucleare \vec{R} .

Se si approssima il moto dei nuclei con delle piccole oscillazioni, come fatto per lo studio dell'energia di vibrazione, si può espandere in serie il momento di dipolo totale rispetto a \vec{R} (distanza internucleare), attorno alla posizione di equilibrio \vec{R}_0 e arrestarla al primo ordine:

$$\vec{D}(\vec{R}) = \vec{D}(\vec{R}_0) + \left(\vec{R} - \vec{R}_0 \right) \left. \frac{\partial \vec{D}}{\partial \vec{R}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_0} + o^2(\vec{R})$$

⁵⁸Si è visto a suo tempo come questo sia il termine più grande, si può quindi in pratica considerarlo come l'unico.

⁵⁹Almeno per quello che riguarda l'integrale coulombiano.

Il primo termine rappresenta un momento di dipolo statico, mentre il secondo è il momento di dipolo indotto dal moto.

Il calcolo dell'elemento di matrice è in effetti semplice, si vede infatti che si riduce al calcolo dell'elemento di matrice di \vec{R} . Si noti che questo è un vettore, in particolare è proprio il vettore di posizione della carica nucleare. Avendo scelto un sistema di riferimento centrato su un nucleo e con l'asse z coincidente con l'asse molecolare, questo vettore di posizione ha evidentemente componente solo lungo quest'asse.

In generale, l'elemento di matrice è:

$$D_{\alpha\beta} = \langle \psi_\alpha | \vec{D} | \psi_\beta \rangle = \langle \psi_\alpha | \vec{D}(\vec{R}_0) + (\vec{R} - \vec{R}_0) \left. \frac{\partial \vec{D}}{\partial \vec{R}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_0} | \psi_\beta \rangle$$

dove α e β rappresentano l'insieme dei numeri quantici S, J, M_R, Λ .

I termini costanti (il primo termine e parte del secondo) non danno contributo perché sono valutati tra due armoniche sferiche diverse, e quindi ortogonali. Rimane quindi l'elemento di matrice in \vec{R} per il quale conviene passare in coordinate sferiche.

Si è notato appena più sopra che il vettore \vec{R} ha componente solo lungo l'asse z , che coincide con l'asse molecolare. Dunque in coordinate sferiche si ha:

$$\vec{R} = z \cos \theta = R \cos \theta$$

Regole di selezione per il momento angolare totale

Sostituendo, l'elemento di matrice del momento di dipolo diventa:

$$\int_{\odot} Y_{J'}^{M'}(\theta, \phi) R \cos \theta Y_J^M(\theta, \phi) d\theta d\phi$$

La procedura è del tutto analogo a quanto visto per gli atomi. Utilizzando la proprietà delle armoniche sferiche:

$$\cos \theta Y_J^M(\theta, \phi) = A Y_{J+1}^M(\theta, \phi) + B Y_{J-1}^M(\theta, \phi)$$

si trova che:

$$\begin{aligned} \int_{\odot} Y_{J_f}^{M_f}(\theta, \phi) R \cos \theta Y_{J_i}^{M_i}(\theta, \phi) d\theta d\phi &= \\ &= A_{J_i, M_i} \int_{\odot} Y_{J_f}^{M_f}(\theta, \phi) R \cos \theta Y_{J_i+1}^{M_i}(\theta, \phi) d\theta d\phi + B_{J_i, M_i} \int_{\odot} Y_{J_f}^{M_f}(\theta, \phi) R \cos \theta Y_{J_i-1}^{M_i}(\theta, \phi) d\theta d\phi \end{aligned}$$

e siccome le armoniche sferiche sono ortonormali, la probabilità di transizione è non nulla solo se risulta:

$$\begin{cases} J_f - J_i \equiv \Delta J = \pm 1 \\ M_f - M_i \equiv \Delta M = 0 \end{cases}$$

Continuando a seguire quanto visto per gli atomi, bisogna tenere conto della polarizzazione dell'onda incidente. In particolare, se si considera un'onda con polarizzazione circolare, si ottengono le seguenti regole di selezione:

$$\begin{cases} \Delta J = \pm 1 \\ \Delta M = \pm 1 \end{cases}$$

In definitiva, considerando che in un fascio qualunque ci sono onde con entrambe le polarizzazioni e rimanendo nell'approssimazione di dipolo, per il caso generale si ottengono le seguenti regole di selezione:

$$\boxed{\begin{cases} \Delta J = \pm 1 \\ \Delta M = 0, \pm 1 \end{cases}}$$

Regole di selezione per il momento degli elettroni

A queste due regole di selezione bisogna aggiungere $\Delta\Lambda = 0$.⁽⁶⁰⁾ Se due stati sono tali che $\Delta\Lambda \neq 0$, significa che differiscono per la parte elettronica e quindi non riguarda questo contesto: in effetti, può effettivamente esserci una probabilità di transizione non nulla, ma si tratta pur sempre di una transizione elettronica accompagnata da un cambio di stato rotazionale.

Occorre precisare meglio la questione delle transizioni quando si tiene in considerazione il numero quantico Λ .

Il ragionamento appena sviluppato rimane valido se $\Lambda = 0$. Se invece $\Lambda \neq 0$ si deve tenere conto del fatto che Λ è per definizione il valore assoluto di $|L_R|$. È quindi possibile che L_R cambi solo di segno, in modo che Λ non cambi e dunque non cambi lo stato elettronico. In altri termini gli stati elettronici sono degeneri per cambio di segno di L_R a causa della simmetria.

La conseguenza di questo è che se $\Lambda \neq 0$ si deve aggiungere anche $\Delta J = 0$ nelle regole di selezione. Infatti, in questo modo si dice che tra le transizioni di tipo rotazionale c'è anche un particolare tipo di transizione che cambia solo il segno del momento angolare elettronico, senza tuttavia che cambi il momento angolare totale: e a causa della degenerazione lo stato elettronico in questo caso non cambia. Questa transizione rispetta dunque la regola $\Delta\Lambda = 0$ e va considerata una transizione rotazionale. Questo tipo speciale di transizione rotazionale obbliga ad aggiungere la regola di transizione $\Delta J = 0$.

Riassunto delle regole di selezione per transizioni rotazionali

$$\boxed{\Delta\Lambda = 0}$$

Valore di Λ	Regola su J e M
$\Lambda = 0$	$\begin{cases} \Delta J = \pm 1 \\ \Delta M = 0, \pm 1 \end{cases}$
$\Lambda \neq 0$	$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 \\ \Delta M = 0, \pm 1 \end{cases}$

Un altro modo di guardare la questione è quello di considerare gli assorbimenti e le emissioni di fotoni. Il fotone possiede un momento angolare uguale a ± 1 . Quando un elettrone viene assorbito o emesso, il momento angolare totale della radiazione più la molecola si deve conservare. Nel caso di emissione o assorbimento di un fotone il momento angolare totale della molecola deve allora aumentare o diminuire esattamente di un'unità.

Apparentemente, dunque, ammettere una transizione per la quale $\Delta J = 0$ sembrerebbe scorretto. Ma se si considera la possibilità che questo momento angolare del fotone viene sì assorbito o ceduto dal momento angolare degli elettroni, ma in maniera tale da cambiare solo di segno della componente lungo R , senza quindi cambiarne il valore assoluto, la coerenza è salvaguardata.

Per esempio, in un orbitale di tipo Π (per cui $\Lambda = 1$), L_R può passare da $+1$ a -1 , pur rimanendo inalterata la parte elettronica dello stato della molecola. In questo caso quindi si ammettono nelle regole di selezione anche transizioni per cui $\Delta J = 0$.

Righe (di assorbimento) dello spettro rotazionale

Si cercheranno ora le frequenze di assorbimento dello spettro rotazionale. Tali frequenze sono fornite dalle frequenze di Bohr associate alla transizione, cioè dalla coppia di stati iniziale e finale. Come è noto, la frequenza di Bohr è definita da:

$$\omega_{fi} \equiv \frac{E_f - E_i}{\hbar}$$

Si ricordi che qui si tratta lo spettro rotazionale, quindi si considerano solo transizioni tra stati con diversa energia rotazionale dei nuclei. La variazione di energia è data pertanto dalla differenza dei

⁶⁰Essendo $\Lambda \equiv |L_R|$ questo risulta legato al momento degli elettroni.

soli termini rotazionali dell'Hamiltoniana. I due termini di energia iniziale e finale, che dipendono da J , si scrivono tenendo conto delle regole di selezione appena trovate che prevedono $\Delta J = \pm 1$.

Ci si concentri ora sullo spettro di assorbimento, per cui J aumenta di un'unità:

$$\begin{aligned} E_f - E_i &= \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}(J+1)[(J+1)+1] - \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}J(J+1) = \\ &= B_0[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = B_0[J^2 + 2J + J + 2 - J^2 - J] = \\ &= B_02(J+1) \end{aligned}$$

dove si è fatta la posizione $B_0 \equiv \frac{\hbar^2}{2\mu R_0^2}$.

Al denominatore della costante B_0 compare il momento di inerzia della molecola. Per chiarezza, per come si è impostato il calcolo, la formula $2B_0(J+1)$ fornisce la frequenza assorbita da una transizione tale che J è il numero quantico dello stato iniziale. Dunque, le righe emesse sono equispaziate e la distanza tra due righe è pari proprio a $2B_0$. Dalla misura sperimentale della distanza tra le righe, e nota la massa ridotta della molecola, si può risalire alla distanza internucleare di equilibrio R_0 .

Intensità delle righe

Si nota che le righe in realtà hanno varie intensità, perché legate in effetti alla popolazione degli stati. Ci sono al riguardo due cose da considerare.

Da una parte, la distribuzione statistica degli stati in energia è data dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Quindi, più si sale in energia e minore è la popolazione degli stati, secondo il fattore peso di Boltzmann:

$$e^{-\frac{E}{kT}} = e^{-\frac{B_0J(J+1)}{kT}}$$

A mano a mano che si sale in energia, il numero di molecole che si trovano nello stato rotazionale J è sempre più piccolo e dunque la riga di assorbimento diminuisce di intensità.

D'altra parte, il peso statistico di ogni valore di J non è uguale, a causa della degenerazione. Per ogni valore di J ci sono $2J+1$ possibili valori di M_J , ovvero altrettanti possibili stati. Dunque a mano a mano che l'energia rotazionale – e quindi il valore di J – sale, questo tende a far aumentare la popolazione degli stati.

Mettendo insieme i due effetti il numero di molecole per ogni valori di J è:

$$N_J = \frac{(2J+1)e^{-\frac{B_0J(J+1)}{kT}}}{Z} = \frac{(2J+1)e^{-\frac{B_0J(J+1)}{kT}}}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{B_0J(J+1)}{kT}}}$$

Questa funzione esprime il cambiamento della popolazione al variare di J . Al numeratore c'è la molteplicità dovuta alla degenerazione moltiplicata per la funzione di distribuzione. La Z al denominatore serve per la normalizzazione e si chiama *funzione di partizione*. Questa funzione descrive quindi il tipico andamento dell'intensità degli spettri rotazionali: cresce, ha un massimo, e poi diminuisce.⁶¹

3.6.4 Spettro vibrazionale

Si considerino, come in precedenza, molecole biatomiche eteronucleari. Si è visto che tali molecole hanno un momento di dipolo intrinseco.

Anche in questo caso, nell'ipotesi che il moto dei nuclei sia di piccole oscillazioni attorno a posizioni di equilibrio, si può sviluppare in serie l'operatore di dipolo rispetto alla variabile di distanza internucleare e attorno alla distanza di equilibrio:

$$\vec{D}(\vec{R}) = \vec{D}(\vec{R}_0) + \left(\vec{R} - \vec{R}_0\right) \left. \frac{\partial \vec{D}}{\partial \vec{R}} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_0} + o^2(\vec{R})$$

Si vuole ora studiare lo spettro emesso o assorbito per transizioni di tipo vibrazionale, ovvero per transizioni tra stati che differiscono solo per il numero quantico vibrazionale.

⁶¹A partire da questa formula, e misurando la frequenza per cui si ha il massimo di intensità, si può risalire alla temperatura del gas di molecole: questo fatto ha applicazioni in astrofisica.

La probabilità di transizione tra due livelli vibrazionali sarà proporzionale all'elemento di matrice del momento di dipolo tra due autostati di oscillatore armonico (supponendo ortonormali gli altri fattori degli autostati):

$$\int \psi_{\nu'}(R) [R - R_0] \psi_{\nu}(R) dR$$

Questo calcolo è più semplice se si esprime R come combinazione lineare degli operatori a e a^\dagger . In questo caso, la regola di selezione che si ricava è $\Delta\nu = \pm 1$ e questo corrisponde al fatto che l'oscillatore armonico emette un'unica frequenza. Infatti le energie di oscillatore armonico per i livelli vibrazionali sono date da:

$$E_\nu = \frac{\hbar\omega}{2}(\nu + 1)$$

e quindi se ν differisce di un'unità, questa regola di selezione corrisponde al fatto che per transizioni tra livelli vibrazionali viene emessa una sola frequenza. Infatti, la frequenza di Bohr per una qualunque transizione da uno stato vibrazionale all'altro fornisce:

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar} = \frac{\omega_0}{2}[(\nu + 2) - (\nu + 1)] = \frac{\omega_0}{2}$$

In realtà, questo non è totalmente vero. Come visto, i livelli energetici degli stati vibrazionali non sono esattamente gli stati di oscillatore armonico e quindi la spaziatura tra i livelli reali non è uniforme. Le righe si infittiscono a mano a mano che l'energia tende al valore asintotico dell'energia di dissociazione degli elettroni (si veda la figura a pag.174).

Si noti infatti che quando è stato introdotto il potenziale vibrazionale della molecola, il potenziale di oscillatore armonico è stato ottenuto da uno sviluppo in serie troncato al secondo ordine del potenziale elettronico. Questo effetto di deviazione dal comportamento armonico si può quindi descrivere introducendo i termini successivi di questo sviluppo in serie, che saranno in R^2 , R^3 , R^4 , etc. Questo porta a delle regole di selezione più permissive, che ammettono cioè anche transizioni tra stati vibrazionali con n che può variare anche di due, tre, etc. unità.

Dunque, anche per lo spettro vibrazionale si ottengono un certo numero di righe spettrali. L'intensità delle righe anche in questo caso varia con un andamento che dipende dalla temperatura. L'andamento generale è comunque sempre lo stesso: cresce, presenta un massimo, e poi decresce esponenzialmente. Inoltre, questo andamento dell'intensità dipende ancora dalla popolazione dei vari livelli energetici.

3.6.5 Difficoltà legate al momento angolare

L'emissione o l'assorbimento di un fotone comporta che il momento angolare totale della molecola cambi. Infatti il fotone possiede un momento angolare pari a ± 1 , e il sistema molecola-campo elettromagnetico deve conservare il momento angolare totale.

Se dunque la molecola si trova in uno stato con $\Lambda = 0$ (ad esempio stato fondamentale), non può avvenire una transizione tra due stati vibrazionali, ma al più può avvenire una transizione che cambi sia stato vibrazionale che stato rotazionale, facendo cambiare quindi anche J di un'unità. Se invece $\Lambda \neq 0$, è possibile una transizione puramente vibrazionale, in quanto la variazione di momento angolare può essere quella di un cambio di segno di L_R , che non fa cambiare J .

Nel caso $\Lambda = 0$ dunque non è emessa solo la frequenza ω_0 , ma una frequenza che si ottiene sommando la frequenza dovuta alla transizione vibrazionale più quella dovuta alla transizione rotazionale. Se la transizione rotazionale è tale che J aumenta di un'unità, la frequenza emessa è:

$$\hbar\omega_0 + 2B_0(J + 1)$$

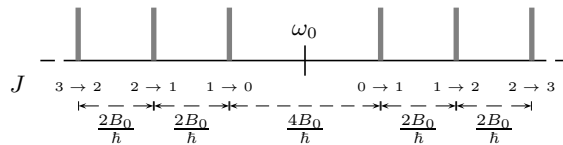
Si noti che, per come è fatto lo spettro rotazionale, esistono diverse frequenze emesse a seconda della coppia di stati rotazionali tra cui avviene la transizione rotazionale (che accompagna quella vibrazionale), e quindi a seconda del valore di J dello stato iniziale o finale.

Si deve poi considerare il caso in cui J diminuisce di un'unità, dove si ha:

$$\hbar\omega_0 + 2B_0J$$

dove J indica il numero quantico relativo allo stato iniziale della transizione.

Ricapitolando, uno schema delle righe di emissione (o di assorbimento) è fatto in questo modo. In corrispondenza della frequenza dovuta alla transizione puramente vibrazionale non c'è nessuna riga. Esiste invece una serie di righe più alte in frequenza dovute alle transizioni rotazionali tali che J aumenti di un unità e simmetricamente un'altra serie di righe più basse in frequenza dovute alle transizioni rotazionali tali che J diminuisce di un unità:



La parte più bassa in frequenza viene detta *banda P*, quella più alta viene detta *banda R*.

Infine, si accennerà appena ad un altro interessante effetto.

Nel caso, ad esempio, della molecola di H-Cl, si vede che ciascuna riga spettrale è in realtà sdoppiata. Questo è dovuto al fatto che nel gas di H-Cl sono presenti due isotopi di cloro, con due masse leggermente diverse e quindi con due valori leggermente diversi di B_0 . La diversa intensità delle due righe rispecchia la percentuale dei due isotopi. Infine, se $\Lambda \neq 0$ sono possibili transizioni puramente vibrazionali. In questo caso, come visto prima, sebbene in un primo momento sembra che ci debba essere una sola frequenza (emessa o assorbita), invece se ne trovano diverse. L'insieme di queste frequenze viene detta *banda Q*.

Capitolo 4

La Struttura dello Stato Solido

4.1 Teorema di Bloch

4.1.1 Introduzione

Si cominci col considerare un *solido unidimensionale*, il cui modello sarà quello di un elettrone in un potenziale periodico. L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo che descrive questo sistema è, come è noto:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \frac{2m}{\hbar} [E - V(x)] \psi(x) = 0$$

dove il potenziale periodico con periodo a è rappresentato dalla condizione:

$$V(x) = V(x + a)$$

È possibile dimostrare (teorema di Floquet) che le funzioni d'onda soluzioni di questa equazione di Schrödinger (autofunzioni dell'energia) sono tali da rimanere uguali a meno di un fattore moltiplicativo Q , detto *fattore di Floquet*, per spostamento di un periodo:

$$\psi(x + a) = Q\psi(x)$$

La dimostrazione è basata sul fatto che a causa della periodicità del potenziale, l'equazione di Schrödinger è invariante per traslazione di un periodo. In sostanza, l'Hamiltoniana è invariante sotto trasformazioni $x \rightarrow x + a$, perché il potenziale periodico non cambia, così come non cambia l'operatore laplaciano, che è un operatore differenziale e non risente quindi della costante a .

Il teorema di Bloch che ci si accinge a studiare parte da questo assunto e si occupa di classificare le soluzioni dell'equazione di Schrödinger con potenziale periodico cercando i possibili valori che può assumere il fattore moltiplicativo di Floquet Q .

Come anticipazione si osservi che in particolare una funzione del tipo:

$$\psi(x) = e^{\pm ikx} u_k(x)$$

con $u_k(x)$ funzione periodica di periodo a , cioè tale che $u_k(x) = u_k(x+a)$, è proprio del tipo richiesto. La verifica è del tutto banale:

$$\psi(x + a) = e^{\pm ik(x+a)} u_k(x + a) = e^{\pm ika} e^{\pm ikx} u_k(x + a) = e^{\pm ika} \psi(x)$$

In questa forma particolare dunque il fattore di Floquet $Q = e^{\pm ika}$ è costituito da una fase. Questo è compatibile con il fatto che spostandosi di a la fisica del sistema non cambia:¹ infatti un fattore di fase non cambia la descrizione fisica data dalla funzione d'onda. Si noti che il k che compare in questa particolare forma del fattore di Floquet può variare e pertanto descrive una famiglia di possibili valori.

¹Perché nell'ipotesi di potenziale periodico, naturalmente.

4.1.2 Teorema di Bloch

Enunciato del teorema

Una volta stabilito tramite il teorema di Floquet che le funzioni d'onda soluzioni dell'equazione di Schrödinger di un sistema con potenziale periodico sono tali da rimanere uguali per spostamento di un periodo, a meno di un fattore moltiplicativo denominato *fattore di Floquet* Q :

$$\psi(x + a) = Q\psi(x)$$

si vuole dimostrare ora che queste funzioni si possono scrivere proprio nella forma:

$$\psi(x) = e^{\pm ikx} u_k(x) = b(x; k) \quad \text{Funzioni di Bloch}$$

con $u_k(x)$ funzione periodica di periodo a .

In altri termini, si vuole dimostrare che il fattore di Floquet Q può assumere solo i valori $Q = e^{\pm ika}$.

Note supplementari

Il teorema di Floquet è un teorema matematico del tutto generale che riguarda le equazioni differenziali con coefficienti non costanti periodici, come nel caso dell'equazione di Schrödinger con un potenziale periodico; esso introduce in effetti solo il fattore di Floquet. Bloch ha dato un'interpretazione fisica di questo teorema, scrivendo il fattore di Floquet come un esponenziale e quindi introducendo un vettore d'onda k (in realtà a tre dimensioni, infatti \vec{k} risulta essere un vero vettore). Questa interpretazione fisica si presta, oltre che al modello quantistico dei solidi, ad altre situazioni fisiche in cui ci siano onde in un mezzo periodico.

L'equazione di Schrödinger è un'equazione differenziale e dunque se non si specificano le condizioni iniziali ha una famiglia di infinite soluzioni. Tuttavia, trattandosi di un'equazione differenziale lineare del secondo ordine, le infinite soluzioni differiscono solo per due costanti. D'altra parte, il teorema di esistenza e unicità garantisce che una volta specificate le condizioni iniziali la soluzione è effettivamente unica. Queste due condizioni insieme implicano che se si trova che una certa funzione è soluzione dell'equazione (anche senza specificare le condizioni al contorno), allora la *forma delle soluzioni* è nota e fissata, e possono variare solo per delle costanti.

Nella dimostrazione ad un certo punto si dirà "si supponga che la soluzione abbia la forma...". Questo può confondere, perché sembra un'ipotesi aggiuntiva. In realtà per quanto detto sopra, se si riesce a dimostrare che la forma ipotizzata soddisfa effettivamente l'equazione, allora per il teorema di esistenza e unicità si sa che la forma generale della soluzione cercata è realmente quella ipotizzata.

Dimostrazione del teorema

Si consideri una coppia di soluzioni indipendenti dell'equazione di Schrödinger $f(x)$ e $g(x)$. Essendo l'equazione di Schrödinger un'equazione differenziale del second'ordine, esistono sicuramente due soluzioni linearmente indipendenti e tutte le altre soluzioni risultano essere combinazioni lineari di queste.

Poiché l'equazione di Schrödinger va in sé stessa se ci si sposta di un periodo, anche $f(x + a)$ e $g(x + a)$ devono essere soluzione di tale equazione.² Siccome si tratta di un'equazione differenziale del secondo ordine, essa ha solo due soluzioni linearmente indipendenti e quindi queste altre due soluzioni devono potersi scrivere come combinazione lineare di $f(x)$ e $g(x)$:

$$\begin{aligned} f(x + a) &= \alpha_1 f(x) + \alpha_2 g(x) \\ g(x + a) &= \beta_1 f(x) + \beta_2 g(x) \end{aligned}$$

$\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ sono dei parametri che dipendono dall'energia E e dalle condizioni iniziali: fissato il valore dell'energia, queste sono quindi determinate solo dalle condizioni iniziali.³

²Per convincersene basta sostituire $x \rightarrow x + a$ nell'Hamiltoniana e notare che sia il potenziale periodico che l'operatore laplaciano (operatore differenziale) restano invariati, tranne che per un fattore moltiplicativo.

³Per convincersene basta pensare che l'equazione in questione è un'equazione differenziale lineare con un parametro.

Avendo già assodato tramite il teorema di Floquet che le soluzioni dell'equazione di Schrödinger in questione godono della proprietà:

$$\psi(x+a) = Q\psi(x)$$

occorre cercare i possibili valori del fattore di Floquet Q . La soluzione dell'equazione si deve poter scrivere come combinazione lineare delle due soluzioni linearmente indipendenti $f(x)$ e $g(x)$:

$$\psi(x) = Af(x) + Bg(x)$$

Si consideri ora la funzione $\psi(x+a)$:

$$\begin{aligned}\psi(x+a) &= Af(x+a) + Bg(x+a) = A[\alpha_1 f(x) + \alpha_2 g(x)] + B[\beta_1 f(x) + \beta_2 g(x)] = \\ &= [A\alpha_1 + B\beta_1]f(x) + [A\alpha_2 + B\beta_2]g(x)\end{aligned}$$

che sostituite nella relazione $\psi(x+a) = Q\psi(x)$ permette di scrivere:

$$[A\alpha_1 + B\beta_1]f(x) + [A\alpha_2 + B\beta_2]g(x) = Q[Af(x) + Bg(x)] = QAf(x) + QBg(x)$$

uguagliando i coefficienti di queste due combinazioni lineari di $f(x)$ e $g(x)$ si ottiene un sistema di due equazioni:

$$\begin{cases} A\alpha_1 + B\beta_1 = QA \\ A\alpha_2 + B\beta_2 = QB \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A(\alpha_1 - Q) + B\beta_1 = 0 \\ A\alpha_2 + B(\beta_2 - Q) = 0 \end{cases}$$

Si consideri il significato di queste quantità. Le incognite di questo sistema sono le costanti A e B , cioè la soluzione del sistema fornisce il valore di A e B per i quali è valida la relazione $y(x+a) = Qy(x)$. Si devono quindi imporre delle condizioni sui coefficienti α_1 , α_2 , β_1 , β_2 e Q affinché questo sistema lineare omogeneo nelle incognite A e B non abbia solo la soluzione banale, si deve cioè imporre che il determinante della matrice dei coefficienti sia nullo:

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - Q & \beta_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 - Q \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow Q^2 - (\alpha_1 + \beta_2)Q + \alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1 = 0$$

Questa quindi è l'equazione cui deve soddisfare il fattore di Floquet Q per avere una soluzione non banale dei coefficienti A e B .

Questa equazione può essere messa in forma più semplice. Si consideri la combinazione lineare di partenza e se ne calcoli *Wronskiano*. Il *Teorema del Wronskiano* afferma che questo è indipendente dal punto in cui è calcolato. Ora, il Wronskiano calcolato in x è dato da:

$$\mathcal{W}(x) = \begin{vmatrix} f(x) & g(x) \\ f'(x) & g'(x) \end{vmatrix} = f(x)g'(x) - g(x)f'(x)$$

mentre il Wronskiano calcolato in $x+a$ è dato da:

$$\mathcal{W}(x+a) = \begin{vmatrix} f(x+a) & g(x+a) \\ f'(x+a) & g'(x+a) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_1 f(x) + \alpha_2 g(x) & \beta_1 f(x) + \beta_2 g(x) \\ \alpha_1 f'(x) + \alpha_2 g'(x) & \beta_1 f'(x) + \beta_2 g'(x) \end{vmatrix}$$

che sviluppato fornisce:

$$\begin{aligned}& [\alpha_1 f(x) + \alpha_2 g(x)] [\beta_1 f'(x) + \beta_2 g'(x)] - [\beta_1 f(x) + \beta_2 g(x)] [\alpha_1 f'(x) + \alpha_2 g'(x)] = \\ &= \alpha_1 \beta_1 f(x) f'(x) + \alpha_1 \beta_2 f(x) g'(x) + \alpha_2 \beta_1 g(x) f'(x) + \alpha_2 \beta_2 g(x) g'(x) - \\ &\quad - \beta_1 \alpha_1 f(x) f'(x) - \beta_1 \alpha_2 f(x) g'(x) - \beta_2 \alpha_1 g(x) f'(x) - \beta_2 \alpha_2 g(x) g'(x) = \\ &= (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2) f(x) g'(x) - (\beta_2 \alpha_1 - \alpha_2 \beta_1) g(x) f'(x) = \\ &= \mathcal{W}(x) (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1)\end{aligned}$$

il teorema del Wronskiano permette dunque di concludere che:

$$\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1 = \begin{vmatrix} \alpha_1 & \beta_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 \end{vmatrix} = 1$$

e quindi l'equazione che deve soddisfare il fattore di Floquet Q assume la forma:

$$Q^2 - (\alpha_1 + \beta_2)Q + 1 = 0$$

che ammette evidentemente due soluzioni:

$$Q_{1,2} = \frac{(\alpha_1 + \beta_2) \pm \sqrt{(\alpha_1 + \beta_2)^2 - 4}}{2}$$

Queste due soluzioni soddisfano la proprietà:

$$Q_1 Q_2 = \frac{(\alpha_1 + \beta_2) + \sqrt{(\alpha_1 + \beta_2)^2 - 4}}{2} \cdot \frac{(\alpha_1 + \beta_2) - \sqrt{(\alpha_1 + \beta_2)^2 - 4}}{2} = \frac{(\alpha_1 + \beta_2)^2 - (\alpha_1 + \beta_2)^2 + 4}{4} \equiv 1$$

Dunque la loro particolarità è che per qualunque scelta dei parametri α_1 e β_2 (quindi, in definitiva, per ogni scelta dell'energia) si ha $Q_1 Q_2 = 1$. Quindi è questo il vincolo su Q_1 e Q_2 , cioè in definitiva su Q , cui si giunge imponendo che $\psi(x+a) = Q\psi(x)$.

Nell'ambito di questo vincolo, si possono presentare diversi casi:

- Q reale:

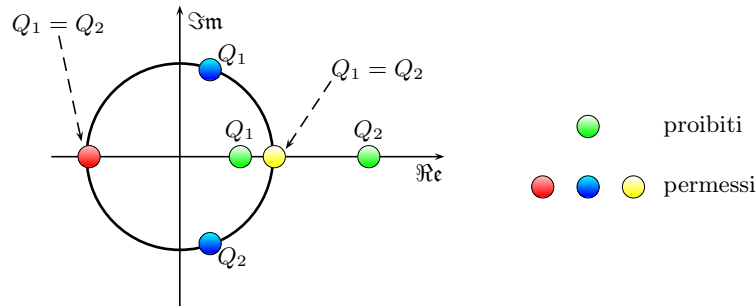
$$\begin{aligned} \rightarrow Q_1 = 1, Q_2 = 1 & \Rightarrow Q_1 Q_2 = 1 \text{ (indicato con } \bullet \text{)} \\ \rightarrow Q_1 = -1, Q_2 = -1 & \Rightarrow Q_1 Q_2 = 1 \text{ (indicato con } \bullet \text{)} \\ \rightarrow Q_1 < 1, Q_2 > 1 & \text{ tali che } Q_1 Q_2 = 1 \text{ (indicato con } \bullet \text{)} \\ \rightarrow Q_1 > 1, Q_2 < 1 & \text{ tali che } Q_1 Q_2 = 1 \text{ (indicato con } \bullet \text{)} \end{aligned}$$

- Q complesso:

$$\rightarrow Q_1, Q_2 \text{ complessi coniugati di modulo 1, in modo che } Q_1 Q_2 = 1 \text{ (indicato con } \bullet \text{)}$$

Si noti però che gli ultimi due casi di Q reale, indicati con \bullet , vanno scartati, poiché implicherebbero una funzione d'onda non più sommabile. Infatti, $Q > 1$ implica che man mano che ci si sposta di periodo in periodo con il valore di x , il valore di $\psi(x)$ viene moltiplicato sempre per un numero maggiore di 1 e quindi diverge all'infinito. Questo significa proprio che la funzione non è a quadrato sommabile e quindi non ha significato fisico.

I valori permessi e proibiti di Q possono essere rappresentati nel piano complesso:



da cui si deduce che i valori permessi giacciono tutti su un cerchio di raggio unitario.

Ricapitolando: ad ogni valore dell'energia corrispondono due autofunzioni, caratterizzate da determinati valori dei parametri α_1, α_2 e β_1, β_2 . Infatti, l'equazione di Schrödinger è del secondo ordine e dunque per ogni valore di E ci sono due soluzioni linearmente indipendenti, essendo tutte le altre combinazioni lineari di due soluzioni indipendenti scelte come base. L'energia è quindi due volte degenere. Questi valori di α_1, α_2 e β_1, β_2 a loro volta determinano una coppia di valori del fattore di Floquet. Si è visto che *solo le energie corrispondenti ai valori del fattore di Floquet sul cerchio unitario del piano complesso sono fisicamente accettabili.*

In questi casi, le funzioni d'onda del sistema possono essere rappresentate nella forma:

$$b(x; k) = e^{ikx} u(x; k)$$

con $u(x; k)$ funzione periodiche in x , di periodo a , denominate *funzioni di Bloch*. Questa forma garantisce la proprietà di periodicità, infatti:

$$\begin{aligned}\psi(x+a) &= Q\psi(x) \\ b(x+a; k) &= e^{ik(x+a)}u(x+a; k) = e^{ika}e^{ikx}u(x; k) = e^{ika}b(x; k) = Qb(x; k)\end{aligned}$$

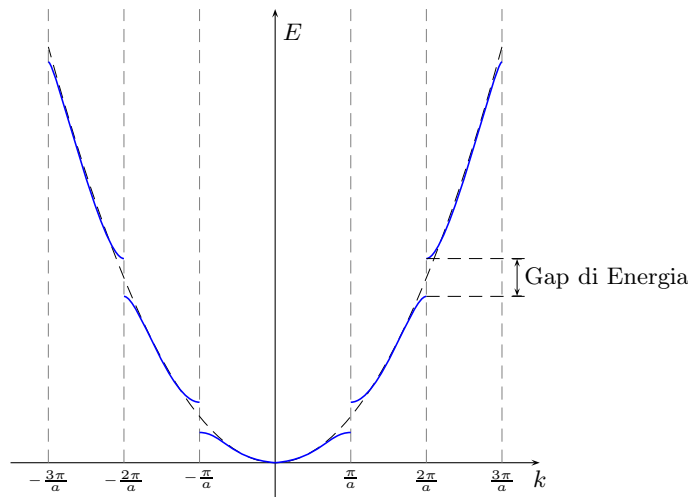
col che risulta dimostrato il teorema di Bloch.

4.1.3 Relazione di dispersione

Occorre ora indagare sulla relazione fra un determinato autovalore dell'energia E e il fattore di Floquet $Q = e^{\pm ik a}$ della corrispondente autofunzione. In altre parole, si cerca la funzione che lega l'energia E e il valore di k .

Questa dipendenza risulta essere quasi lineare. In particolare, questa funzione è monotona crescente, cioè al crescere di k (in modulo) l'energia cresce sempre, nel dominio in cui è definita questa funzione.

Il dominio di definizione deve invece essere definito accuratamente. Si è visto infatti che il fattore di Floquet può assumere dei valori reali diversi da ± 1 che, sebbene permessi da un punto di vista matematico, sono inaccettabili per motivi fisici. Per questo motivo, ci si deve aspettare che i valori $\frac{2n\pi}{a}$ di k siano dei punti di discontinuità per la funzione $E(k)$. Il grafico di questa funzione risulta in effetti del tipo:



Le zone fra due punti di discontinuità sono chiamate *zone di Brillouin*.

Alcune note sulle zone di Brillouin

Gli elettroni, oltre a comportarsi come particelle discrete, possiedono un carattere ondulatorio. Questa proprietà è utilizzata nella descrizione del modello di Sommerfeld degli elettroni liberi. Si consideri quindi un reticolo monodimensionale, con cella unitaria di dimensione a e si supponga di far crescere lentamente l'energia e corrispondentemente k . Quando k diventa abbastanza grande (λ abbastanza piccola) l'onda elettronica andrà incontro ad una riflessione di Bragg, come succede ai raggi X.

La legge di Bragg è espressa da $2d \sin \theta = n\lambda$, in particolare per il caso monodimensionale in studio d coincide con la distanza fra gli atomi a , quindi in una dimensione i riflessi di Bragg si realizzano quando:

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots$$

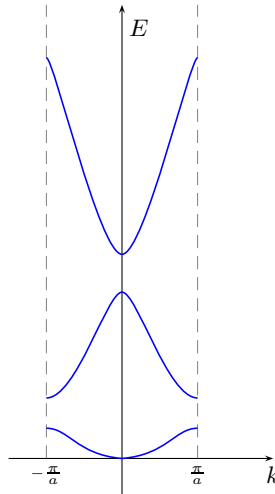
Infatti $k = 2\pi/\lambda$ e per valori $k = \frac{n\pi}{a}$ si ha:

$$2a = n\lambda$$

che rappresenta la condizione di Bragg nel caso monodimensionale. La stessa riflessione di Bragg si verifica quando k raggiunge $\frac{n\pi}{a}$ da valori superiori. *Qualunque tipo di onda propagantesi in un mezzo periodico subisce lo stesso fenomeno (Brillouin).*

Dalla periodicità delle funzioni di Bloch si può desumere che il valore di k è periodico nello spazio k -modulo $\frac{2\pi}{a}$, cioè che un valore k può essere sempre sostituito da $k + \frac{2n\pi}{a}$ (con n intero). Quindi, si possono restringere i valori di k ad un intervallo di lunghezza $\frac{2\pi}{a}$ senza la necessità di considerare k al di fuori di questo range poiché non si guadagna nessuna nuova informazione. Per convenzione l'intervallo è scelto simmetrico attorno a $k = 0$, cioè $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$.

La procedura di restrizione dei valori di k in questo intervallo è illustrata graficamente nella figura seguente.



Si procederà ora ad uno studio più dettagliato.

Lemma sugli zeri delle funzioni di Bloch.

La funzione d'onda del sistema (funzione di Bloch):

$$b(x; k) = e^{ikx} u_k(x)$$

non ha zeri sull'asse reale.

Dimostrazione:

Si supponga che esista un $x_0 \in \mathbb{R}$: $b(x_0; k) = 0$. Si consideri la derivata prima di $b(x_0; k)$ in quel punto e la si scriva in termini di modulo e fase, cosa sicuramente possibile in quanto $b(x_0; k)$ è complessa:

$$b'(x_0; k) = \delta e^{i\gamma}$$

D'altra parte, le funzioni di Bloch sono soluzioni di un'equazione differenziale e quindi sono note a meno di una costante moltiplicativa, si può perciò moltiplicare l'intera funzione per la costante $e^{-i\gamma}$ senza cambiare la fisica. In altri termini, si sfrutta il fatto che la funzione d'onda è definita a meno di un fattore di fase per renderla reale:

$$b'(x_0; k) = \delta e^{i\gamma} e^{-i\gamma} = \delta$$

Ne consegue che la funzione $b(x; k)$ stessa può essere resa reale, quindi si possono scegliere le due relazioni:

$$b(x_0; k) = 0 \quad b'(x_0; k) = \delta$$

come condizioni iniziali dell'equazione di Schrödinger. L'equazione è a coefficienti reali, le condizioni iniziali sono reali e quindi le funzioni di Bloch devono essere reali. Ma questo è un assurdo, perché le funzioni di Bloch sono sicuramente funzioni complesse. Infatti, presentano il fattore moltiplicativo di Floquet che può assumere dei valori complessi. Poiché l'assurdo deriva dal fatto che la funzione

di Bloch abbia uno zero sull'asse reale, la conclusione è che le funzioni di Bloch non si annullano mai sull'asse reale.⁴

Proposizione sulla dipendenza di E da k

Si vuole ora dimostrare la monotonia della dipendenza di E da k . Si vedrà che tale monotonia può venir meno solo quando k è tale che Q si trova nei punti ± 1 sulla circonferenza complessa.

Si considerino due valori molto prossimi di k , ovvero k e $k + \epsilon$. Le funzioni di Bloch corrispondenti soddisfano entrambe l'equazione di Schrödinger:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] b(x; k) &= E(k)b(x; x) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] b(x; k + \epsilon) &= E(k)b(x; k + \epsilon) \end{aligned}$$

Si consideri la funzione:

$$\frac{b^2(x; k)}{b(x; k + \epsilon)}$$

questa funzione non diverge perché si è dimostrato che il denominatore $b(k + \epsilon; x)$ non si annulla mai sull'asse reale.

Il fattore di Floquet del numeratore è e^{2ikx} , mentre quello del denominatore è $e^{i(k+\epsilon)x}$, dunque il fattore complessivo è:

$$e^{2ikx} e^{-i(k+\epsilon)x} = e^{i(2k-k-\epsilon)x} = e^{i(k-\epsilon)x}$$

dunque se la funzione $b(x; k + \epsilon)$ ha numero d'onda $k + \epsilon$, la funzione $\frac{b^2(x; k)}{b(x; k + \epsilon)}$ ha numero d'onda $k - \epsilon$. Inoltre, si può provare che $\frac{b^2(x; k)}{b(x; k + \epsilon)}$ è un'autofunzione dell'energia il cui autovalore è:

$$2E(k) - E(k + \epsilon)$$

Per ϵ che tende a zero, si può approssimare questa espressione sviluppando il secondo termine in serie rispetto ad ϵ intorno allo zero:

$$2E(k) - E(k + \epsilon) \approx 2E(k) - E(k) - \epsilon \frac{dE}{dk} = E(k) - \epsilon \frac{dE}{dk}$$

e questo è vero a meno di termini quadratici rispetto a $E(k + \epsilon) - E(k)$ che da quanto appena visto, è a sua volta dell'ordine di $\frac{dE}{dk}$ e quindi si possono trascurare.

Prima di dimostrare che effettivamente che l'autofunzione di Bloch $\frac{b^2(x; k)}{b(x; k + \epsilon)}$, il cui numero d'onda si è visto essere $k - \epsilon$, ha come autovalore $2E(k) - E(k + \epsilon) \approx E(k) - \epsilon \frac{dE}{dk}$, si noti che questo significa che diminuendo k di una quantità ϵ , anche l'energia diminuisce di ϵ se la derivata $\frac{dE}{dk}$ è positiva: se k decresce, anche l'energia E decresce. Se la derivata è invece negativa, la dipendenza risulta invertita ma rimane monotona. Inoltre, come anticipato, la dipendenza è quasi lineare.

La dimostrazione che la funzione di Bloch $\frac{b^2(x; k)}{b(x; k + \epsilon)}$ è autofunzione con autovalore $2E(k) - E(k + \epsilon)$ si ottiene sostituendo direttamente la funzione nell'equazione di Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \frac{b^2(x; k)}{b(x; k + \epsilon)} = [2E(k) - E(k + \epsilon)] \frac{b^2(x; k)}{b(x; k + \epsilon)}$$

Invece di seguire il calcolo, che risulta lungo e non particolarmente istruttivo, si può notare che il metodo delle separazione di variabili dice che l'autofunzione totale è il prodotto delle autofunzioni unidimensionali e che il corrispondente autovalore è la somma di quelli a una dimensione. Ricordando che l'autovalore di $b(x; k)$ è E da questo si può passare a dire che l'autovalore di $b^2(x; k)$ è $2E$ e poi dal fatto che l'autovalore di $b(x; k + \epsilon)$ è $E(k + \epsilon)$ si passa al fatto che l'autovalore di $[b(x; k + \epsilon)]^{-1}$ è $-E(k + \epsilon)$, e mettendo insieme il tutto si ottiene l'autovalore riportato.

⁴Si noti che dire che la $b(x; k)$ non ha zeri sull'asse reale significa dire in pratica che non si annulla mai. Infatti, anche se dal punto di vista matematico si possono avere degli zeri complessi, una volta considerata come funzione d'onda di un sistema fisico, la variabile x può assumere solo valori reali.

4.1.4 Alcune considerazioni sulla relazione di dispersione

La zona di Brillouin è l'intervallo dei valori di k di ampiezza pari al periodo del fattore di Floquet, infatti l'esponenziale e^{ikx} è una funzione periodica rispetto a k di periodo $2\pi/a$. La prima zona di Brillouin è quella centrata nell'origine, a seguire le altre.

Se si ha a che fare con un sistema con potenziale periodico, si è dimostrato che le funzioni d'onda sono funzioni di Bloch, cioè del tipo:

$$\psi(x) = e^{ikx}u(x; k)$$

In particolare, avranno quindi questa forma le autofunzioni dell'energia.

Si è appena dimostrato inserendo direttamente un'autofunzione con questa forma nell'equazione di Schrödinger che l'autovalore dell'energia corrispondente a questa autofunzione dipende da k in maniera quasi lineare. Più in generale le autofunzioni di un sistema con potenziale periodico hanno la forma:

$$Q\varphi(x)$$

Ora, da una parte è noto che alcune autofunzioni, con certi valori di Q , debbono essere scartate per motivi fisici, insieme con le corrispondenti energie. D'altra parte, avendo dimostrato che la dipendenza tra E e k è monotona, si conclude che il fattore di Floquet Q si comporta nel modo seguente al variare dell'energia.

Sia $Q_1 = Q_2$. All'aumentare dell'energia si ottengono i valori sulla circonferenza complessa di raggio unitario. Questi sono tutti valori fisicamente permessi corrispondenti quindi a valori permessi dell'energia e a due fattori di Floquet in forma esponenziale, corrispondenti a loro volta a due valori opposti di k , compresi tra 0 e $\pm\pi/a$.

Giunti in $k = \pm\pi/a$, quindi a $Q_1 = Q_2 = -1$, continuando a salire in energia Q assume dei valori reali fisicamente proibiti e quindi saranno proibite le corrispondenti energie. La funzione $E(k)$, per questi valori di k avrà dunque delle discontinuità.

Continuando a salire in energia, il fattore di Floquet può ritornare sulla circonferenza unitaria, dando luogo ad altre energie permesse, essendo però la $E(k)$ monotona se si continua a salire in energia si arriva ad altre energie proibite, per $k = \pm n\pi/a$.

Quello descritto qui è dunque uno spettro di energia fatto da intervalli continui di energie permesse e intervalli continui di energie proibite. Questi intervalli si denominano *bande*, e si parla di *struttura a bande dello spettro di energia*. A causa di questa struttura, una certa energia può essere individuata specificando il valore di k compreso nel suo intervallo $[-\pi/a, \pi/a]$ (prima zona di Brillouin), e da un numero intero che identifica la banda di energia permessa a cui appartiene l'energia in questione. Questo intero si definisce *indice di banda* e si indica con q .

Le autofunzioni dell'Hamiltoniana del sistema sono allora delle funzioni di Bloch distinte da un indice di banda q , le cui energie corrispondenti sono delle funzioni di k anche esse distinte dall'indice q :

$$\psi(x) = b_q(x; k) = e^{ik_q x}u_q(x) \quad E = w_q(k)$$

queste funzioni godono della proprietà di periodicità:

$$\begin{aligned} b_q(x + a; k) &= e^{ika}b_q(x; k) \\ b_q(x; k + \frac{2\pi}{a}) &= b_q(x; k) \\ w_q(k + \frac{2\pi}{a}) &= w_q(k) \end{aligned}$$

e di simmetria:

$$\begin{aligned} b_q(x; -k) &= b_q^*(x; k) \\ w_q(-k) &= w_q(k) \end{aligned}$$

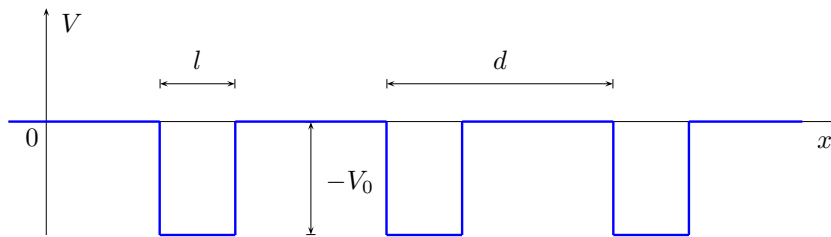
quest'ultima proprietà è legata all'invarianza per time reversal dell'equazione di Schrödinger.

4.2 Modello di Kronig–Penney

Si vuole ora vedere l'applicazione del teorema di Bloch e le sue conseguenze ad un caso specifico, ricavando esplicitamente le bande. Si introdurrà quindi prima un modello che descrive il sistema “elettrone in un solido” (metallico). Si risolverà quindi l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo associata, ricavando gli autovalori e le autofunzioni dell'energia. Si potrà quindi studiare la relazione di dispersione $E(k)$, mettendo in evidenza come, a causa della discontinuità nel dominio di definizione di k e grazie alla monotonia della funzione, si possano organizzare i livelli energetici in una struttura a *bande* e *gap*.

4.2.1 Introduzione al modello

Si consideri un sistema il cui potenziale periodico sia di tipo a buca rettangolare. Questo esempio non è analitico, ma ha il pregio di essere abbastanza semplice.



Si considereranno dapprima le buche finite, con l'intenzione di mandare successivamente la profondità all'infinito e la larghezza a zero, ma in modo tale che il loro prodotto sia costante: le buche saranno quindi rappresentate da funzioni delta.

Fuori dalle buche

Al di fuori delle buche l'equazione di Schrödinger è quella di una particella libera:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{2mE}{\hbar} \psi(x) = 0$$

Poiché nelle soluzioni compare la radice quadrata del coefficiente del secondo termine, cioè quello che in genere si chiama k ,⁽⁵⁾ si distinguono due casi a seconda del segno dell'energia. Si definiscono quindi per i due casi due quantità positive e si riscrive l'equazione di Schrödinger in maniera compatta:

$$\begin{cases} \alpha^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar} & \rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \alpha^2 \psi(x) = 0 & ; & E > 0 \\ \beta^2 \equiv -\frac{2mE}{\hbar} & \rightarrow \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \beta^2 \psi(x) = 0 & ; & E < 0 \end{cases}$$

All'interno delle buche

Si consideri preliminarmente il caso in cui il potenziale abbia una sola buca nell'origine. All'interno della buca centrata nello zero l'equazione di Schrödinger è:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) - V_0 \psi(x) = E \psi(x) \rightarrow -\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E) \psi(x)$$

Si risolverà quindi questa equazione differenziale integrando ambo i membri intorno all'origine e mandando successivamente $l \rightarrow 0$ e $V_0 \rightarrow \infty$, in modo però che il loro prodotto resti finito. In

⁵Si faccia attenzione a non confonderlo con il k del fattore di Bloch, che è una quantità diversa

pratica si integra in un intorno dell'origine largo quanto la buca (finita), e si manda tale larghezza a zero:

$$\lim_{\substack{l \rightarrow 0 \\ V_0 \rightarrow \infty}} \int_{-l/2}^{l/2} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) dx = -\frac{2m}{\hbar^2} \lim_{\substack{l \rightarrow 0 \\ V_0 \rightarrow \infty}} \left[\int_{-l/2}^{l/2} V_0 \psi(x) dx + \int_{-l/2}^{l/2} E \psi(x) dx \right]$$

nell'integrare il membro di destra si tiene conto che nell'intervallo di integrazione la $\psi(x)$ è quasi costantemente uguale a $\psi(0)$, e si può quindi portare fuori dall'integrale come fosse una vera costante:

$$\lim_{\substack{l \rightarrow 0 \\ V_0 \rightarrow \infty}} \left[\frac{d}{dx} \psi(x) \Big|_{l/2} - \frac{d}{dx} \psi(x) \Big|_{-l/2} \right] = -\frac{2m}{\hbar^2} \lim_{\substack{l \rightarrow 0 \\ V_0 \rightarrow \infty}} \psi(0) [V_0 l - El]$$

svolgendo ora i limiti, nel membro di destra il termine $V_0 l$ si mantiene costante e il termine El va a zero, mentre il primo membro non dipende da V_0 :

$$\frac{d}{dx} \psi(x) \Big|_+ - \frac{d}{dx} \psi(x) \Big|_- = -\frac{2mV_0 l}{\hbar^2} \psi(0) \equiv -2\eta \psi(0) \quad \left(\eta \equiv \frac{mV_0 l}{\hbar^2} \right)$$

Questa equazione rappresenta una condizione sul salto della derivata di $\psi(x)$ in corrispondenza della buca a delta, cioè la differenza di valore che la derivata di $\psi(x)$ deve assumere subito prima e subito dopo la buca. In particolare, questo salto è legato al valore della funzione in quel punto tramite il fattore η che può essere definito *forza della buca*.

A questo punto può essere utilizzato il teorema di Bloch, il quale afferma che:

$$\psi(0) = e^{-ikd} \psi(d)$$

Siccome il fattore di Floquet non dipende da x , questa relazione deve valere anche per le derivate e il fattore può essere portato fuori della derivata:

$$\frac{d}{dx} \psi(x) \Big|_{x=0} = e^{-ikd} \frac{d}{dx} \psi(x) \Big|_{x=d}$$

che sostituita nella condizione sul salto della derivata fornisce:

$$\frac{d}{dx} \psi(x) \Big|_{x=0} - \frac{d}{dx} \psi(x) \Big|_{x=d} e^{-ikd} = -\frac{2mV_0 l}{\hbar^2} \psi(0)$$

Si è quindi utilizzato il teorema di Bloch per sostituire la derivata sinistra con la derivata calcolata in $x = d$, passando quindi ad una condizione sui bordi (di un periodo) della buca.

4.2.2 Stati legati della buca a delta

Si cercheranno ora gli stati legati del sistema costituito da una sola buca a delta messa nell'origine. Si scoprirà che ne esiste uno solo: questo argomento è importante soprattutto per il modello dell'elettrone fortemente legato.

Poiché la larghezza della buca a delta è per definizione infinitesima (al limite, nulla), il potenziale è quasi ovunque nullo⁶ e quindi l'equazione di Schrödinger sarà un'equazione di particella libera. Si distinguono due casi a seconda se si considerano energie negative o positive.

Energia negativa

In questo caso l'equazione da risolvere è:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \beta^2 \psi(x) = 0 \quad \left(\beta^2 \equiv -\frac{2mE}{\hbar^2} \right)$$

si tratta di risolvere questa equazione a destra e a sinistra della buca a delta centrata in 0 e poi raccordare queste due equazioni tramite la condizione trovata sul salto della derivata. In pratica, è

⁶ *Quasi ovunque nullo* è da intendersi in senso matematico.

la tecnica standard: si risolve l'equazione nelle regioni con potenziale costante e poi si impongono opportune condizioni di raccordo.

L'equazione algebrica associata è:

$$y^2 = -\beta^2 \rightarrow y = \pm i\sqrt{\beta^2} = \pm i\sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}} = \mp\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \mp\beta$$

e quindi la generica autofunzione è:

$$Ae^{-\beta x} + Be^{\beta x}$$

Nella regione a sinistra della buca (per $x < 0$) si deve porre $A = 0$, perché l'esponenziale negativo esplose per $x \rightarrow -\infty$ (quindi non è a quadrato integrabile) e pertanto non rappresenta uno stato fisico. Analogamente, a destra si deve imporre $B = 0$.

L'altra costante ha il ruolo di costante di normalizzazione, che per ora può essere posta per comodità ad 1, rinunciando quindi a normalizzare. Riassumendo, le soluzioni trovate sono:

$$\begin{cases} e^{\beta x} & \text{per } x < 0 \\ e^{-\beta x} & \text{per } x > 0 \end{cases}$$

si devono ora raccordare queste due funzioni in 0 imponendo la condizione sulle derivate (seconda condizione al contorno):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}e^{-\beta x}\Big|_{+\epsilon} - \frac{d}{dx}e^{\beta x}\Big|_{-\epsilon} &= -2\eta e^{-\beta|x|}\Big|_{x=0} \rightarrow \\ -\beta e^{-\beta x}\Big|_{+\epsilon} - \beta e^{\beta x}\Big|_{-\epsilon} &= -2\eta e^{-\beta|x|}\Big|_{x=0} \end{aligned}$$

da cui evidentemente discende $\beta = \eta$. La condizione di raccordo sul salto della derivata permette quindi l'esistenza di un solo stato legato, dato da:

$$\psi(x) = Ae^{-\eta|x|} \quad \text{Stato legato per } E < 0$$

Energia positiva

Per energie positive non esistono stati legati. Infatti in questo caso l'equazione da risolvere è:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \alpha^2\psi(x) = 0 \quad \left(\alpha^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2}\right)$$

e quindi l'equazione algebrica associata risulta:

$$y^2 = -\alpha^2 \rightarrow y = \pm\sqrt{\alpha} = \pm i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \pm i\alpha$$

che ammette per soluzioni degli esponenziali complessi, che su intervalli aperti a infinito non sono sommabili. Riassumendo, per energie positive non esistono stati legati.

4.2.3 Spettro del modello di Kronig e Penney

Si riconsideri ora il modello completo con le buche periodiche e si concentri l'attenzione sulla prima *zona di Brillouin*. Si possono quindi cercare le soluzioni dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo, usando le due condizioni al contorno:

1. $\psi(0) = e^{ikd}\psi(d)$ che viene dal teorema di Bloch;
2. $\frac{d}{dx}\psi(x)\Big|_{x=0} - \frac{d}{dx}\psi(x)\Big|_{x=d} e^{-ikd} = -2\eta\psi(0)$ che viene dall'integrazione nella buca

Come già accennato, si considera l'equazione di Schrödinger al di fuori delle buche perché la larghezza delle buche tende a zero. Inoltre ci si limita qui ad esplicitare il caso $E > 0$, poiché l'altro caso può essere ottenuto da questo semplicemente sostituendo alle funzioni trigonometriche le rispettive funzioni iperboliche.

L'equazione da risolvere è quindi:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) + \alpha^2\psi(x) = 0 \quad \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

di cui l'algebra associata è:

$$y^2 = -\alpha^2 \quad \rightarrow \quad y = \pm i\alpha$$

che ammette soluzioni del tipo $\psi(x) = A'e^{i\alpha x} + B'e^{-i\alpha x}$ o, in forma trigonometrica, $\psi(x) = A \sin(\alpha x) + B \cos(\alpha x)$. Una generica autofunzione è quindi:

$$\psi(x) = A \sin(\alpha x) + B \sin \alpha(d - x)$$

La prima condizione al contorno diviene:

$$\psi(0) = e^{ikd}\psi(d) \quad \rightarrow \quad B \sin \alpha d = e^{-ikd} A \sin \alpha d$$

da cui la forma generica dell'autofunzione soluzione:

$$\psi(x) = B [\sin \alpha(d - x) + e^{ikd} \sin(\alpha x)]$$

Per impostare ora la seconda condizione al contorno conviene prima calcolare la derivata della generica autofunzione:

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = B [-\alpha \cos \alpha(d - x) + e^{ikd} \alpha \cos(\alpha x)]$$

ed imponendo la seconda condizione, che è:

$$\left. \frac{d\psi(x)}{dx} \right|_0 - \left. \frac{d\psi(x)}{dx} \right|_d e^{-ikd} = -2\eta\psi(0)$$

si ricava:

$$B [-\alpha \cos(\alpha d) + e^{ikd} \alpha] - e^{-ikd} B [-\alpha + \alpha e^{ikd} \cos(\alpha d)] = -2\eta B \sin(\alpha d)$$

per semplificare le cose si può ancora una volta porre $B = 1$ rinunciando così a normalizzare la funzione.⁷ Questa condizione può essere espressa in una forma più semplice:

$$\begin{aligned} -\alpha \cos(\alpha d) + \alpha e^{ikd} - e^{-ikd} [-\alpha + \alpha e^{ikd} \cos(\alpha d)] &= -2\eta \sin(\alpha d) \\ -\alpha \cos(\alpha d) + \alpha e^{ikd} + \alpha e^{-ikd} - \alpha e^{-ikd} e^{ikd} \cos(\alpha d) &= -2\eta \sin(\alpha d) \\ -\alpha \cos(\alpha d) + \alpha (e^{ikd} + e^{-ikd}) - \alpha \cos(\alpha d) &= -2\eta \sin(\alpha d) \\ -2\alpha \cos(\alpha d) + \alpha (\cos kd + i \sin kd + \cos kd - i \sin kd) &= -2\eta \sin(\alpha d) \\ -2\alpha \cos(\alpha d) + 2\alpha \cos kd &= -2\eta \sin(\alpha d) \end{aligned}$$

ed eliminando il fattore 2α in comune:

$$\cos kd - \cos \alpha d = -\frac{\eta}{\alpha} \sin(\alpha d) \quad \rightarrow \quad \cos \alpha d - \frac{\eta}{\alpha} \sin(\alpha d) = \cos kd$$

Ricordando ora che $\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, si ottiene in definitiva (*relazione di dispersione per energie positive*):⁸

$$\boxed{\cos \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} d \right) - \frac{\eta \hbar}{\sqrt{2mE}} \sin \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} d \right) = \cos kd}$$

⁷ B ha infatti così il ruolo della costante di normalizzazione.

⁸Si ricordi per inciso che η risulta legato alla forza della buca e vale $\frac{mV_0 l}{\hbar^2}$.

Si può dire quindi che l'imporre la seconda condizione al contorno si traduce in una relazione tra l'energia e il parametro k , nella forma:

$$\mathcal{F}(E) = \cos kd$$

In questa funzione è contenuta la struttura a bande.

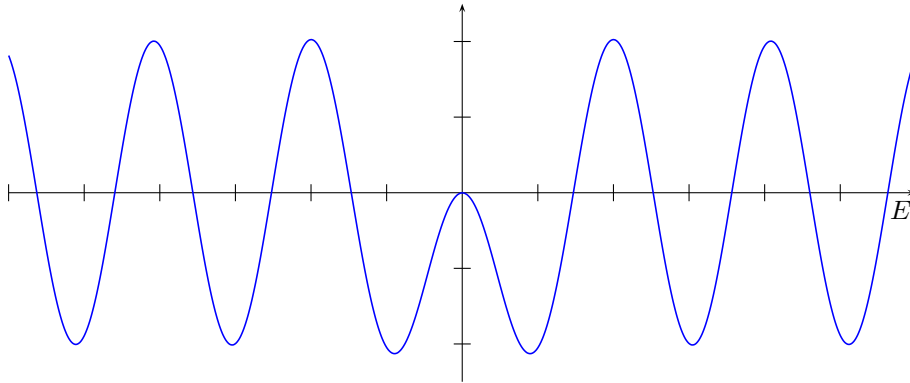
Questo è il caso in cui $E > 0$. Nel caso invece di $E < 0$, la relazione tra E e k cui conduce la seconda condizione al contorno è (basta passare alle funzioni iperboliche):

$$\cosh \beta d - \frac{\eta}{\beta} \sinh(\beta d) = \cos kd$$

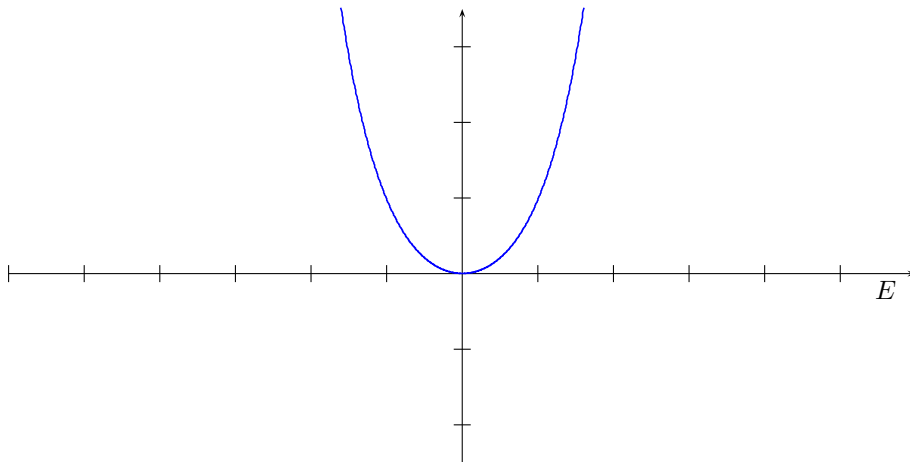
dove, si ricordi, vale $\beta = i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. La relazione di dispersione per energie negative è dunque:

$$\boxed{\cosh \left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} d \right) - \frac{\eta \hbar}{\sqrt{2mE}} \sinh \left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} d \right) = \cos kd}$$

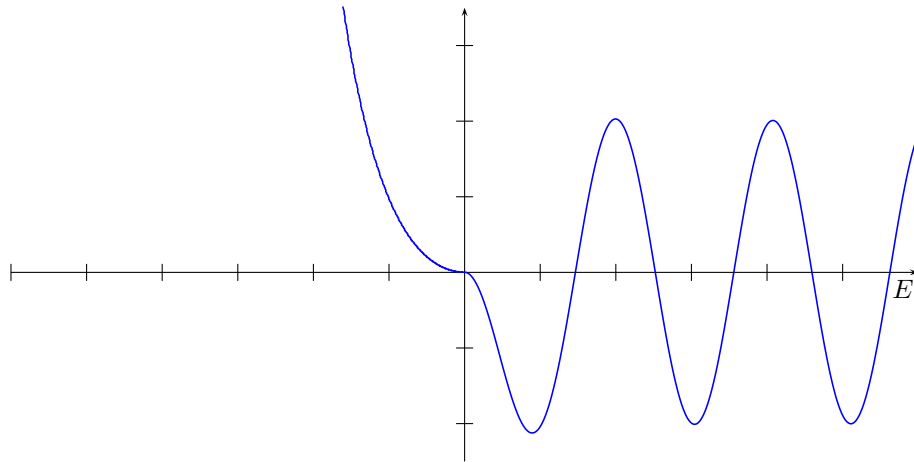
Siccome sono funzioni alquanto complicate, conviene dare dapprima solo una descrizione grafica qualitativa di queste due equazioni. In particolare, ecco un grafico del primo membro della prima equazione in funzione dell'energia.



e del primo membro della seconda equazione:



dunque l'andamento corretto totale è dato dalla parte destra del primo grafico e dalla parte sinistra del secondo:



Poiché le due equazioni consistono nell'eguagliare ad un coseno questi primi membri, si può concludere senz'altro che esistono soluzioni solo quando questi primi membri, nelle loro rispettive zone di competenza, siano compresi tra -1 e 1.

4.2.4 Studio dello spettro (bande e gap)

Nel paragrafo precedente, si sono ottenute finalmente le soluzioni dell'equazione di Schrödinger, cioè le autofunzioni dell'Hamiltoniana per il sistema "particella in potenziale periodico formato da buche a delta".

Questa equazione differenziale del secondo ordine ha due condizioni al contorno. Una ha permesso di determinare una costante arbitraria, mentre l'altra si è tradotta in due relazioni – a seconda che l'energia sia positiva o negativa – tra l'energia e il parametro k . Si noti che questo parametro deriva direttamente dal teorema di Bloch (§4.1) e che si può considerare come il numero d'onda delle autofunzioni del sistema.

Come visto, queste relazioni sono:

$$\begin{cases} \cos(\alpha d) - \frac{\eta}{\alpha} \sin(\alpha d) = \cos kd & E > 0 \\ \cosh(\beta d) - \frac{\eta}{\beta} \sinh(\beta d) = \cos kd & E < 0 \end{cases}$$

dove:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \beta = i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Le autofunzioni che soddisfano queste condizioni sono le uniche che possono essere prese in considerazione, perché derivano dall'imposizione delle opportune condizioni di raccordo. In particolare, preso un certo valore dell'energia, ad esso sarà associato una determinata autofunzione caratterizzata a sua volta da un certo valore del parametro k . Solo se questi due valori di E e k soddisfano l'equazione (la prima o la seconda a seconda del segno di E) la funzione può essere accettata come un'autostato fisicamente permesso.

Queste due equazioni sono trascendenti e quindi di difficile soluzione. Si adatterà dunque un approccio grafico per uno studio qualitativo.

Mettendo in un grafico in funzione dell'energia i due membri di sinistra, e ricordando che il primo grafico va considerato solo per la parte destra ($E > 0$) e il secondo solo per quella sinistra ($E < 0$), si vede che dovendo eguagliare un coseno gli unici valore permessi di k sono quelli per cui i membri di sinistra sono compresi tra -1 e 1.

Si vede che esistono degli intervalli di energia in cui il grafico va fuori dell'intervallo in ordinata $[-1, 1]$,⁹ alternati ad intervalli in cui è compreso. Questo in definitiva significa che ci sono intervalli di energie permesse detti *bande* e intervalli di energie proibite detti *gap*.

⁹Anche se nella figura seguente non è molto evidente, le prime punte della parte destra del grafico sono superiori a 1, quindi generano dei *gap* di energia. Questo risulta più evidente nel grafico riportato più avanti, per $\eta = 2.5$.

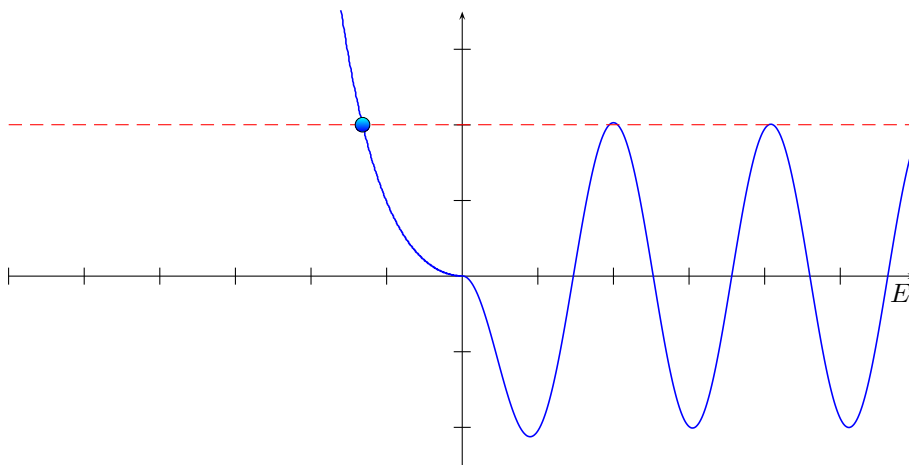
Per energie molto alte la quantità η/α tende a zero, il membro di sinistra tende a ridursi al solo coseno e non ci saranno quindi energie proibite. In realtà questo è un comportamento limite, infatti le gap sono sempre presenti anche ad alte energie, anche se vanno restringendosi sempre più.

Connessione tra le bande e gli stati legati del sistema con potenziale periodico la cui ripetizione dà origine al reticolo.

Si è visto come nel caso di una sola buca a delta esista un solo stato legato. È facile istituire una relazione tra la prima banda e questo stato legato della delta. Questo lo si può vedere facendo tendere d all'infinito.

Per fare questo, si individuano i valori degli estremi della banda, cioè la minima e la massima energia permesse per la prima banda. Risulta più comodo ricavare i valori di α e β che contengono a loro volta l'energia.

Si comincerà con il ricavare l'estremo inferiore β_L della prima banda di energia. Lo si denota con β perché cade nella regione ad energie negative. Osservando il grafico del membro di destra:



il minimo valore permesso per β si ha quando tale membro vale 1. La condizione risulta dunque:

$$\cosh(\beta d) - \frac{\eta}{\beta} \sinh(\beta d) = 1 \rightarrow \cosh(\beta d) - 1 = \frac{\eta}{\beta} \sinh(\beta d) \rightarrow \frac{\beta}{\eta_L} = \frac{\sinh(\beta d)}{\cosh(\beta d) - 1}$$

dalle formule di bisezione delle funzioni iperboliche,¹⁰ si nota che il membro di destra è una cotangente iperbolica. Moltiplicando inoltre numeratore e denominatore del membro di destra per d (in modo da avere la stessa quantità che compare come argomento della cotangente iperbolica) si ottiene infine la seguente equazione trascendente per il limite inferiore:

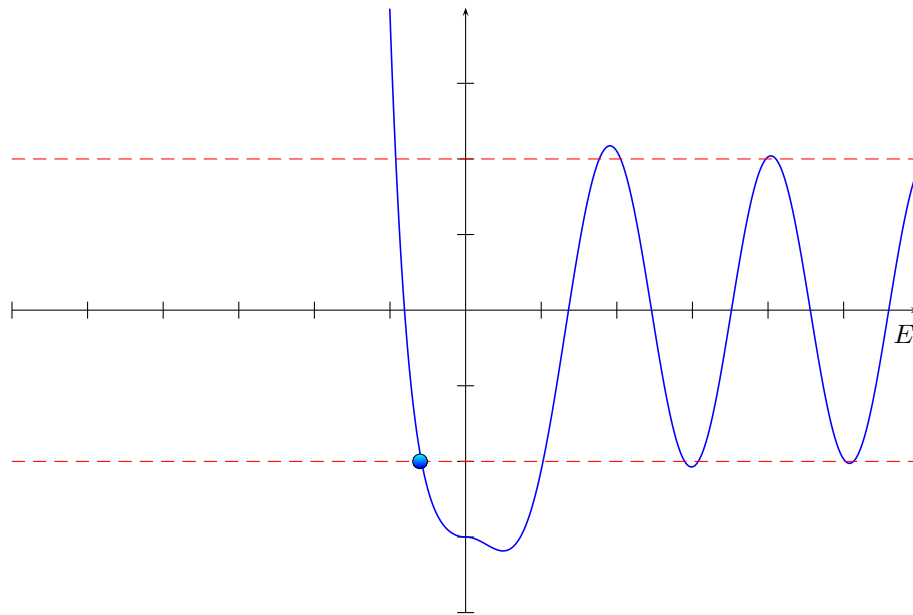
$$\boxed{\coth \frac{1}{2} \beta_L d = \frac{\beta_L d}{\eta d}}$$

Si ricaverà ora l'estremo superiore della prima banda, che sarà denotato α_U o β_U a seconda che ricada nella zona ad energie positive o negative. Occorre infatti rilevare che il valore di η influenza pesantemente la struttura del grafico. I grafici mostrati in precedenza sono in effetti a $\eta = 1$, ecco invece un esempio con $\eta = 2.5$:

¹⁰La formula di bisezione della tangente iperbolica è:

$$\tanh x = \frac{\cosh(2x) - 1}{\sinh(2x)}$$

da cui la cotangente iperbolica ($\coth x = 1/\tanh x$).



e quindi in questo caso (si veda punto blu) il limite superiore della prima banda di energia si trova ad energie negative. Si devono quindi distinguere due casi a seconda che questo limite superiore cada ad energie negative o positive. In ogni caso la condizione da imporre sarà che il primo membro dell'equazione sia uguale a -1.

Ad energie negative, la condizione da imporre è:

$$\cosh(\beta_U d) - \frac{\eta}{\beta_U} \sinh(\beta_U d) = -1 \rightarrow \cosh(\beta_U d) + 1 = \frac{\eta}{\beta_U} \sinh(\beta_U d) \rightarrow \frac{\beta_U}{\eta_L} = \frac{\sinh(\beta_U d)}{\cosh(\beta_U d) + 1}$$

e sempre dalle formule di bisezione per le funzioni iperboliche si ha la seguente equazione trascendente per trovare il limite superiore:

$$\boxed{\tanh \frac{1}{2} \beta_U d = \frac{\beta_U d}{\eta d}}$$

Nel caso invece in cui il limite cada ad energie positive la condizione da imporre è:

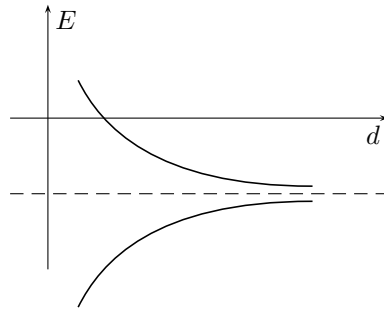
$$\cos(\alpha_U d) - \frac{\eta}{\alpha_U} \sin(\alpha_U d) = -1 \rightarrow \frac{\alpha_U d}{\eta d} = \frac{\sin(\alpha_U d)}{\cos(\alpha_U d) + 1}$$

e quindi in questo caso, ancora utilizzando le formule di bisezione, l'equazione trascendente da risolvere è:

$$\boxed{\tan \frac{1}{2} \alpha_U d = \frac{\alpha_U d}{\eta d}}$$

Da notare che β deve essere negativo perché possa esistere uno stato legato, perché la tangente iperbolica – o la cotangente iperbolica – per $d \rightarrow \infty$ vanno a 1. Quindi significa che per d tendente a infinito risulta $\eta = \beta$. Ma questo restituisce proprio lo stato legato trovato per il potenziale con singola buca a delta.

Ora, per trovare i due valori estremi di questa prima banda di energia si dovrebbero risolvere altrettante equazioni trascendenti. In questo contesto si farà invece affidamento sul risultato di Wannier, che dice che il loro grafico è del tipo:



Questo significa che la banda di energia permessa va restringendosi man mano che il reticolo diventa meno fitto. La cosa importante da sottolineare è che nel limite per $d \rightarrow \infty$ i due estremi della banda tendono a coincidere asintoticamente tra loro e con l'unico stato legato del modello con un'unica buca a delta. Questo fa pensare che anche per le altre bande ci sia questo comportamento, cioè che esista un legame tra bande di energia di un reticolo e stati legati del sistema base che costituisce il reticolo stesso (ad esempio gli atomi). Si ricordi che per le molecole accadeva qualcosa di simile, si veda a questo proposito la discussione sullo stato legante e stato antilegante della molecola di idrogeno in §3.3.

Si è quindi concluso che, nel modello di Kronig e Penney, allo stato legato del sistema a buca singola corrisponde la prima banda del sistema con buche multiple. Si può anzi immaginare la cosa pensando il sistema con singola buca come un sistema con buche periodiche a distanza infinita tra di esse. Tale sistema ha un solo stato legato, che, facendo avvicinare le buche tra loro, diventa una banda che man mano si allarga. Potrebbe allora nascere il dubbio che esista una sola banda di energia permessa nel sistema con potenziale periodico, visto che il sistema con singola buca ha un solo stato legato.

Si vuole invece dimostrare che per il sistema con potenziale periodico ci sono infinite bande, cioè che man mano che si sale in energia esiste sempre un susseguirsi di bande permesse e gap proibite. Quello che succede è che le gap si restringono sempre più.

Volendo, si può dire che nel processo di “avvicinamento delle buche” le prime bande si originano dagli stati legati del sistema singolo, ma ci sono bande che si originano dalla parte di spettro continuo. In altri termini, un potenziale periodico fa sentire i suoi effetti (rendendo proibiti alcuni intervalli di energia) a qualunque zona di energia, anche molto alta.

Dimostrazione

Per dimostrare la presenza delle bande a qualunque energia si ricorre ad un modello perturbativo. Si parta da una particella libera, imponendo però che le sue autofunzioni siano periodiche con lo stesso periodo del potenziale periodico, in modo da soddisfare il teorema di Bloch. Questo sistema si definisce *reticolo vuoto*. A questo sistema si applicherà poi il potenziale periodico come una perturbazione. Un modo comodo di imporre questa condizione di periodicità di Bloch sulle autofunzioni è imporre le cosiddette *condizioni al contorno di Bohr–von Kármán*, che consistono nel dire che la catena periodica di atomi è chiusa ad anello.¹¹ Questa condizione impone automaticamente i valori di k .

A proposito dei valori di k , si noti che quando si è studiata la relazione tra l'energia e k , si era discusso solo della monotonia e quasi linearità di questa relazione, ma non si è indagato sui possibili valori di k . D'altra parte k ha il ruolo di un numero quantico e quindi, almeno per gli stati legati, discreti, è plausibile che assuma solo alcuni valori discreti. Il punto è che non ci si può pronunciare sui valori possibili di k fino a quando non si introducono delle condizioni al contorno, come appunto quelle di Bohr–von Kármán.

Posto che la catena sia formata da N atomi, con passo a , queste condizioni al contorno consistono nell'imporre che il valore della funzione d'onda del sistema assuma lo stesso valore nella posizione Na e nell'origine:

$$\psi(Na) = \psi(0)$$

¹¹Ovvero, che la funzione d'onda (e gli spostamenti del reticolo) del primo atomo della catena sono coincidenti con quelli dell'ultimo.

Il teorema di Bloch prevede che $\psi(Na) = e^{ikNa}\psi(0)$ e mettendo insieme le due relazioni si ha che:

$$e^{ikNa}\psi(0) = \psi(0) \quad \Rightarrow \quad e^{ikNa} = 1$$

La condizione sull'esponenziale, una volta scritta in termini di funzioni trigonometriche fornisce la relazione:

$$\cos(kNa) + i \sin(kNa) = 1$$

ovvero:

$$k = \frac{2\pi q}{Na} \quad 0 \leq q \leq N - 1$$

Questo significa appunto che *il numero di valori possibili per k è pari al numero di atomi nel reticolo*. Se si considera la zona di Brillouin da $-\pi/a$ a π/a , allora q è un intero che va da $-N/2$ a $N/2$, estremi compresi o esclusi a seconda se N sia pari o dispari. Infatti se q deve essere intero e N è dispari, q non può allora uguagliare $N/2$. Nell'ipotesi che il cristallo sia finito, lavorando cioè con un numero finito di atomi, si può normalizzare a 1 su tutto il cristallo.¹²

Si supponga di avere la seguente funzione di Bloch:

$$b(x; k) = e^{ikx} u_k(x)$$

e si supponga di aver normalizzato la $u_k(x)$ su un passo reticolare:

$$\int_0^a u_k^2(x) dx = 1$$

In tal caso la funzione completa risulta normalizzata se si moltiplica per la costante di normalizzazione $1/\sqrt{Na}$. Infatti:

$$\|e^{ikx} u_k(x)\|^2 = \int_0^{Na} (e^{ikx} u_k(x))^* e^{ikx} u_k(x) dx = \int_0^{Na} e^{-ikx} e^{-ikx} u_k^2(x) dx = \int_0^{Na} u_k^2(x) dx = Na$$

La funzione normalizzata è quindi:

$$b(x; k) = \frac{1}{\sqrt{Na}} e^{ikx} u_k(x)$$

Le autofunzioni del reticolo vuoto sono pertanto le onde piane cui però si deve imporre la proprietà di periodicità. Le onde piane "pure" sono le funzioni d'onda:

$$\psi_k(x) = b(x; k) = e^{ikx}$$

con $k \in \mathbb{R}$. Bisogna imporre su queste la condizione su k che provengono dalle condizioni al contorno di Bohr-von Kármán, ovvero:

$$k = q \frac{2\pi}{Na} \quad q \in \mathbb{N}_0$$

Inoltre è comodo lavorare con k appartenente solo alla prima zona di Brillouin: si impone quindi che q sia compreso tra $-N/2$ e $N/2$ e si somma a k un numero intero di volte la costante $2\pi/a$, ottenendo quindi la seguente forma per le autofunzioni del reticolo vuoto:

$$\psi_k(x) = e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})x}$$

Si consideri la relazione di dispersione del sistema: trattandosi di una particella libera, la relazione di dispersione è parabolica. Si suddivida l'asse dei k in intervalli di π/a e si spostino le parti di parabola fuori della prima zona di Brillouin di $n\frac{2\pi}{a}$, in modo da far rientrare tutto nella prima zona di Brillouin (si veda figura a pag. 202).

Trovata l'autobase del sistema imperturbato, si può quindi introdurre la perturbazione periodica:

$$V(x) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} V_s e^{is\frac{2\pi}{a}x}$$

¹²Avendo a che fare con un cristallo infinito si deve normalizzare invece su tutto l'asse reale, e quindi bisogna normalizzare a delta perché si tratta di stati del continuo.

4.3 Vibrazioni elastiche dei reticoli

In questa trattazione si introdurranno dapprima i modi normali in un contesto classico. In seguito, attraverso la quantizzazione dei modi normali, si introdurrà il concetto di *fononi*, eccitazioni collettive dei solidi in termini dei quali si può calcolare il calore specifico degli isolanti (oggetto del paragrafo §5.3).

In prima istanza, si può utilizzare per i solidi lo stesso approccio usato per le molecole. Si supponga dunque di aver trovato le energie elettroniche nell'approssimazione a nuclei fissi: si può allora applicare il metodo di approssimazione di Born–Oppenheimer, cioè considerare quest'energia degli elettroni come il campo medio in cui si muovono i nuclei.

Il potenziale periodico di cui si è discusso nel modello di Kronig e Penney (§4.2) è una possibile schematizzazione di questo potenziale medio che include gli effetti degli altri elettroni e l'effetto dei nuclei. Si può quindi utilizzare questa approssimazione per studiare lo spettro di energia totale degli elettroni come funzione delle posizioni di equilibrio dei nuclei. Successivamente, si può sviluppare in serie di potenze attorno alle posizioni di equilibrio dei nuclei, ottenendo dei termini quadratici.

Le vibrazioni dei reticoli cristallini possono quindi essere trattate in approssimazione armonica, cioè supponendo che l'energia elettronica, corrispondente in questo modello all'energia potenziale che descrive il moto dei nuclei, sia sviluppabile al secondo ordine e che si possa quindi descrivere come un'interazione di tipo elastico. Si studiano quindi i moti degli ioni (o nuclei) del solido come piccole oscillazioni attorno alle posizioni di equilibrio (*siti del reticolo*).

4.3.1 Modello Classico

Si consideri dunque per semplicità il caso unidimensionale e si prenda il modello in cui un singolo elettrone si muove nel potenziale generato dai nuclei fissi e dagli altri elettroni. Questo potenziale sarà approssimato con un potenziale armonico, questo corrisponde a prendere una Lagrangiana o una Hamiltoniana che descrivano le forze elastiche di oscillatore armonico.

Il modello per descrivere le vibrazioni di una catena infinita di atomi è quello della seguente lagrangiana:

$$L = \frac{M}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \dot{u}_s^2 - \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{+\infty} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p (u_{s+p} - u_s)^2$$

Si potrebbe certamente considerare una catena finita con N siti e, utilizzando delle condizioni al contorno periodiche, imporre che l'atomo in prima posizione abbia lo stesso spostamento dell'atomo nella posizione N (le già viste condizioni al contorno di Born–Von Kármán), ma questo è un dettaglio.

Le u_s rappresentano gli spostamenti dalla posizione di equilibrio degli atomi della catena. Il primo termine è l'energia cinetica associata a questi spostamenti, il secondo termine descrive invece le interazioni elastiche tra un atomo in un sito e un atomo che si trova in un altro sito. Notare che ci possono essere dei termini di accoppiamento delle forze elastiche fra un atomo di un sito e un atomo di un qualsiasi altro sito.

Nel seguito si farà l'approssimazione semplificatrice di ammettere che le uniche forze elastiche esercitate riguardino i primi vicini, mentre in linea di principio possono riguardare qualsiasi atomo della catena. Il secondo termine, dunque, rappresenta l'interazione elastica tra gli atomi del sito s e del sito $s + p$ e con costante elastica c_p , dipendente solo da p , ovvero dal numero di siti tra i due atomi in questione.

Questa Lagrangiana è quindi invariante per traslazione: se il sistema compie una traslazione pari a un multiplo del passo del reticolo, questa resta evidentemente immutata.

Prima di procedere ulteriormente si noti che i coefficienti c_p soddisfano le condizioni:

$$\begin{aligned} c_{-p} &= c_p && \text{terzo principio della dinamica} \\ c_0 &= 0 && \text{non interazione con sé stesso} \end{aligned}$$

A partire da questa lagrangiana, si ricavano le equazioni del moto:¹³

$$\left\{ \begin{array}{l} M \frac{d^2 u_0}{dt^2} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p (u_p - u_0) \\ \vdots \\ M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p (u_{s+p} - u_s) \\ \vdots \end{array} \right.$$

Si tratta di un sistema di infinite equazioni accoppiate, una per ogni sito del reticolo individuato dall'indice s . Le equazioni sono accoppiate perché, naturalmente, nel potenziale compaiono oltre a u_s anche tutte le altre u_{s+p} . Si tratta quindi di tante equazioni che accoppiano lo spostamento u_s dell'atomo nel sito s con gli spostamenti degli altri atomi della catena (u_{s+p}).

Si vogliono quindi ricavare quelle soluzioni che descrivono moti di oscillazione con una determinata frequenza (i *modi normali*), si suppone quindi che le soluzioni abbiano questa forma armonica:

$$u_s = a_s e^{-i\omega t}$$

Questa condizione trasforma le equazioni differenziali in equazioni armoniche.

Si noti che il moto di un atomo, pur supponendo che si tratti sempre di moto armonico, può avere ampiezza (e in principio, frequenza) diversa da quella di tutti gli altri. Per questo compare un pedice all'ampiezza a_s : è come dire che l'ampiezza dipende dalla posizione, anche se questa variabile è discreta essendo in pratica la posizione lungo la catena.

In questo senso, si può fare l'ipotesi che valga il teorema di Bloch per le ampiezze a_s , ovvero che spostandosi di un certo numero di siti¹⁴ l'ampiezza dell'oscillazione cambi solo per un fattore esponenziale immaginario, dipendente da un certo parametro k e dallo spostamento $s \cdot a$:

$$a_s = a_0 e^{iksa}$$

Imporre questa condizione permette di risolvere in maniera immediata il sistema di equazioni accoppiate. Questa ipotesi fa infatti scomparire la dipendenza da s e quindi le equazioni di Newton diventano la stessa per ogni atomo del reticolo. Infatti sostituendo si ha:

$$\begin{aligned} M \frac{d^2}{dt^2} (a_0 e^{iksa} e^{i\omega t}) &= \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p (a_0 e^{ik(s+p)a} e^{i\omega t} - a_0 e^{iksa} e^{i\omega t}) \\ -\omega^2 M a_0 e^{iksa} e^{i\omega t} &= \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p (a_0 e^{iksa} e^{ikpa} e^{i\omega t} - a_0 e^{iksa} e^{i\omega t}) \\ -\omega^2 M a_0 e^{iksa} e^{i\omega t} &= a_0 e^{iksa} e^{i\omega t} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p (e^{ikpa} - 1) \end{aligned}$$

e evidentemente scompare la dipendenza da s .

Si è dunque dimostrato che una legge del moto che soddisfi contemporaneamente l'ipotesi di oscillazione armonica e il teorema di Bloch riguardo alle ampiezze, soddisfa anche le equazioni di Newton. Trattandosi inoltre di equazioni differenziali, il teorema di esistenza e unicità garantisce che la soluzione sia unica e che quindi questa soluzione in particolare rappresenti effettivamente i moti degli atomi.

Come si può vedere, le equazioni di Newton assumono la forma di relazioni tra k e ω . Dividendo per M e cambiando di segno si ottiene:

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} c_p (e^{ikpa} - 1)$$

¹³Tramite applicazione dell'equazione di Eulero-Lagrange, naturalmente.

¹⁴Ovvero di un tratto $s \cdot a$, con s un intero e a passo del reticolo.

È da notare che l'ipotesi di validità del teorema di Bloch per le ampiezze è fondamentale, in quanto è questa che fa sì che le equazioni di Newton si disaccoppino, in altri termini *l'ipotesi di validità del teorema di Bloch permette di diagonalizzare la matrice dei coefficienti*.

4.3.2 Calcolo della relazione di dispersione

Il fatto che gli spostamenti siano delle oscillazioni armoniche da una parte e che valga il teorema di Bloch per le ampiezze dall'altra, comporta che la forma degli spostamenti u_s sia:

$$u_s(t) = a_0 e^{iks_a} e^{-i\omega t} = a_0 e^{i(ks_a - \omega t)}$$

Questo fa pensare che le vibrazioni degli atomi del reticolo possono essere viste complessivamente come un'onda elastica che si propaga nel reticolo stesso con numero d'onda k e pulsazione ω .

Nella teoria ondulatoria si studia la relazione di dispersione, che è proprio la relazione $\omega(k)$ tra la frequenza e il numero d'onda. In particolare la derivata della relazione di dispersione fornisce la velocità di propagazione (velocità di gruppo) dell'onda:¹⁵

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}$$

In meccanica quantistica, a causa delle analogie con la teoria ondulatoria, la relazione di dispersione è la relazione tra il numero d'onda e il corrispondente autovalore dell'energia di una certa autofunzione d'onda dell'Hamiltoniana. Sebbene si stia utilizzando un formalismo classico, è possibile fare un paragone con il caso quantistico. Siccome la frequenza ω è legata all'energia del sistema, una relazione tra ω e k è in effetti analoga alla relazione tra E e k quantistica. Si tratta appunto di una *relazione di dispersione*.

Si procederà quindi ora alla ricerca di questa relazione.

Per semplificare, la somma si può spezzare in tre parti:

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \left[\sum_{p<0} c_p (1 - e^{ikpa}) + c_0 (1 - e^{ik0a}) + \sum_{p>0} c_p (1 - e^{ikpa}) \right]$$

utilizzando ora il fatto che $c_0 = 0$ ⁽¹⁶⁾ e che $c_{-p} = c_p$:

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{1}{M} \left[\sum_{p>0} c_p (1 - e^{-ikpa}) + \sum_{p>0} c_p (1 - e^{ikpa}) \right] = \\ &= \frac{1}{M} \left[\sum_{p>0} (c_p - c_p e^{-ikpa}) + \sum_{p>0} (c_p - c_p e^{ikpa}) \right] = \\ &= \frac{1}{M} \sum_{p>0} (2c_p - c_p e^{-ikpa} - c_p e^{ikpa}) = \\ &= \frac{1}{M} \sum_{p>0} c_p (2 - e^{-ikpa} - e^{ikpa}) = \\ &= \frac{1}{M} \sum_{p>0} c_p (2 - 2 \cos(kpa)) = \\ &= \frac{2}{M} \sum_{p>0} c_p (1 - \cos(kpa)) \end{aligned}$$

Si impone ora l'ipotesi che k si trovi solo nella prima zona di Brillouin, ovvero che $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$. Questo è ragionevole, infatti due valori di k che differiscono di $2\pi/a$ forniscono la stessa frequenza.

Si è dunque ricavata la banda per le frequenze di vibrazione del reticolo, analoga alla banda di energie per degli stati elettronici. Notare che qui esiste una sola banda: se k varia tra $-\pi/a$ e π/a si

¹⁵Questa affermazione si dimostra tramite metodo della fase stazionaria.

¹⁶In ogni caso il termine corrispondente è zero, perché il termine fra parentesi fornisce $(1 - 1) = 0$.

ottiene un'unica funzione periodica di periodo appunto $2\pi/a$, a differenza di quello che accade agli stati elettronici, dove il numero delle bande è infinitamente grande.¹⁷

Per semplificare i calcoli per ottenere la relazione $\omega(k)$ cercata, un'approssimazione abituale consiste nel supporre che ci sia interazione solo tra i primi vicini, che è un'approssimazione dello stesso tipo adoperato per le molecole.

Quindi:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} c_1 (1 - \cos(ka))$$

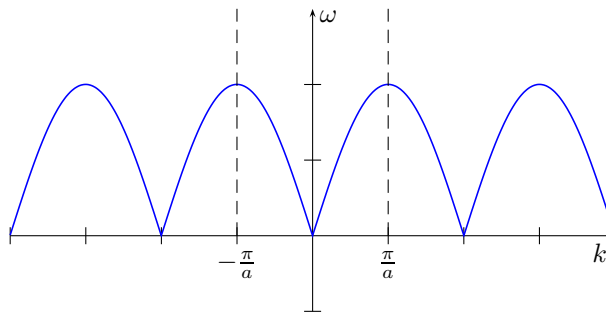
e dalle formule di bisezione:¹⁸

$$\omega^2 = \frac{2}{M} c_1 2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) = \frac{4c_1}{M} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

ed estraendo la radice quadrata, si trova la forma definitiva per la relazione di dispersione:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c_1}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

il modulo deriva dal fatto che le frequenze sono per definizione positive. Il grafico di questa funzione ha l'andamento mostrato in figura.



Come è noto, la velocità di un'onda è data dalla sua velocità di gruppo. Si calcolerà quindi questa velocità ai bordi ed al centro della zona di Brillouin.

Caso $k \rightarrow \pm \frac{\pi}{a}$

Per questi valori di k la relazione di dispersione $\omega(k)$ ha un massimo e quindi risulta evidentemente:

$$\left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=\pm \frac{\pi}{a}} = 2 \frac{c_1}{M} \left| \cos\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \Big|_{k=\pm \frac{\pi}{a}} = 0$$

se si interpreta quindi la forma della $u_s(t) = a_0 e^{i(ksa - \omega t)}$ come un'onda elastica propagantesi nel solido, questa relazione dice che la velocità di gruppo di quest'onda è zero: dunque *per* $k = \pm \frac{\pi}{a}$ l'onda è un'onda stazionaria.

Teoria di Bragg

Alla stessa conclusione si può arrivare anche col seguente ragionamento. Si ammetta che vaga la condizione di Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

¹⁷La banda è unica perché c'è solo un intervallo di valori di ω . Infatti, anche se si considerassero altri valori di k al di fuori dell'intervallo $]-\pi/a, \pi/a[$, il coseno ripeterebbe gli stessi valori, ripetendo quindi i valori di ω . La differenza con lo spettro degli elettroni è il fatto che la funzione $\omega(k)$ in questo caso non è monotona, ma limitata per via del coseno.

¹⁸In particolare:

$$\sin x = \sqrt{\frac{1 - \cos 2x}{2}}$$

Si immagini di avere una oscillazione in tanti piani perpendicolari alla direzione di propagazione. In altri termini le masse che oscillano sono considerate come dei “piani di atomi” che oscillano. In un reticolo tridimensionale, le onde del tipo considerato qui sono tali che gli atomi di un piano si muovono in fase fra loro. Queste onde possono essere longitudinali o trasversali a seconda che gli spostamenti avvengono nella direzione di propagazione o in direzione perpendicolare a questa.

Nella condizione di Bragg, d è la distanza tra due atomi che in questo caso è a , mentre θ vale $\pi/2$. La condizione di Bragg diventa allora:

$$2a = \frac{2n\pi}{k}$$

che per $n = 1$ fornisce proprio $k = 2\pi/a$.

Dunque la prima riflessione di Bragg avviene esattamente al bordo zona, in questo punto si hanno cioè i valori del vettore d'onda per i quali avviene la prima riflessione di Bragg. Questa riflessione che avviene al bordo della zona di Brillouin è come se impedisse la propagazione ulteriore delle onde, dando origine ad un'onda stazionaria all'interno della zona.

Questo è vero in generale e dunque lo si vedrà anche per gli elettroni. Infatti, anche alle autofunzioni di Bloch per gli elettroni può essere attribuita una velocità (di propagazione) e ai bordi della zona di Brillouin, cioè agli estremi di banda, si ottiene $\frac{dE}{dk} = 0$ e quindi in corrispondenza di questi estremi la velocità di gruppo degli elettroni è zero.

Le funzioni di spostamento $u_s(t) = a_0 e^{i(ksa - \omega t)}$ negli estremi di banda sono:

$$u_s(t) = a_0 e^{i(ks\pi - \omega t)} = a_0 e^{iks\pi} e^{-i\omega t}$$

ma $e^{iks\pi}$ vale ± 1 a seconda che s sia pari o dispari rispettivamente. Dunque, *ogni atomo oscilla con la stessa pulsazione, ma in opposizione di fase rispetto ai suoi vicini*: e questo descrive proprio un'onda stazionaria.

Caso $k \rightarrow 0$

Valori molto piccoli di k corrispondono a valori molto grandi della lunghezza d'onda. In particolare, la lunghezza d'onda è molto più grande del passo del reticolo e le oscillazioni si propagano come un'onda in un mezzo continuo. Formalmente, per valori piccoli di k vale $\sin x \simeq x$ e si può confondere il seno con l'angolo. La relazione $\omega(k)$ diventa allora lineare, proprio come per le onde in un continuo:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c_1}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \simeq \sqrt{\frac{c_1}{M}} |ka|$$

e dunque la velocità di propagazione vale:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \sqrt{\frac{c_1}{M}} a$$

A questa conclusione si giunge anche considerando l'equazione (di Newton) cui soddisfano le funzioni degli spostamenti nell'ipotesi di interazione con i primi vicini:

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c_1 (u_{s+1} - u_s + u_{s-1} - u_s)$$

si noti come nel termine di destra compaiano solo le distanze tra i primi vicini e la costante elastica è la stessa.

Il termine di destra si può riscrivere moltiplicando e dividendo per a^2 :

$$\frac{d^2 u_s}{dt^2} = \frac{c_1}{M} a^2 \left[\frac{1}{a} \left(\frac{u_{s+1} - u_s}{a} + \frac{u_{s-1} - u_s}{a} \right) \right] = \frac{c_1}{M} a^2 \left[\frac{1}{a} \left(\frac{u_{s+1} - u_s}{a} - \frac{u_s - u_{s-1}}{a} \right) \right]$$

Ora, mandando a a zero, ovvero nel limite della lunghezza d'onda infinitamente grande, a destra compare un rapporto incrementale del rapporto incrementale di una $u(x)$, ovvero una derivata seconda in x :

$$\frac{d^2 u_s}{dt^2} = \frac{c_1}{M} a^2 \frac{d^2 u_s}{dx^2}$$

che è l'equazione delle onde in un continuo (equazione della corda), con velocità di propagazione data da:

$$v = \sqrt{\frac{c_1}{M}} a$$

Dunque in un certo senso, per $k \rightarrow 0$ l'ipotesi di discretizzazione scompare e si ritrova un sistema continuo.

Conclusioni

Si è studiato il moto degli ioni di un reticolo cristallino.

Innanzitutto si è fatta l'ipotesi che ogni ione risenta di un potenziale, dovuto agli elettroni di valenza e agli altri ioni, che si può sviluppare in serie attorno alle posizioni di equilibrio degli ioni, ovvero intorno ai siti del reticolo. Si è quindi arrestato lo sviluppo al secondo ordine, ottenendo un potenziale quadratico rispetto all'elongazione: in sostanza, questo significa approssimare la forza di cui risente ogni ione con una forza elastica. Sono state quindi scritte le equazioni di Newton del sistema completo, descrivendo le forze elastiche che intercorrono tra gli ioni. Si sono scritte le soluzioni di queste equazioni in forma di moti armonici.

Il passo rilevante è stato l'uso del teorema di Bloch sull'ampiezza a_s di questi moti armonici. Questo porta infatti a disaccoppiare le equazioni di Newton e a trovare la relazione di dispersione. L'ipotesi di interazione solo con i primi vicini semplifica già i calcoli: in questo caso infatti la matrice dei coefficienti del sistema di equazioni accoppiate di Newton diventa diagonale a banda, in quanto gli elementi non nulli sono solo quelli sulla diagonale principale e sulle due diagonali subito sopra e subito sotto la diagonale principale.¹⁹ L'utilizzo del teorema di Bloch invece permette di diagonalizzare perfettamente la matrice.

A differenza dello spettro degli elettroni, si è trovata una sola banda per le frequenze. Questo fatto è coerente con quello che si vedrà studiando i modi normali e in particolare col fatto che il numero di modi normali, cioè di frequenze permesse, è finito e pari al numero degli atomi nel reticolo. Quindi deve essere finito il numero delle possibili frequenze di vibrazione.

In realtà anche nel caso in studio i valori di k permessi sono pari al numero di atomi nel reticolo, come si vede una volta imposte le condizioni al contorno. Se per esempio si impongono condizioni al contorno periodiche (lo spostamento dell'atomo N -esimo uguale allo spostamento dell'atomo in zero) si trova che sono permessi solo alcuni valori di k , e quindi di ω , all'interno della banda. Infatti con queste condizioni al contorno il teorema di Bloch implica che:

$$u_N = u_0 \rightarrow a_0 e^{i(kNa - \omega t)} = u_0 \rightarrow a_0 e^{i(k0a - \omega t)} \rightarrow e^{ikNa} = e^{ik0a} = 1$$

da cui:

$$kNa = 2n\pi \rightarrow k = \frac{2n\pi}{Na}$$

e questo implica che i valori possibili di k sono N , se si ricorda che k varia da $-\pi/a$ a π/a .

4.3.3 Modi Normali

Si riaffronta ora lo studio delle vibrazioni in un reticolo in un modo più rigoroso (e, almeno in un secondo momento, quantistico) in modo da determinare i modi normali.

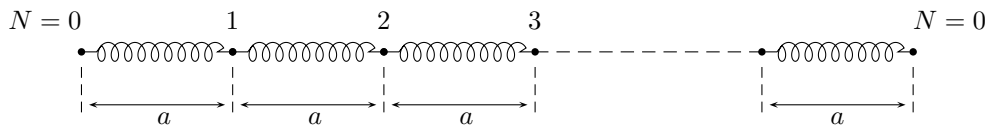
In particolare si studierà, ancora con un formalismo classico Newtoniano, un reticolo unidimensionale, quindi una catena di atomi, supponendo che le interazioni tra loro siano di tipo elastico. Le condizioni al contorno imposte saranno ancora quelle periodiche, e quindi il moto dell'ultimo atomo coinciderà con quello del primo, in altri termini la catena è ancora un anello.

Si ricaverà quindi una trasformazione per le posizioni degli atomi del reticolo, espressa attraverso esponenziali del tipo e^{ik} . Con queste trasformazioni, e con opportune condizioni al contorno, le equazioni del moto (equazioni di Newton) si riducono ad equazioni di oscillatore armonico. Si definiscono quindi delle coordinate normali che come si vedrà rappresentano proprio i modi normali di oscillazione del reticolo.²⁰

¹⁹Ovvero una matrice *tridiagonale*.

²⁰La quantizzazione delle vibrazioni reticolari sarà utilizzata in seguito per dare conto del comportamento del calore specifico degli isolanti.

Sia una catena lineare:



Si utilizzeranno condizioni al contorno periodiche, che si esprimono dicendo che lo spostamento del primo atomo è uguale a quello dell'ultimo, formalmente:²¹

$$u_0 = u_N$$

Si impone poi che per le funzioni u_s valga il teorema di Bloch per gli spostamenti lungo il reticolo:

$$u_s = u_0 e^{iks a}$$

La condizione di periodicità implica che:

$$u_N = e^{ikNa} a_0 = u_0$$

e queste condizioni determinano il valore di k :

$$e^{ikNa} a_0 = u_0 \Rightarrow e^{ikNa} = 1 \Rightarrow kNa = 2p\pi \Rightarrow k_p = \frac{2p\pi}{Na}$$

con $0 \leq p \leq N - 1$ intero. Alternativamente, si può scegliere p intero e compreso tra $-N/2$ e $N/2$, l'estremo incluso se p è pari. Questa seconda scelta è più comoda perché rende il problema simmetrico rispetto a k . Nei calcoli seguenti si userà però la prima convenzione, che ha come vantaggio il fatto che i domini di variabilità dei due indici n e p sono uguali.²²

Il fattore di Bloch dell' n -simo atomo della catena è e^{ikna} , e considerando che le condizioni al contorno impongono che k assuma solo determinati valori si ha:

$$e^{ikna} = e^{ina \frac{2p\pi}{Na}} = e^{i2\pi \frac{np}{N}}$$

dove gli indici n e p scorrono entrambi da 0 a $N - 1$. Si ricordi che n è l'indice associato alle posizioni degli atomi nella catena e p è l'indice associato ai valori permessi del numero d'onda k . È possibile dunque costruire una matrice $N \times N$ con i fattori di Bloch appena visti.

In queste considerazioni preliminari è stato citato il teorema di Bloch solo come richiamo per mettere in evidenza i legami con esso, tuttavia nell'approccio che si sta per sviluppare non si fa ricorso ad esso. Come si vedrà, questo nuovo approccio consiste nella ricerca delle trasformazioni a coordinate normali.

È tuttavia possibile mostrare la piena coerenza con quanto fatto nell'approccio precedente, che utilizzava appunto il teorema di Bloch. In particolare, si mostrerà come le soluzioni del moto ottenute con questo secondo approccio soddisfino il teorema di Bloch.

L'approccio più formale alla teoria delle vibrazioni dei reticoli cristallini seguito qui consiste nel cercare la trasformazione che permette di passare dalle coordinate u_n alle *coordinate normali* del sistema, cioè le coordinate in cui le equazioni del moto del sistema si disaccoppiano (metodo di separazione delle variabili).

Proposizione sulla trasformazione a coordinate normali:

La trasformazione a coordinate normali è rappresentata da una matrice i cui elementi sono:

$$\left(e^{i2\pi \frac{np}{N}} \right)_{np}$$

²¹È una periodicità di periodo N rispetto alla variabile discreta di spostamento lungo il reticolo.

²²D'altra parte, per passare da una scelta all'altra basta sommare $N/2$.

Si scriva la trasformazione:

$$x_p = \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n$$

è possibile rendere la trasformazione unitaria aggiungendo un opportuno fattore di normalizzazione:

$$x_p = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n \quad \text{trasformazione a coordinate normali}$$

Si vuole dimostrare che in queste coordinate le equazioni del moto si disaccoppiano e si trasformano in N equazioni di oscillatore armonico.

Le equazioni del sistema sono le seguenti:

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \sum_{d=0}^{+\infty} c_d (u_{n+d} - u_n)$$

introducendo l'ipotesi di interazione con i soli vicini, queste equazioni si semplificano notevolmente:

$$M \ddot{u}_s = c_1 (u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1})$$

e applicando la trasformazione a coordinate normali a queste equazioni di Newton si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{M}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} \ddot{u}_n &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} e^{i2\pi \frac{np}{N}} (u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}) \rightarrow \\ M \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(\sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_{n+1} - 2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n + \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_{n-1} \right) \end{aligned}$$

Gli esponenziali possono essere riarrangiati per semplificare le formule:

$$\begin{aligned} M \ddot{x}_p &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(\sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} e^{-2\pi i \frac{p}{N}} e^{-2\pi i \frac{np}{N}} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_{n+1} - 2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} e^{-2\pi i \frac{p}{N}} e^{-2\pi i \frac{np}{N}} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_{n-1} \right) \rightarrow \\ M \ddot{x}_p &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(e^{-2\pi i \frac{p}{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{(n+1)p}{N}} u_{n+1} - 2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n + e^{i2\pi \frac{p}{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{(n-1)p}{N}} u_{n-1} \right) \rightarrow \\ M \ddot{x}_p &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(e^{-2\pi i \frac{p}{N}} \sum_{n=0}^N e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n - 2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n + e^{i2\pi \frac{p}{N}} \sum_{n=0}^{N-2} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n \right) \end{aligned}$$

Ora si vede che nelle sommatorie del primo e del terzo termine al secondo membro, il termine per $n = N$ è uguale al termine per $n = 0$ e il termine per $n = -1$ è uguale al termine per $n = N - 1$, cioè:

$$e^{i2\pi \frac{Np}{N}} u_N = e^{i2\pi \frac{0 \cdot p}{N}} u_0$$

e

$$e^{i2\pi \frac{-1 \cdot p}{N}} u_{-1} = e^{i2\pi \frac{(N-1)p}{N}} u_{N-1}$$

Infatti per le condizioni al contorno periodiche $u_N = u_0$ e $u_{N-1} = u_{-1}$, mentre per gli esponenziali, ricordando che p è un intero:

$$e^{i2\pi 0 \cdot p} = e^0 = 1 = e^{i2\pi p}$$

in definitiva:

$$\begin{aligned}
 M\ddot{x}_p &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(e^{-2\pi i \frac{p}{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n - 2 \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n + e^{i2\pi \frac{p}{N}} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n \right) \rightarrow \\
 M\ddot{x}_p &= \frac{c_1}{\sqrt{N}} \left(e^{-2\pi i \frac{p}{N}} - 2 + e^{i2\pi \frac{p}{N}} \right) x_p \rightarrow \\
 M\ddot{x}_p &= \frac{2c_1}{\sqrt{N}} \left[\cos \left(\frac{2\pi p}{N} \right) - 1 \right] x_p \rightarrow \\
 \ddot{x}_p &= \frac{2c_1}{M\sqrt{N}} \left[\cos \left(\frac{2\pi p}{N} \right) - 1 \right] x_p
 \end{aligned}$$

definendo ora, coerentemente con le considerazioni iniziali, la quantità:

$$k_p \equiv 2\pi \frac{p}{aN}$$

l'equazione di sopra prende la forma:

$$\ddot{x}_p = \frac{2c_1}{M\sqrt{N}} (\cos k_p a - 1) x_p = \frac{2c_1}{M\sqrt{N}} \left(2 \sin^2 \frac{k_p a}{2} \right) x_p = \frac{4c_1}{M\sqrt{N}} \sin^2 \frac{k_p a}{2} x_p$$

che è proprio l'equazione di un oscillatore armonico $\ddot{x}_p = \omega_p^2 x_p$, con frequenza data da:

$$\omega_p = 2 \sqrt{\frac{4c_1}{M\sqrt{N}} \left| \sin \left(\frac{k_p a}{2} \right) \right|} = 2 \sqrt{\frac{4c_1}{M\sqrt{N}} \left| \sin \left(\frac{\pi p}{N} \right) \right|}$$

che è la stessa relazione di dispersione ottenuta in precedenza seguendo un approccio più fisico.

A causa della funzione seno, che è limitata, esiste quindi un solo intervallo finito di frequenze. All'interno di questa banda esiste un numero di frequenze possibili pari al numero di atomi N e individuate dall'indice p .

Queste frequenze sono i cosiddetti *modi normali di oscillazione* e le frequenze di oscillazione sono le stesse ottenute in precedenza con l'altro approccio, che partiva dal teorema di Bloch.

Una proprietà notevole della trasformazione a coordinate normali trovate è che per essa è facile definire la trasformazione inversa.

Proposizione

La trasformazione inversa è data dalla matrice i cui elementi sono:

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=0}^{N-1} e^{-i2\pi \frac{np}{N}} x_p$$

ovvero i complessi coniugati degli esponenziali degli elementi della matrice della trasformazione a coordinate normali.

Dimostrazione

La dimostrazione si effettua mostrando che il prodotto riga per colonna delle due matrici che rappresentano le due trasformazioni restituisce la matrice identica.

$$\frac{1}{N} \sum_{p=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{mp}{N}} e^{-i2\pi \frac{np}{N}} = \frac{1}{N} \sum_{p=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{(m-n)p}{N}}$$

ponendo ora:

$$z = e^{i2\pi \frac{(m-n)}{N}}$$

il termine si può riscrivere come:

$$\frac{1}{N} \sum_{p=0}^{N-1} z^p = \frac{1}{N} \left(\sum_{p=0}^{+\infty} z^p - \sum_{p=N}^{+\infty} z^p \right) = \frac{1}{N} \left(\sum_{p=0}^{+\infty} z^p - \sum_{p=0}^{+\infty} z^{(p+N)} \right) = \frac{1}{N} \left(\sum_{p=0}^{+\infty} z^p - z^N \sum_{p=0}^{+\infty} z^p \right)$$

e sommando la serie geometrica:

$$\sum_{p=-\infty}^{+\infty} z^p = \frac{1}{1-z}$$

si ricava:

$$\frac{1}{N} \left(\sum_{p=0}^{+\infty} z^p - z^N \sum_{p=0}^{+\infty} z^p \right) = \frac{1}{N} \left(\frac{1}{1-z} - z^N \frac{1}{1-z} \right) = \frac{1}{N} \frac{1-z^N}{1-z} = \frac{1}{N} \frac{1-e^{i2\pi(m-n)}}{1-e^{i2\pi \frac{(m-n)}{N}}}$$

Tenendo presente che m e n sono due interi, nel caso $m \neq n$ questa espressione diventa:

$$\frac{1}{N} \frac{1 - \frac{e^{i2\pi m}}{e^{i2\pi n}}}{1 - e^{i2\pi \frac{(m-n)}{N}}} = \frac{1}{N} \frac{1-1}{1 - e^{i2\pi \frac{(m-n)}{N}}}$$

che vale evidentemente 0. Nel caso risulti $m = n$ si ha una forma indeterminata $0/0$ che può essere risolta riscrivendo il termine come segue:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \frac{e^{i\pi(m-n)} (e^{-i\pi(m-n)} - e^{i\pi(m-n)})}{e^{i\pi \frac{(m-n)}{N}} (e^{-i\pi \frac{(m-n)}{N}} - e^{i\pi \frac{(m-n)}{N}})} &= \frac{1}{N} \frac{-2e^{i\pi(m-n)} \sin \pi(m-n)}{-2e^{i\pi \frac{(m-n)}{N}} \sin \pi \frac{(m-n)}{N}} = \\ &= \frac{1}{N} \frac{e^0 \sin \pi(m-n)}{e^0 \sin \pi \frac{(m-n)}{N}} = \\ &= \frac{1}{N} \frac{\sin \pi(m-n)}{\sin \pi \frac{(m-n)}{N}} \end{aligned}$$

poiché questo è il caso in cui l'argomento del seno si annulla, si può sostituire l'argomento al seno:²³

$$\frac{1}{N} \frac{(m-n)}{\frac{(m-n)}{N}} = \frac{N}{N} = 1$$

In definitiva quindi:

$$\frac{1}{N} \sum_{p=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{mp}{N}} e^{-i2\pi \frac{np}{N}} = \frac{1}{N} \sum_{p=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{(m-n)p}{N}} = \delta_{mn}$$

ovvero il prodotto riga per colonna delle due matrici coincide effettivamente con la matrice identica e quindi le due trasformazioni sono l'una l'inversa dell'altra. Inoltre la trasformazione è unitaria, perché la trasformazione inversa è anche la trasposta coniugata e per definizione una trasformazione è unitaria quando moltiplicata per la sua trasposta²⁴ fornisce la matrice identica.

La trasformazione inversa:

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{p=0}^{N-1} e^{-i2\pi \frac{np}{N}} x_p$$

permette quindi di passare dalle coordinate normali x_p (che descrivono i modo normali, appunto) alle coordinate degli spostamenti u_n . Essa permette quindi di sapere quali sono gli spostamenti, cioè

²³O, più formalmente, considerare il limite fondamentale

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$$

²⁴Coniugata, se complessa.

le leggi orarie di ogni atomo, in corrispondenza di ogni modo normale di oscillazione. Basta infatti scrivere la trasformazione da modi normali a spostamenti applicata ad un vettore di modi normali in cui tutti i modi sono nulli tranne quello di interesse.

Per fare questo ci si deve procurare l'espressione dell'evoluzione nel tempo della coordinata normale che rappresenta il modo normale in questione. Ma questo è presto fatto se si ricorda che le coordinate normali soddisfano le equazioni di un oscillatore armonico $x_q(t) = x_q(0)e^{i\omega t}$, con $x_q(0)$ valore della posizione di equilibrio (ovvero di riposo)

Le oscillazioni corrispondenti a questo modo normale di oscillazione sono allora (moltiplicando e dividendo per a per far comparire k_q):

$$u_n(t) = \frac{x_q(0)}{\sqrt{N}} e^{i(\omega_q t - 2\pi \frac{nq}{N})} = \frac{x_q(0)}{\sqrt{N}} e^{i(\omega_q t - k_q n a)}$$

Si verifica che queste oscillazioni soddisfano la proprietà di Bloch:

$$u_n = e^{ik_q a} u_{n-1} \quad \text{e più in generale} \quad u_n = e^{ik_q d a} u_{n-d}$$

Si noti come il fattore di Bloch dipenda dal modo di oscillazione normale in cui si trova il sistema.

Ciascuna coordinata normale corrisponde ad un modo normale del reticolo che è un'onda di momento k_q e di frequenza ω_q che si propaga attraverso il reticolo. A due valori di p che differiscono di N corrisponde lo stesso modo normale.

Per essere precisi, le x_p non sono tuttavia ancora i veri modi normali perché gli spostamenti corrispondenti sono complessi.

Poiché infatti le u_n rappresentano spostamenti fisici, queste devono essere delle quantità reali e dunque, per come sono definite, le x_p sono delle quantità complesse.²⁵ Per ottenere i veri modi normali si osservi che la forma della generica coordinata normale:

$$x_p = \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n$$

implica che, dovendo le u_n essere reali, qualora si inverta il segno dell'indice della coordinata normale deve risultare $x_{-p} = x_p^*$. Queste due quantità complesse possono essere quindi esplicitate in termini di una parte reale A_p e di una parte immaginaria B_p :

$$\begin{aligned} x_p &= \frac{1}{\sqrt{2}} (A_p + iB_p) \\ x_{-p} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (A_p - iB_p) \end{aligned} \tag{4.1}$$

Si sceglie ora la rappresentazione in cui p varia da $-N/2$ a $N/2$, invece di quella in cui p va da 0 a $N-1$. Si stabilisce inoltre di considerare solo i valori positivi di questo indice $0 \leq p \leq N/2$, dove il segno uguale vale solo per N pari, con la convenzione che ad ognuno di questi valori corrisponderanno due coordinate normali, l'una complessa coniugata dell'altra.

Ma, e questo è il nocciolo della questione, si possono considerare le due quantità reali A_p e B_p , parte reale e parte immaginaria delle due coordinate normali x_p e x_{-p} . Le coordinate A_p e B_p possono essere naturalmente espresse in termini delle x_p e x_{-p} :

$$\begin{aligned} A_p &= \frac{2}{\sqrt{2}} (x_p + x_{-p}) \\ B_p &= \frac{2i}{\sqrt{2}} (x_p - x_{-p}) \end{aligned}$$

²⁵Questo a causa dell'esponentiale presente nella trasformazione.

Le vere coordinate normali risultano allora essere A_p e B_p . Si ricercherà quindi la forma delle u_n in termini di A_p e B_p a partire dall'espressione delle u_n in termini delle x_p . Si diano le equazioni:

$$\begin{aligned} u_n(t) &= \frac{x_p(t_0)}{\sqrt{N}} e^{i\omega_p(t-t_0)} e^{-i2\pi \frac{np}{N}} \\ u_n(t) &= \frac{x_{-p}(t_0)}{\sqrt{N}} e^{i\omega_{-p}(t-t_0)} e^{i2\pi \frac{np}{N}} \end{aligned}$$

che rappresentano il moto del generico atomo del reticolo (o piuttosto la distribuzione dei moti), quando il sistema si trova nel modo di oscillazione p o $-p$ rispettivamente.

Questo significa che la distribuzione dei moti per le vere coordinate normali del sistema è una combinazione lineare dei due modi x_p e x_{-p} . Si considerino quindi le due combinazioni lineari che danno luogo a A_p e B_p :

$$\begin{cases} u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i2\pi \frac{np}{N}} \frac{2}{\sqrt{2}} [x_p(t) + x_{-p}(t)] \\ u_n(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i2\pi \frac{np}{N}} \frac{2}{\sqrt{2}} [x_p(t) - x_{-p}(t)] \end{cases}$$

tenendo ora presente la (4.1) e la $x_q(t) = x_q(0)e^{i\omega t}$, risulta:

$$\begin{cases} x_p(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [A_p(t_0) \cos \omega_p(t-t_0) + iB_p(t_0) \sin \omega_p(t-t_0)] \\ x_{-p}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [A_p(t_0) \cos \omega_p(t-t_0) - iB_p(t_0) \sin \omega_p(t-t_0)] \end{cases}$$

e quindi:

$$\begin{cases} u_n(t) = \sqrt{\frac{2}{N}} \left(\cos 2\pi \frac{np}{N} - i \sin 2\pi \frac{np}{N} \right) 2A_p(t_0) \cos \omega_0(t-t_0) \\ u_n(t) = \sqrt{\frac{2}{N}} \left(\cos 2\pi \frac{np}{N} - i \sin 2\pi \frac{np}{N} \right) 2iB_p(t_0) \sin \omega_0(t-t_0) \end{cases}$$

da cui:

$$\begin{cases} u_n(t) = \sqrt{\frac{2}{N}} A_p(t_0) \cos 2\pi \frac{np}{N} \cos \omega_0(t-t_0) \\ u_n(t) = \sqrt{\frac{2}{N}} B_p(t_0) \sin 2\pi \frac{np}{N} \sin \omega_0(t-t_0) \end{cases}$$

e moltiplicando e dividendo per a per far comparire k_a , come al solito:

$$\begin{cases} u_n(t) = \sqrt{\frac{2}{N}} A_p(t_0) \cos(k_p n a) \cos[\omega_0(t-t_0)] \\ u_n(t) = \sqrt{\frac{2}{N}} B_p(t_0) \sin(k_p n a) \sin[\omega_0(t-t_0)] \end{cases}$$

4.3.4 Formalismo Hamiltoniano. Fononi.

Si verificherà ora la separazione delle variabili utilizzando il formalismo Hamiltoniano invece del formalismo newtoniano, come fatto fin qui.

L'energia cinetica è espressa da:

$$T = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \dot{u}_n^2$$

poiché vale:

$$\dot{u}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=0}^{N-1} e^{-i2\pi \frac{\mu n}{N}} \dot{x}_\mu \quad \dot{u}_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{\nu n}{N}} \dot{x}_{-\nu}$$

si ha:

$$T = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=0}^{N-1} e^{-i2\pi \frac{\mu n}{N}} \dot{x}_\mu \right) \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{\nu n}{N}} \dot{x}_{-\nu} \right) = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \left(\frac{1}{N} \sum_{\mu=0}^{N-1} e^{-i2\pi \frac{\mu n}{N}} e^{i2\pi \frac{\mu n}{N}} \dot{x}_\mu \dot{x}_{-\mu} \right)$$

ora si può utilizzare l'unitarietà della trasformazione dimostrata in precedenza e poiché in entrambi gli esponenziali compare n , il risultato della sommatoria nella parentesi è $\delta_{n\mu}$ e quindi:

$$T = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \dot{x}_n \dot{x}_{-n}$$

Si analizzino ora i termini della somma. Siccome vale:

$$\begin{cases} x_p &= \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi \frac{np}{N}} u_n \\ x_{-p} &= \sum_{n=0}^{N-1} e^{-i2\pi \frac{np}{N}} u_n \end{cases}$$

risulta evidente che per $n = 0$ e $N/2$, x_n e x_{-n} sono reali in quanto gli esponenziali valgono 1. Da notare che il termine $N/2$ esiste solo per N pari, perché n è un intero.

Negli altri casi, x_n e x_{-n} sono complessi coniugati, quindi il loro prodotto è dato dalla somma dei quadrati della parte reale e della parte immaginaria. In definitiva quindi l'energia cinetica si scrive come:²⁶

$$T = \frac{M}{2} \dot{x}_0^2 + \underbrace{\frac{M}{2} \dot{x}_{N/2}^2}_{\text{solo per } N \text{ pari}} + \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{\lfloor N/2 \rfloor} (\dot{A}_n^2 + \dot{B}_n^2)$$

che è una quantità reale.

L'energia potenziale è invece espressa dalla forma:

$$U = \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{N-1} \omega_n^2 u_n^2$$

che con passaggi perfettamente analoghi a quelli utilizzati per ridurre la forma dell'energia cinetica, permette di giungere alla forma reale:

$$U = \underbrace{\frac{M}{2} \omega_{N/2}^2 x_{N/2}^2}_{\text{solo per } N \text{ pari}} + \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{\lfloor N/2 \rfloor} \omega_n^2 (A_n^2 + B_n^2)$$

Si noti che in questo caso il termine in ω_0 non compare perché è la frequenza corrispondente a k_0 che, per come è fatta la relazione di dispersione, è nulla. *Si vede dunque che il termine x_0 compare solo nell'energia cinetica e rappresenta il moto del centro di massa, che è un moto a frequenza nulla.* Infatti, l'Hamiltoniana del sistema in termini di A_n e B_n è data da:

$$\begin{aligned} H &= \frac{M}{2} \dot{x}_0^2 + \underbrace{\frac{M}{2} \dot{x}_{N/2}^2}_{\text{solo per } N \text{ pari}} + \sum_{n=0}^{\lfloor N/2 \rfloor} (\dot{A}_n^2 + \dot{B}_n^2) + \underbrace{\frac{M}{2} \omega_{N/2}^2 x_{N/2}^2}_{\text{solo per } N \text{ pari}} + \sum_{n=0}^{\lfloor N/2 \rfloor} \omega_n^2 (A_n^2 + B_n^2) \\ &= \frac{M}{2} (\dot{A}_0^2 + \dot{B}_0^2) + \underbrace{\frac{M}{2} (\dot{A}_{N/2}^2 + \dot{B}_{N/2}^2)}_{\text{solo per } N \text{ pari}} + (A_{N/2}^2 + B_{N/2}^2) + \\ &\quad + \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{\lfloor N/2 \rfloor} (\dot{A}_n^2 + \dot{B}_n^2) + \frac{M}{2} \sum_{n=0}^{\lfloor N/2 \rfloor} \omega_n^2 (A_n^2 + B_n^2) \end{aligned}$$

²⁶Si ricordi che con la notazione $[x]$ si indica la *parte intera* di x .

che si può separare in tante Hamiltoniane della forma:

$$H_n = \frac{M}{2} (\dot{A}_n^2 + \dot{B}_n^2) + \frac{M}{2} \omega_n^2 (A_n^2 + B_n^2)$$

più un termine per $n = 0$:

$$H_0 = \frac{M}{2} \dot{x}_0^2 = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i4\pi \frac{n-0}{N}} \dot{u}_n^2$$

che è una Hamiltoniana di particella libera la cui posizione è la somma di tutte le posizioni degli atomi fratto il numero degli atomi e dunque la posizione del centro di massa per definizione. Gli altri termini sono tutte delle Hamiltoniane di oscillatore armonico.

Ovviamente, è possibile quantizzare queste Hamiltoniane. Nel formalismo quantistico si possono quindi risolvere le equazioni di Schrödinger corrispondenti a queste Hamiltoniane disaccoppiate e mettendo insieme le relative soluzioni (autofunzioni) si giunge alle autofunzioni dell'Hamiltoniana complessiva, che saranno descritte nella rappresentazione delle coordinate A_n e B_n . Queste autofunzioni sono dei quanti di vibrazione individuati dallo specifico numero quantico per ciascuno dei valori di k (ne esiste uno per ogni sito del reticolo). *Questi quanti sono chiamati fononi e descrivono le eccitazioni quantistiche del reticolo unidimensionale (catena).*

4.3.5 Cenni sui reticoli tridimensionali

Si daranno ora alcuni cenni su come passare dal reticolo unidimensionale a reticoli tridimensionali.

Si considerino tre vettori di traslazione elementari, che riproducono il reticolo geometrico. Accanto a questo *reticolo diretto* se ne definisce un altro, detto *reticolo reciproco*, che permette di definire dei vettori \vec{k} . Anche nel reticolo reciproco ci sono tre traslazioni elementari, due che si ottengono dal reticolo diretto più una terza. Quest'ultima si ottiene considerando la direzione perpendicolare alle prime due, ed in questa direzione si usa un vettore di traslazione elementare che ha per modulo 2π fratto il modulo dell'omologo vettore di traslazione del reticolo geometrico: si definiscono così tre traslazioni elementari che generalizzano il vettore \vec{k} .

In questo modo quella che in una dimensione era la zona di Brillouin diventa ora una *cella di Brillouin*, un poliedro intersezione di piani. Essa si costruisce considerando un atomo e i segmenti che lo congiungono a tutti i suoi primi vicini. Considerando poi i piani perpendicolari a questi segmenti e passanti per i punti medi, il minimo volume definito dall'intersezione di questi piani costituisce la cella di Brillouin. Il caso più semplice è il reticolo cubico, il cui reciproco è ancora cubico, ma con i lati più piccoli perché dati da 2π diviso i lati del reticolo diretto.

Tutte le proprietà di k enunciate sono relative al reticolo reciproco.

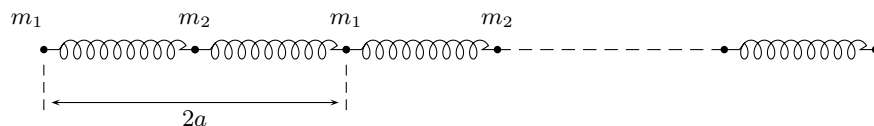
Il teorema di Bloch si definisce con i valori di k che appartengono al poliedro della prima zona di Brillouin. Inoltre, questi la riempiono in maniera uniforme se si impongono condizioni al contorno periodiche.

Le u_n sono periodiche sia nel reticolo diretto che in quello reciproco.

La struttura a bande è periodica nel reticolo reciproco.

Caso preliminare: reticolo lineare con due atomi per cella

Si consideri un sistema unidimensionale di tanti oscillatori che si ripetono indefinitamente e la cui cella elementare, di lunghezza $2a$, è costituita da due oscillatori di massa diversa. Per semplicità si supponga che la distanza sia sempre a e che anche le costanti elastiche siano eguali a c



Le due equazioni del moto, una per gli atomi di posto pari e l'altra per quelli di posto dispari, usando l'ipotesi di interazione limitata ai primi vicini, sono date da:

$$\begin{cases} m_1 u_{2s} = c(u_{2s+1} - 2u_{2s} + u_{2s-1}) \\ m_2 u_{2s+1} = c(u_{2s+2} - 2u_{2s+1} + u_{2s}) \end{cases}$$

dove si sono numerati i posti dando al primo atomo l'indice zero, al secondo l'indice 1 e così via. In questo modo gli atomi di posto pari hanno massa m_1 , mentre gli atomi di posto dispari hanno massa m_2 .

Questo sistema di N equazioni può essere affrontato utilizzando il teorema di Bloch, che permette di ricavare:

$$\begin{aligned} u_{2s} &= u_1 e^{i(k2sa - \omega t)} \\ u_{2s+1} &= u_2 e^{i[k2(s+1)a - \omega t]} \end{aligned}$$

Si noti che si è utilizzato direttamente il teorema di Bloch senza passare per la trasformazione a coordinate normali. In effetti, si è dimostrato che le due cose sono equivalenti e dunque le soluzioni scritte in questa forma sono già i modi normali.

Nel caso di reticolo tridimensionale con più di due atomi per cella, si vede che le bande di vibrazione sono tante quanto i gradi di libertà dell'oggetto la cui ripetizione nello spazio riproduce il reticolo. Nel caso dello spettro elettronico le bande sono infinite.

Nel caso invece delle bande vibrazionali non può essere così, perché il numero dei modi normali di vibrazione deve essere pari al numero di gradi di libertà del sistema.

Dunque, in un reticolo tridimensionale costituito da N atomi, il numero di gradi di libertà è $3N$ nel caso di un solo atomo per cella: si ottengono così tre distinte bande di frequenze di vibrazione permesse, come ad esempio accade per le onde elastiche. Queste possono essere sia longitudinali che trasversali: quelle longitudinali hanno una sola relazione di dispersione con un'unica velocità di propagazione (velocità di gruppo), mentre quelle trasversali possono avere in linea di principio due velocità di propagazione diverse (la velocità di propagazione dipende infatti dalle costanti elastiche).²⁷

Quindi, per un generico reticolo tridimensionale con un atomo per cella, le bande vibrazionali sono tre.²⁸ Le tre bande vibrazionali tendono, per $k \rightarrow 0$, alle tre onde elastiche, due trasverse e una longitudinale, con tre velocità di propagazione diverse.

Per vedere un esempio concreto si consideri un reticolo cubico, nel quale basta vedere cosa accade nel segmento perché quello che accade nelle tre direzioni è uguale. Se esiste più di un atomo per cella, i gradi di libertà del sistema devono aumentare e così i modi di vibrazione.

Se si considera una cella in cui ci sono R atomi, il numero di gradi di libertà complessivo è $3NR$ e dunque tante devono essere complessivamente le frequenze dei modi di vibrazione. Rispetto al caso di un atomo per cella, in cui i gradi di libertà sono $3N$, i gradi di libertà in più sono dati da:

$$3NR = 3N + x \rightarrow x = 3NR - 3N = 3N(R - 1)$$

Dunque, poiché ciascuna banda vibrazionale ha al suo interno un numero di frequenze di vibrazione (e quindi di stati) pari al numero di oggetti che costituiscono il reticolo, e cioè N , è naturale aspettarsi che compaiano $3(R - 1)$ bande in più, qualora si passi da un atomo per cella a R atomi per cella. Le tre bande originarie vanno tutte e tre a zero per $k \rightarrow 0$, le altre $3(R - 1)$ restano al di sopra.

In conclusione, a differenza dello spettro elettronico le bande dello spettro vibrazionale sono in numero finito. Inoltre il numero di frequenze permesse dal teorema di Bloch è pari al numero totale di gradi di libertà del reticolo, e quindi $3NR$. Questo risultato servirà per lo studio dei calori specifici e renderà ragione della legge di Dulong-Petit.

²⁷Le onde trasversali, d'altra parte, possono essere polarizzate in due direzioni e quindi essere legate a due costanti elastiche diverse.

²⁸Esistono cioè tre diverse relazioni di dispersione che individuano tre intervalli (sovrapposti) di frequenze permesse, all'interno di ognuno dei quali le condizioni al contorno periodiche individuano N frequenze pari al numero di atomi del reticolo.

4.4 Elettrone fortemente legato

Si vuole ora studiare un'altra approssimazione per ottenere le bande elettroniche, cioè quella cosiddetta del metodo dell'*elettrone fortemente legato*. Si tratta di ragionare in termini degli stati legati degli oggetti i quali avvicinati insieme costituiscono il reticolo cristallino.

Si tratta dunque di un sistema fisico che ha tanti stati localizzati su tanti nuclei (o ioni) che all'inizio si trovano a distanza infinita l'uno dall'altro. Si vuole studiare cosa accade quando si avvicinano questi nuclei, si tratta quindi di un'approssimazione che costruisce le bande a partire dagli stati legati. Con l'altro metodo visto (Kronig e Penney, §4.2) si è usato invece un modello in cui gli elettroni erano liberi ma su cui agiva un potenziale periodico visto come una perturbazione, e si era giunti al risultato che a qualunque energia si susseguivano bande permesse e gap.

In un certo senso si possono reinterpretare le prime bande che compaiono: invece di essere relative all'effetto della perturbazione sugli stati di elettrone libero (che hanno quindi un'energia molto più grande dei coefficienti dello sviluppo di Fourier del potenziale), si possono interpretare come "stati atomici". Si è visto infatti che mandando il periodo del potenziale all'infinito, la prima banda si riduce allo stato legato della delta.

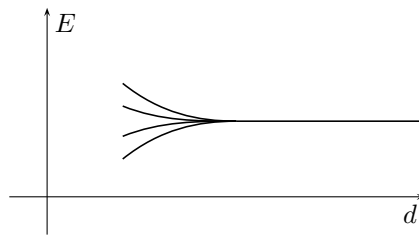
Si vuole ora generalizzare questo approccio, costruendo almeno le prime bande elettroniche a partire dagli stati legati dei vari atomi che compongono il reticolo. Sebbene questo modo di procedere renda ragione solo delle bande più basse, esso è istruttivo e indicativo perché *lega la formazione delle bande alla formazione del legame tra gli atomi*. Si ricordi che si è già vista la formazione del legame tra due atomi di idrogeno partendo dai due atomi isolati ed avvicinandoli. Mano a mano che si avvicinano, usando lo stato legante e lo stato antilegante e facendone una combinazione lineare, si possono realizzare stati in cui l'elettrone è localizzato solo sull'uno o sull'altro atomo. Questo diventa ancora più istruttivo nella molecola ione idrogeno, quando un solo elettrone è presente su due protoni. Questo anzi è un paragone più calzante con i calcoli mostrati qui, perché la struttura a bande è calcolata in approssimazione di singolo elettrone, si sta cioè supponendo che gli elettroni si muovano in modo indipendente in un potenziale unico, avendo incluso in questo potenziale periodico anche l'effetto medio (repulsivo) degli altri elettroni.

Dallo studio della molecola ione idrogeno si erano ottenuti due stati, uno legante e uno antilegante. Nel limite in cui i due protoni vanno all'infinito, questi due stati si riducono ai due stati fondamentali dell'atomo di idrogeno, che quindi sono degeneri in energia (hanno infatti la stessa energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno). In questa configurazione si ha un unico stato due volte degenero: un elettrone sul primo protone e l'altro all'infinito e viceversa.

Quando la distanza diminuisce la degenerazione viene rimossa e si ottengono due stati, uno con energia maggiore ed uno con energia minore. Mano a mano che diminuisce la distanza, la differenza in energia tra i due stati aumenta.

Si immagini di fare questo non con due soli protoni, ma con un numero N di protoni. Inizialmente ci sono N protoni a distanza infinita ed un elettrone. Ci sono N stati degeneri, che descrivono l'elettrone nello stato fondamentale di atomo di idrogeno centrato volta per volta su ognuno degli N atomi.

Avvicinando tra loro questi protoni, c'è una probabilità finita che l'elettrone passi per effetto tunnel da un protone all'altro e quindi abbassa la sua energia delocalizzandosi. Questo rimuove la degenerazione e si ottengono N stati distinti con diverse energie. Inoltre, al diminuire della distanza tra i protoni, gli stati si allargano (cioè aumenta la loro differenza in energia), dando origine ad una banda. Questa, se si vuole, è la ragione per cui una banda contiene tanti stati quanti sono gli atomi del cristallo che la costituisce: si può pensare che ogni stato è dovuto alla rimozione della degenerazione dei livelli atomici relativi a ciascun atomo. Un grafico dell'energia dei livelli in funzione della distanza tra i protoni è chiarificatore:



Come detto, questo approccio rende ragione solo delle bande a più bassa energia, tuttavia è interessante perché per queste bande si può istituire una corrispondenza tra bande e livelli atomici.

Caso unidimensionale

Nel caso unidimensionale le cose sono semplici, perché a ciascuno stato legato corrisponde una banda. Nel caso tridimensionale le cose sono più complesse, perché le bande provenienti dai singoli livelli atomici si possono mischiare.

In altri termini, la proprietà valida nel caso unidimensionale, per la quale ogni banda è separata da gap e la relazione di dispersione $E(k)$ è monotona, viene meno e dunque non si possono più individuare le bande con un indice. In realtà questo è ancora possibile perché nello spazio delle k (reticolo reciproco) gli insiemi degeneri sono di misura nulla e quindi si può utilizzare un prolungamento analitico.

Caso tridimensionale

Si consideri un sistema costituito da N atomi e si supponga per semplicità che abbiano tutti soltanto uno stato legato. Si supponga che gli stati legati di tutti gli atomi siano degeneri in energia, cioè che abbiano lo stesso autovalore dell'energia. Si supponga inoltre che attorno a questi atomi ci sia un unico elettrone. Se gli atomi si trovano a distanza infinita tra loro, esistono N stati possibili, nei quali l'elettrone è localizzato su ognuno degli N atomi. Si studierà ora cosa accade se si avvicinano gli atomi tra loro e per fare questo si utilizzerà un metodo simile al metodo L.C.A.O.

La funzione di prova utilizzata è la seguente:

$$\varphi_n(x) = \sum_{n=1}^N c_n v_n(x)$$

dove i c_n sono dei coefficienti e le v_n sono le funzioni d'onda dell'unico stato legato di ogni atomo. Si stanno evidentemente trascurando gli altri stati atomici (legati + continuo).

Si deve quindi calcolare l'elemento di matrice dell'Hamiltoniana su questa funzione di prova. Nella situazione in cui gli atomi sono infinitamente lontani, le funzioni d'onda degli stati legati di ogni atomo non si sovrappongono, quindi sono ortogonali. Quindi, almeno in un sottospazio queste costituiscono una base ortogonale e l'Hamiltoniana (di cui sono autofunzioni) è ortogonale. Inoltre, poiché si è supposto che tutti gli stati legati atomici sono degeneri in energia, sulla diagonale compare lo stesso elemento, che sarà denotato con E_0 . Man mano che gli atomi si avvicinano, le funzioni d'onda cominciano a sovrapporsi e dunque in linea di principio tutti gli elementi dell'Hamiltoniana sono non nulli.

Si può adottare per semplicità un'approssimazione di interazione ai primi vicini, che permette di supporre che la matrice dell'Hamiltoniana è tridiagonale:

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -A & 0 & 0 & \dots \\ -A & E_0 & -A & 0 & \dots \\ 0 & -A & E_0 & -A & \dots \\ 0 & 0 & -A & E_0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

ovvero:

$$\begin{aligned} \langle v_n | H | v_n \rangle &= E_0 \\ \langle v_n | H | v_{n\pm 1} \rangle &= -A \\ \langle v_n | H | v_{n\pm p} \rangle &= 0 \quad p \neq 1 \end{aligned}$$

Inoltre, poiché il sistema deve essere invariante per traslazione, deve risultare:

$$v_n(x) = v_n(x - na)$$

che rappresenta il fatto che ogni funzione d'onda degli stati legati è uguale alle altre, ma è centrata su un diverso sito del reticolo di passo a . Il significato di A è lo stesso del cosiddetto integrale di sovrapposizione incontrato studiando le molecole biatomiche, e che era fatto come l'elemento di matrice del potenziale prodotto da un protone calcolato sulla funzione d'onda centrata sull'altro protone.

Si utilizza quindi una funzione di prova definita nel sottospazio generato dagli stati legati di singolo atomo centrati sui vari atomi e si cerca una soluzione al problema variazionale all'interno di questo sottospazio.

Ecco dunque l'equazione di Schrödinger, ovvero l'equazione agli autovalori dell'Hamiltoniana, in questo sottospazio:

$$H\varphi(x) = E\varphi(x) \quad \rightarrow \quad H\left|\sum_{n=1}^N c_n v(x)\right\rangle = E\left|\sum_{n=1}^N c_n v(x)\right\rangle$$

che proiettata a sinistra sullo stato $\varphi(x) = \sum_{n=1}^N c_n v(x)$:

$$\left\langle \sum_{n=1}^N c_n v(x) \left| H \right| \sum_{n=1}^N c_n v(x) \right\rangle = \left\langle \sum_{n=1}^N c_n v(x) \left| E \right| \sum_{n=1}^N c_n v(x) \right\rangle$$

fornisce il sistema di infinite equazioni in c_n :

$$-Ac_{n-1} + (E_0 - E)c_n - Ac_{n+1} = 0$$

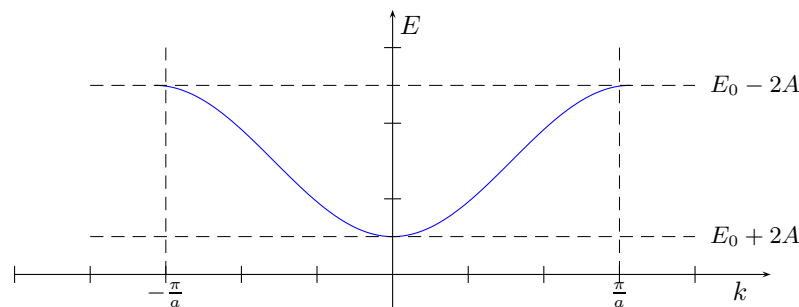
Ora, questo è un sistema di infinite equazioni se non si impongono condizioni al contorno. Imponendo invece una condizione di periodicità (o di Born-Von Kármán), questo si riduce ad un sistema di sole N equazioni:

$$\begin{cases} (E_0 - E)c_0 - Ac_1 & = 0 \\ -Ac_0 + (E_0 - E)c_1 - Ac_2 & = 0 \\ \dots & \\ -Ac_{N-1} + (E_0 - E)c_0 & = 0 \end{cases}$$

avendo utilizzato il fatto che $c_N = c_0$. Si tratta di equazioni accoppiate che però l'ipotesi di Bloch permette di disaccoppiare, ponendo in pratica $c_n = c_0 e^{ikna}$. Con questa forma, infatti, si semplifica la dipendenza da n e tutte le N equazioni diventano uguali:

$$\begin{aligned} -Ac_{n-1} + (E_0 - E)c_n - Ac_{n+1} &= 0 \rightarrow \\ -Ac_0 e^{ik(n-1)a} + (E_0 - E)c_0 e^{ikna} - Ac_0 e^{ik(n+1)a} &= 0 \rightarrow \\ -Ac_0 e^{ikna} e^{-ika} + (E_0 - E)c_0 e^{ikna} - Ac_0 e^{ikna} e^{ika} &= 0 \rightarrow \\ E(k) &= E_0 - 2A \cos(ka) \end{aligned}$$

Anche in questo caso, la relazione di dispersione definisce una sola banda, in quanto espressa da una funzione limitata:



dove A è una quantità negativa pari all'elemento di matrice del potenziale d'interazione $\hat{W}(x)$ tra due atomi contigui²⁹ calcolato sulle due funzioni d'onda dei due stati legati dei due atomi. Utilizzando il fatto che la $v_n(x)$ è la stessa funzione per ogni atomo, ma centrata in punti diversi, si ricava:

$$A = \int v(x)\hat{W}(x)v(x+a)dx$$

All'interno di questa banda, se si impongono le condizioni al contorno periodiche, ci sono N frequenze permesse. Infatti, dalla condizione $c_N = c_0$ si ottiene:

$$c_N = c_0 e^{ikNa} = c_0 \Rightarrow e^{ikNa} = 1 \Rightarrow kNa = 2n\pi \Rightarrow k = 2\pi \frac{n}{Na} \quad ; \quad 0 \leq n \leq N-1$$

4.5 Proprietà di conducibilità dei solidi

Si vuole ora mostrare come le proprietà di occupazione delle bande di energia permessa da parte degli elettroni diano origine alle proprietà di conducibilità dei solidi, senza tuttavia entrare in profondità nella questione del "trasporto".

Il punto di partenza è la constatazione del fatto che gli stati di banda, cioè le funzioni d'onda di Bloch, consentono al pari delle funzioni d'onda della particella libera di definire un concetto di velocità, di attribuire quindi anche allo stato di banda una sorta di "velocità".

4.5.1 Evoluzione della particella libera

Le autofunzioni dell'Hamiltoniana della particella libera (per semplicità unidimensionale):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

sono date da:

$$\varphi(x) = e^{ikx}$$

con autovalori:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{con la posizione } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}$$

Da queste autofunzioni è possibile costruire un pacchetto d'onda pesandole tramite una funzione reale $g(k)$ e un fattore di fase $\phi(k)$:

$$\psi(x) = \int_0^{+\infty} g(k) e^{i[kx + \phi(x)]} dk$$

è possibile quindi tramite un'opportuna scelta di $g(k)$ e $\phi(k)$ costruire un pacchetto localizzato e seguirne il moto. Per fare questo si userà il metodo della fase stazionaria.

Prima di procedere è utile scrivere l'evoluzione nel tempo della funzione d'onda:

$$\psi(x, t) = \int_0^{+\infty} g(k) e^{i[kx + \phi(x)]} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} dk = \int_0^{+\infty} g(k) e^{i\left[kx + \phi(x) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m\hbar}t\right]} dk$$

Per sommi capi, il metodo di fase stazionaria è basato sul fatto che al variare di k varia l'argomento dell'esponenziale e quindi questo fattore oscilla rapidamente. Questa oscillazione fa sì che si abbiano contributi uguali e opposti all'integrale e che quindi danno mediamente contributo nullo. Secondo questo ragionamento, i valori di k che contribuiscono effettivamente alla funzione d'onda sono quelli per cui l'argomento dell'esponenziale è costante (stazionario) e quindi quelli per cui la sua derivata rispetto a k si annulla:

$$x - \frac{\hbar k}{m}t + \frac{d\phi(k)}{dk} = 0$$

²⁹ Attrattiva, quindi negativa.

che fornisce una relazione fra x e k . Per ogni fissata coppia “posizione x ” e “tempo t ”, il valore di k che soddisfa questa relazione è quello che rende la fase stazionaria e quindi quello che dà il massimo contributo all’integrale.

Il discorso si può invertire: fissato un certo valore di k , le coppie posizione-tempo che soddisfano questa relazione sono quelle che danno il maggior contributo all’integrale e dunque sono quelle per cui la $\psi(x, t)$, funzione d’onda che rappresenta il pacchetto, è per lo più non nulla. Di conseguenza, fissato k , la relazione:

$$x(t, k) = \frac{\hbar k}{m}t - \frac{d\phi(k)}{dk}$$

può essere considerata come la *legge oraria* del pacchetto. Questa legge descrive un moto uniforme con velocità $v = \frac{\hbar k}{m}$ e posizione iniziale $\frac{d\phi(k)}{dk}$. D’altra parte, per il concetto stesso di pacchetto, la $\psi(x, t)$ è non nulla nelle regioni in cui $g[k(x, t)]$ è non nulla. Se si costruisce quindi il pacchetto con una $g(k)$ molto localizzata intorno ad un valore k_0 ,³⁰ si può concludere che il pacchetto descrive una particella che si muove di moto uniforme con velocità $v_g = \frac{\hbar k_0}{m}$ (velocità di gruppo della particella libera).

4.5.2 Evoluzione della funzione di Bloch

Quanto visto finora riguarda una particella libera. Si trasporterà ora quanto visto al caso di un elettrone che si muove in un potenziale periodico (elettrone in un solido). Si è visto che la funzione d’onda di un tale elettrone è una funzione di Bloch,³¹ che nel caso unidimensionale ha la forma $u(x; k)e^{ikx}$. In essa compare la funzione $u(x; k)$ periodica in x , con periodicità pari al passo del reticolo, e che dipende anche da k . Il valore di k , tramite la relazione di dispersione, determina l’autovalore dell’energia corrispondente $E \equiv E(k)$.

Si può poi costruire un pacchetto di funzioni di Bloch, la cui evoluzione nel tempo sarà data da:

$$\psi(x, t) = \int g(k)u(x; k)e^{i[kx + \phi(k) - \frac{E(k)}{\hbar}t]} dk$$

Procedendo allo stesso modo che con la particella libera, col metodo della fase stazionaria, si ottiene la legge oraria:

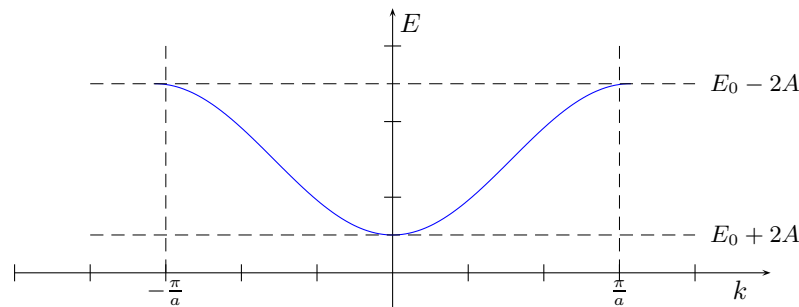
$$x(t, k) = \frac{dE(k)}{dk} \frac{1}{\hbar}t + \frac{d\phi(k)}{dk}$$

con velocità di gruppo data da $v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$. Si vede che la differenza col caso della particella libera è tutta contenuta nella relazione di dispersione $E(k)$, che è poi anche quella che definisce la banda.

Se allora si costruisce il pacchetto con una $g(k)$ molto localizzata attorno ad un valore k_0 , scelto tra quelli permessi dalle condizioni al contorno, si può concludere che la velocità dello stato di banda corrispondente è data da:

$$v_g = \left. \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \right|_{k=k_0}$$

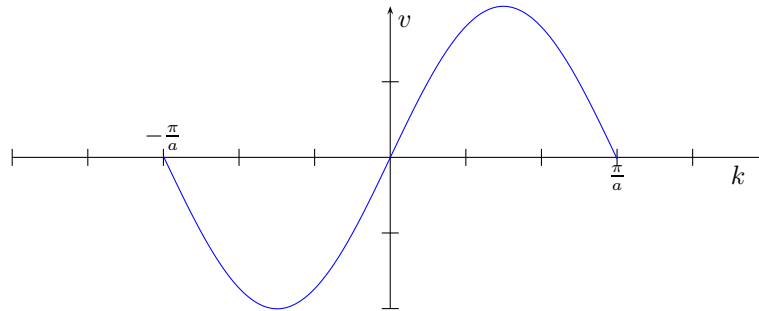
Per fissare le idee con un esempio, si può considerare la $E(k)$ trovata con l’approssimazione dell’elettrone fortemente legato (§4.4):



³⁰Questo significa in pratica costruire il pacchetto utilizzando solo poche autofunzioni raggruppate attorno ad una determinata energia o addirittura con un’unica autofunzione.

³¹Si ricordi che questo significa che la funzione di Bloch è un’autofunzione dell’Hamiltoniana dell’elettrone in un reticolo.

e dunque la velocità in funzione di k , cioè per ciascuno stato di banda con un certo valore di k ⁽³²⁾ è $v(k) = 2A \sin ka$:



Dunque anche la velocità è una funzione periodica di k .

Questo concetto di velocità diventa particolarmente utile per quei valori di k per i quali la relazione di dispersione $E(k)$ è all'incirca a tangente orizzontale.³³ Questo accade nei tre punti $k = 0, \pm\pi/a$.

Se si sviluppa la relazione di dispersione in serie intorno a questi punti e si tronca lo sviluppo al secondo ordine, si ottiene una relazione di dispersione quadratica in k , in quanto il termine del primo ordine, in cui compare la derivata prima, evidentemente si annulla:³⁴

$$E(k) = E_0 + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E}{dk^2} \right|_{k=k_0} (k - k_0)^2 \quad k = 0, \pm\pi/a$$

Dunque per questi valori e nei loro pressi, la relazione di dispersione ha la stessa dipendenza da k di quella di particella libera:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Per portare fino in fondo questa analogia, si può assegnare all'elettrone una *massa efficace* m^* definita da:

$$m^* = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{d^2 E}{dk^2} \right|_{k=k_0}$$

Nel modello dell'elettrone fortemente legato, la relazione di dispersione è tale che l'approssimazione è valida ai due bordi e al centro della prima zona di Brillouin. Al centro la massa efficace è positiva, ai bordi è negativa. Allontanandosi da queste zone, il concetto di massa efficace inizia a perdere di significato.

Se si passa in tre dimensioni, non è detto che gli estremi della banda si abbiano per valori al bordo della zona (cella) di Brillouin.³⁵ Nei sistemi tridimensionali può succedere anche che i coefficienti dello sviluppo di $E(k)$ siano diversi per le tre direzioni. In tal caso si deve parlare piuttosto di *tensore di massa efficace* e quindi si dovranno usare masse efficaci diverse in direzioni diverse.

Una volta introdotto – nelle zone in cui è possibile – il concetto di massa efficace, si può usare un'approssimazione semi-classica e descrivere l'elettrone effettivamente come una particella classica. Sotto certi aspetti, si può supporre che l'Hamiltoniana (classica) di questa particella sia la funzione $E(k)$, funzione che esprime la forma di banda:

$$\bar{H} = E(k) = E_0 + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 E}{dk^2} \right|_{k=k_0} (k - k_0)^2 \quad k = 0, \pm\pi/a$$

³²Scelto naturalmente tra quelli permessi dalle condizioni al contorno.

³³Per i quali, fra l'altro, la funzione è circa parabolica rispetto a k .

³⁴Questo vale per la banda del modello dell'elettrone fortemente legato in una dimensione, per il quale c'è appunto una sola banda. Se si prende il modello di Kronig-Penney c'è un susseguirsi di bande ed in questi punti k_0 c'è un susseguirsi di massimi e minimi. Se poi si passa in tre dimensioni, le cose si complicano ulteriormente, ma il discorso è sostanzialmente lo stesso.

³⁵Per esempio, per il silicio si hanno 6 minimi in 6 punti particolari dello spazio k .

Si segue dunque l'analogia con la particella libera usando un formalismo classico. Se questa è vista come una Hamiltoniana, il secondo termine è un'energia cinetica a patto di considerare la quantità $\hbar k$ come un momento cinetico. In fisica dello stato solido questo viene chiamato *quasi-momento*.³⁶

4.5.3 Comportamento in presenza di campo elettrico

Se si tratta l'elettrone come una particella classica con momento cinetico $\hbar k$ e la cui Hamiltoniana è la forma di banda, si può capire in maniera semplice cosa accade in presenza di un campo elettrico esterno e quindi ci si può occupare del trasporto di carica all'interno dei solidi.

La presenza di un campo elettrico esterno \mathcal{E} si può rappresentare aggiungendo un termine all'Hamiltoniana del sistema che diventa:

$$\bar{H} = E(\hbar k) + e\mathcal{E}x$$

questa è la prima equazione di Hamilton–Jacobi, che fornisce $\frac{dx}{dt}$. La seconda equazione di Hamilton–Jacobi, che fornisce $\frac{dp}{dt}$, ovvero in questo caso $\frac{dk}{dt}$, è:

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -e\mathcal{E}$$

Quest'ultima è un'equazione differenziale in $k(t)$, che si risolve banalmente integrando i due membri, fornendo:

$$k(t) = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar}t$$

Dunque se si applica un campo elettrico al cristallo e vale l'approssimazione semi-classica, k cresce linearmente nel tempo. Siccome il valore di $k = \pi/a$ è del tutto equivalente al valore $k = -\pi/a$, quando k crescendo (o decrescendo, a seconda del segno della carica) arriva al bordo della (prima) zona di Brillouin, effettua una riflessione alla Bragg riapparendo dall'altra parte della zona di Brillouin e ricominciando a spazzarla.

Si noti però che man mano che il valore di k cambia, questo assume valori per i quali perde di significato la massa efficace. Inoltre si ha un comportamento strano dell'Hamiltoniana, che non è più quadratica, ma contiene anche un termine lineare in p .

Tuttavia, per una sorta di continuità, si può continuare ad adoperare l'analogia con una particella libera semi-classica. Si noti anche che la definizione di velocità di questa particella libera non dà problemi, perché rimane invece definita per ogni valore di k . In questi casi si può quindi parlare di pacchetto d'onda che si muove con una certa velocità.

4.5.4 Riempimento delle bande

Occorre ora far entrare in gioco il Principio di Pauli. Uno stato di banda può infatti essere occupato al più da due elettroni con spin opposto: quindi ogni valore di k è due volte degenere.

D'altra parte il numero di stati di banda, all'interno di ogni banda, è pari al numero di atomi che formano il reticolo³⁷. Allora, se ogni atomo contribuisce con un elettrone, la banda è semipiena perché ognuno dei possibili stati di Bloch è occupato da un solo elettrone. Se invece ogni atomo contribuisce con due elettroni, la banda è completamente piena.

Proposizione sul trasporto di corrente

Una banda completamente piena non può trasportare corrente e quindi *il trasporto di corrente può avvenire solo quando la banda è semipiena*.

Dimostrazione

Si è visto che in uno schema semi-classico l'applicazione di un campo elettrico ha l'effetto di far cambiare i valori di k di ogni stato di banda. Se si suppone che la catena di atomi sia indefinita e

³⁶In effetti, quella scritta è la prima equazione di Hamilton–Jacobi del sistema, perché fornisce la $\frac{dx}{dt}$ del sistema, ovvero la velocità.

³⁷Lo si è visto in particolare nel modello dell'elettrone fortemente legato, §4.4.

quindi ci siano infiniti stati di banda e se si applica un campo elettrico, accade che gli stati “saltano” l’uno nell’altro.

Si cercherà ora la velocità media degli stati nei tre casi di: 1) assenza di campo elettrico esterno, 2) campo elettrico con banda piena e 3) campo elettrico con banda semipiena.

Assenza di campo esterno

Se non c’è nessun campo elettrico esterno, a causa della simmetria della relazione di dispersione rispetto a k , indipendentemente dal fatto che la banda sia piena o semipiena, per ogni stato con un certo valore di k , ne esiste un altro col valore opposto di k .³⁸ Dunque, *in assenza di campo la velocità media è nulla.*

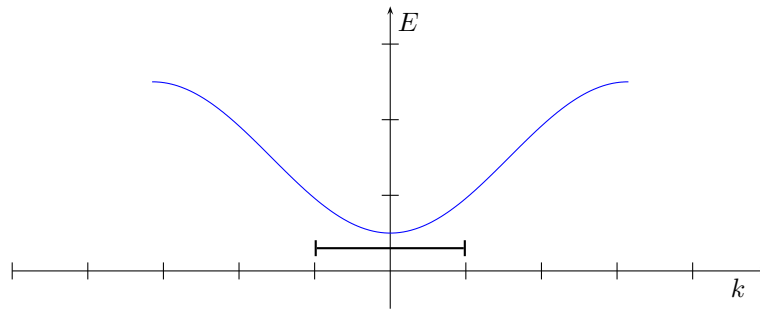
Banda piena

Se si applica il campo elettrico esterno ad un solido la cui banda è piena (cioè dove tutti gli stati permessi sono occupati), succede che ogni elettrone passa da uno stato al successivo ma la situazione rimane praticamente immutata e la velocità media rimane nulla (si ricordi che al bordo della banda l’elettrone riappare all’estremo opposto a causa della riflessione di Bragg). Si suppone naturalmente che il campo sia abbastanza debole da rendere impossibile il salto da uno stato di una banda ad uno stato di un’altra banda.

Dunque, *anche in caso di banda piena, la velocità media è nulla.*

Banda semipiena

In questo caso si ha un insieme di stati occupati, corrispondente ad un segmento della zona di Brillouin, e non a tutta la zona:



infatti, quando all’inizio non c’è ancora il campo elettrico, gli stati si dispongono al centro occupandoli a partire dalle energie più basse via via verso le più alte. Quando si accende il campo elettrico esterno, secondo il modello sviluppato qui il valore di k di ogni stato di banda si sposta e quindi questo segmento trasla fino al bordo della zona di Brillouin. Arrivato al bordo si “riflette” a causa della periodicità della relazione di dispersione (riflessione di Bragg).

Dunque *nel caso di banda semipiena e campo elettrico esterno, la velocità media non è nulla, ma oscilla perché la distribuzione dei valori di k occupati non è simmetrica.*

Questo modello in definitiva prevede che applicando un campo elettrico ad un reticolo cristallino con banda semipiena (conduttore) si ottiene una corrente alternata.

Si procederà quindi a stimare secondo il modello l’ordine di grandezza della frequenza di oscillazione di questa corrente alternata. Dall’equivalente della seconda equazione di Hamilton–Jacobi si è calcolata la $k(t)$, che è data da:

$$k(t) = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar}t$$

e quindi l’ordine di grandezza della frequenza della corrente alternata è dato da:

$$\nu \equiv \frac{1}{t} = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar}k$$

³⁸Bisogna aggiungere il fatto che gli stati di banda vengono occupati uniformemente partendo dalle energie più basse e salendo progressivamente.

L'ordine di grandezza di \hbar è 10^{-15} eV·s, mentre quello di k è quello di $2\pi/a$ e quindi quello dell'inverso del raggio di Bohr, 10^8 cm $^{-1}$. Per $e\mathcal{E}$ si può considerare come ordine di grandezza 1. Si ottiene quindi una frequenza dell'ordine di 10^{-7} s, ovvero 10 MHz.

Questo non si osserva mai sperimentalmente, quello che si osserva invece è la cosiddetta legge di Ohm. Quindi il modello deve essere ritoccato.

4.5.5 Un modello più accurato

Il problema è che il modello studiato non sta tenendo conto delle deformazioni del reticolo, considerandolo al contrario come indeformabile, ovvero tale che la distanza tra gli atomi a sia costante lungo tutto il reticolo. In realtà il reticolo si deforma, e queste deformazioni sono di due tipi.

Deformazioni di primo tipo: sono deformazioni dovute ad imperfezioni del reticolo, sono quindi deformazioni statiche, ovvero costanti nel tempo.

Deformazioni di secondo tipo: sono deformazioni dovute alle vibrazioni termiche del reticolo, che sono quindi deformazioni variabili nel tempo.

Sugli elettroni l'effetto di entrambe queste deformazioni è lo stesso, se si ricorda che vale l'approssimazione adiabatica: questa approssimazione prevede infatti che gli elettroni seguano fedelmente i movimenti dei nuclei (ioni) attorno ai quali sono dislocati.

Una vibrazione del reticolo può inoltre sempre essere descritta con un modo normale di oscillazione, e quindi in definitiva come un fonone che viaggia lungo il reticolo (§4.3).

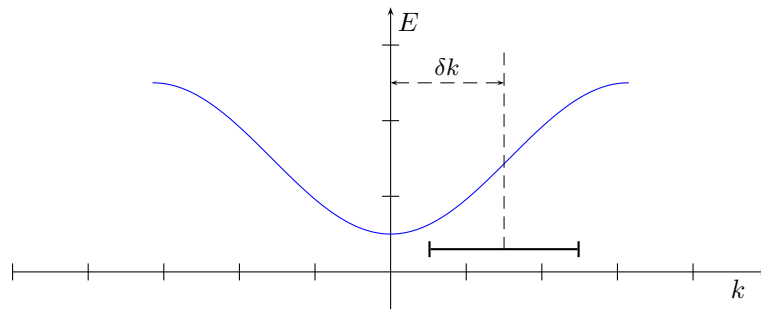
In entrambi i casi quando l'elettrone,³⁹ spostandosi nel reticolo, incontra una deformazione, avviene una sorta di "urto".

Se l'elettrone incontra una deformazione del reticolo dovuta alla vibrazione (termica o altro) si può descrivere la situazione come un urto tra lo stato di banda e un fonone. Si tratta in questo caso di una interazione in cui viene scambiata dell'energia, e lo stato di banda perde velocità (un fonone, alla stregua di un elettrone, trasporta e scambia energia). Dunque, è schematizzabile come un urto perfettamente elastico.

La deformazione statica dovuta ad una imperfezione del reticolo (casuale o ottenuta artificialmente con un *drogaggio*) è invece come un ostacolo rigido, contro cui l'elettrone ha un urto anelastico, che non fa scambiare energia ma momento cinetico.

A causa di questi fenomeni dissipativi, dopo un tempo caratteristico τ (molto breve) il segmento di valori di k popolati, sull'asse k del grafico della relazione di dispersione, si ferma e quindi la velocità media degli elettroni raggiunge un valore finale, che manterrà nel tempo.

Per calcolare la dislocazione δk del segmento:



si ricorre ancora all'espressione della velocità di spostamento di k :

$$\delta k = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar}\tau$$

In tre dimensioni invece di un segmento sull'asse k si ha una sfera nello spazio \vec{k} , detta *sfera di Fermi*. Per collisioni con impurezze si ha una variazione del solo k .

Ogni elettrone a regime, cioè dopo il transiente τ , ha variato il suo quasi-momento di $\hbar\delta k$. Per ottenere la velocità basta dividere questa quantità per la massa efficace. Poiché all'istante iniziale

³⁹In astratto, lo stato di banda.

senza campo esterno la velocità (in media) era zero, questa rappresenta anche la velocità costante finale.

Se n è il numero di elettroni per unità di volume, la corrente è dunque:

$$j = n \frac{\hbar \delta k}{m^*} e$$

e sostituendo l'espressione di δk si ottiene:

$$j = n \frac{\hbar e \mathcal{E} \tau}{m^*} e = \frac{n \hbar e^2 \tau}{m^*} \mathcal{E} \equiv \sigma \mathcal{E}$$

che esprime piena coerenza con la legge di Ohm: proporzionalità tra corrente e campo applicato, tramite il fattore $\sigma = \frac{n \hbar e^2 \tau}{m^*}$.

Meccanica Statistica

5.1 Distribuzioni statistiche

Si daranno preliminarmente alcune definizioni.

Sistema statistico: Si tratta del sistema in studio, costituito da un numero elevato di elementi, detti *componenti del sistema*, tutti uguali tra loro. Le componenti sono caratterizzate unicamente dalla loro energia, che si supponrà (quasi) sempre quantizzata.

Stato di equilibrio: si definisce come lo stato del sistema in cui i numeri di occupazione di ogni livello d'energia, cioè il numero di componenti che hanno una determinata energia, siano indipendenti dal tempo, o al limite fluttuanti intorno a dei valori medi costanti nel tempo.

Microstato: stato del sistema descritto specificando lo stato, in particolare il livello energetico, di ogni componente.

Stato macroscopico o macrostato: stato descritto specificando due grandezze macroscopiche, come ad esempio l'energia totale e il numero di particelle.

Ipotesi di debole interazione: si suppone che le componenti del sistema interagiscano debolmente tra loro, in modo da poter approssimare l'energia totale del sistema con la somma delle energie delle componenti. Si noti che questa interazione deve comunque esistere perché se non ci fosse interazione tra le componenti e il sistema è isolato (come si supponrà spesso), l'energia delle varie componenti non potrebbe mai variare.

Funzione di distribuzione all'equilibrio: descrive i numeri di occupazione dei vari stati del sistema in funzione dell'energia degli stati. Se ogni livello energetico contiene un solo stato, questa definizione risulta corretta. Se invece, più in generale, esistono più stati che hanno la stessa energia, bisogna precisare che la distribuzione all'equilibrio non esprime il numero di componenti che (all'equilibrio, appunto) possiedono una certa energia, piuttosto il numero di componenti che all'equilibrio si trovano in ognuno degli stati che hanno una certa energia.

Nota sulla degenerazione e la densità in energia

Il fatto che lo stato delle componenti sia caratterizzato solo dalla loro energia è una semplificazione. Anche se per questo primo approccio si può considerare buona, bisogna tenere presente che in generale ogni componente del sistema può avere diversi stati tutti con la stessa energia. Un esempio di questa situazione si può vedere già nella trattazione del gas perfetto (§5.2). Nel caso in cui le energie delle componenti formino un continuo, bisogna passare dal concetto di *degenerazione del livello energetico* al concetto di *densità degli stati in energia*. In altre parole, invece di dire che per ogni livello energetico possono esistere più stati, si dice che nell'intervallo di energia $[E, E + dE]$ può esistere un numero di stati variabile dipendente da E .

5.1.1 Distribuzioni Classiche: Maxwell–Boltzmann

Nella teoria di Maxwell, l'interazione è schematizzata come un urto tra le varie componenti del sistema. Queste interazioni sono la causa del cambiamento dei numeri di occupazione, quindi della variazione della popolazione dei livelli energetici.

Il numero di processi di interazione che nell'unità di tempo portano due componenti dagli stati i e j agli stati k e l si definisce *velocità di transizione per interazione elementare*. Questa velocità di transizione risulta proporzionale:

- alla velocità relativa delle componenti, detta v_{ij} ,
- al numero di componenti nello stato i e nello stato j per unità di volume, detti rispettivamente N_i e N_j ,
- ad una sorta di sezione d'urto relativa al processo di interazione $ij \rightarrow kl$, detta $\sigma_{ij \rightarrow kl}$

avrà pertanto la forma:¹

$$R_{ij \rightarrow kl} = v_{ij} N_i N_j \sigma_{ij \rightarrow kl}$$

La velocità relativa e la sezione d'urto possono essere accorpate in quella che si definisce *velocità di transizione per singola componente*, scrivendo quindi:

$$R_{ij \rightarrow kl} = N_i N_j T_{ij \rightarrow kl}$$

In modo analogo si possono definire le velocità di uscita (velocità con cui diminuisce il numero di occupazione dello stato i -simo) e di ingresso (velocità con cui aumenta il numero di occupazione dello stato i -simo):

$$R_{i\text{USC.}} = N_i \sum_{j,k,l} N_j T_{ij \rightarrow kl}$$

$$R_{i\text{ING.}} = \sum_{j,k,l} N_k N_l T_{kl \rightarrow ij}$$

Supponendo che i processi di interazione siano invarianti per inversione temporale, cosa vera per tutti i tipi di interazione in studio, deve risultare $T_{ij \rightarrow kl} = T_{kl \rightarrow ij}$.

Essendo interessati allo stato di equilibrio, si impone che per tutti gli stati siano uguali le velocità di transizione in ingresso ed in uscita:

$$R_{i\text{USC.}} = R_{i\text{ING.}} \quad \rightarrow \quad N_i \sum_{j,k,l} N_j T_{ij \rightarrow kl} = \sum_{j,k,l} N_k N_l T_{kl \rightarrow ij} \quad \forall i$$

Introducendo l'ipotesi semplificativa che, presa una coppia di stati di partenza ij e una coppia di stati di arrivo kl , valga anche:

$$N_i N_j T_{ij \rightarrow kl} = N_k N_l T_{kl \rightarrow ij}$$

ovvero che l'uguaglianza fra sommatorie sia valida perché le somme sono uguali termine a termine (*ipotesi del bilancio dettagliato*), si ricava che all'equilibrio vale la relazione:

$$N_i N_j = N_k N_l$$

ovvero: *date due componenti interagenti, il prodotto tra i numeri di occupazione dei due stati di partenza (prima dell'interazione) è uguale al prodotto tra i numeri di occupazione dei due stati di arrivo (dopo l'interazione).*² Passando ai logaritmi si trova:

$$N_i N_j = N_k N_l \rightarrow \ln N_i + \ln N_j = \ln N_k + \ln N_l \quad (5.1)$$

¹Questa velocità di transizione dipende dai numeri di occupazione dei livelli di partenza e non, per esempio, dai numeri di occupazione dei livelli di arrivo o altro, perché a seconda di quante componenti si trovano in quei due stati (con quelle due energie), è più o meno probabile, e quindi frequente, un processo di interazione $ij \rightarrow kl$.

²Si sta supponendo che il tipo di interazione sia a due componenti. Per quello che occorre qui, va bene anche un'ipotesi di interazione a tre o più componenti.

Se si suppone che l'energia si conservi in ogni interazione (urto perfettamente elastico) deve valere anche:

$$E_i + E_j = E_k + E_l \quad (5.2)$$

Si può quindi trovare una relazione tra l'energia e il numero di occupazione di ogni stato, imponendo che valgano la (5.1) e (5.2). La relazione più semplice è una relazione di proporzionalità tra l'energia e il logaritmo del numero di occupazione di ogni stato:

$$C \ln N_i = \beta E_i \quad \forall i$$

che una volta preso l'esponenziale fornisce:

$$N_i = e^{-c} e^{\beta E_i} \equiv \alpha e^{\beta E_i}$$

infine, includendo in α il volume, si passa dal numero di occupazione per unità di volume N_i al numero di occupazione n_i :³

$$n_i = \alpha e^{\beta E_i}$$

che è la *funzione di distribuzione all'equilibrio per sistemi classici*, o *distribuzione di Maxwell-Boltzmann*.

Questa relazione esprime la distribuzione delle componenti nei vari stati del sistema e afferma che questa distribuzione dipende dall'energia dei vari stati. *Occorre fare attenzione alla distinzione tra stato del sistema e livello energetico del sistema: infatti possono esserci in generale più stati con la stessa energia.*

Questa relazione è molto importante. Il modo di ricavarla utilizzato qui è un "metodo veloce", in seguito si vedrà un altro metodo, più rigoroso, che consiste concettualmente nel considerare le varie distribuzioni, i vari stati microscopici corrispondenti ad una certa energia E totale, e quindi di considerare quello di equilibrio come quello più probabile.

Questa funzione di distribuzione, che per sistemi classici è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, descrive lo stato microscopico (in particolare lo stato di equilibrio) del sistema, qualora siano specificati i due parametri α e β . Lo stato macroscopico è descritto fissando il numero totale di particelle N e l'energia totale del sistema E .

È utile quindi ricercare una relazione fra parametri macroscopici e microscopici del sistema. Per fare questo si utilizzano le due relazioni che rappresentano la conservazione della massa e dell'energia, e detto \mathcal{N} il numero di stati:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} N_i & = N \\ \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} E_i N_i & = E \end{cases}$$

ovvero:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \alpha e^{\beta E_i} & = N \\ \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \alpha E_i e^{\beta E_i} & = E \end{cases}$$

Dalla prima relazione, che è una sorta di condizione di normalizzazione, si ottiene la seguente espressione di α , che può quindi essere vista come una costante di normalizzazione:

$$\alpha \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} e^{\beta E_i} = N \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{N}{\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} e^{\beta E_i}}$$

La sommatoria che compare al denominatore prende il nome di *funzione di partizione*.

³ $N_i \cdot V = \alpha \cdot V e^{\beta E_i}$

Per ricavare β occorre fare l'ipotesi che i livelli energetici delle singole componenti (si è ipotizzato che l'energia sia quantizzata) siano equispaziati e molto fitti. Si noti che se i livelli non fossero equispaziati si dovrebbe aggiungere una densità di stati, funzione dell'energia. Questa considerazione è analoga a quella fatta sulla degenerazione nella nota a pagina 241.⁴

Fatte queste precisazioni, si possono esprimere le due leggi di conservazione tramite degli integrali:

$$\begin{cases} \int_0^{+\infty} \alpha e^{\beta E_i} dE_i & = N \\ \int_0^{+\infty} \alpha E_i e^{\beta E_i} dE_i & = E \end{cases}$$

Si noti che l'intervallo di integrazione deve comprendere tutte le energie.⁵

Nota sul segno di β : se l'energia del sistema non è limitata, affinché gli integrali siano finiti la costante β deve essere negativa, in modo che l'esponenziale si annulli a $+\infty$. Se l'energia del sistema fosse invece limitata superiormente, nulla si potrebbe dire sul segno di β .

Questi integrali sono validi nell'ipotesi che ogni livello energetico contenga un solo stato, cioè che ogni stato abbia una differente energia. Questo non è in generale vero, come contro-esempio si veda ancora il caso del gas perfetto, per trattare il quale occorre anche calcolare la degenerazione, ossia quanti stati hanno un'energia compresa tra E e $E + dE$.

Il primo integrale vale:

$$\int_0^{+\infty} \alpha e^{\beta E_i} dE_i = \left[\frac{\alpha}{\beta} e^{\beta E_i} \right]_0^{+\infty} = \frac{\alpha}{\beta} (0 - 1) = -\frac{\alpha}{\beta}$$

Per il secondo integrale invece:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \alpha E_i e^{\beta E_i} dE_i &= \alpha \left\{ \left[E_i \frac{e^{\beta E_i}}{\beta} \right]_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty} \frac{e^{\beta E_i}}{\beta} dE_i \right\} = \\ &= \alpha \left\{ (0 - 0) - \left[\frac{1}{\beta} e^{\beta E_i} \right]_0^{+\infty} \right\} = \\ &= -\alpha \left(0 - \frac{1}{\beta^2} \right) = \frac{\alpha}{\beta^2} \end{aligned}$$

quindi le due equazioni che rappresentano il legame fra i parametri macroscopici e microscopici sono:

$$\begin{cases} N & = -\frac{\alpha}{\beta} \\ E & = \frac{\alpha}{\beta^2} \end{cases}$$

Significato fisico di β

Utilizzando la prima relazione nella seconda si ha:

$$E = \frac{1}{\beta} \frac{\alpha}{\beta} = -\frac{N}{\beta}$$

da cui $\beta = -N/E$. Da questa relazione segue che:

$$-\frac{1}{\beta} = \frac{E}{N} = \langle E_i \rangle$$

⁴Un esempio di sistema in cui i livelli non sono equispaziati e quindi bisogna tenere conto della densità degli stati è il gas perfetto (§5.2).

⁵Non compaiono energie negative perché lo zero dell'energia corrisponde allo zero assoluto, in analogia al confronto dell'energia media per particella di un gas perfetto con il calore specifico a volume costante in §5.2.

si può allora fare la posizione:

$$\boxed{-\frac{1}{\beta} \equiv k_B T}$$

Questa posizione ha senso, perché questa quantità soddisfa il principio zero della termodinamica.

Si possono quindi utilizzare le espressioni trovate in precedenza per α e β (inverso della temperatura) per riscrivere la distribuzione di Maxwell–Boltzmann. Si ottiene così una formula che in un certo senso è un po' ibrida, perché contiene sia quantità macroscopiche (l'energia di singolo stato) che macroscopiche (temperatura), ma che è sicuramente più espressiva.

Sostituendo nella:

$$N_i = \alpha e^{\beta E_i}$$

si ricava:

$$N_i = \frac{N e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}$$

se si divide per il numero totale di componenti del sistema N , si ottiene la distribuzione che esprime la frazione di componenti in ogni stato, ovvero l'espressione definitiva della *distribuzione di Maxwell–Boltzmann*:

$$\boxed{n_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}}$$

5.1.2 Distribuzioni quantistiche: Fermi–Dirac e Bose–Einstein

Se invece si considera un sistema quantistico, si devono apportare alcune modifiche al ragionamento precedente. In questo caso, infatti, non è più possibile supporre che la velocità di transizione dipenda solo dal numero di occupazione degli stati di provenienza.

È immediato convincersi di questo fatto nel caso dei fermioni, poiché se lo stato di arrivo è occupato, non ci può essere transizione a causa del principio di Pauli. Quindi i numeri di occupazione saranno solo 0 o 1. Da notare però che in realtà i numeri di occupazione sono valori medi sul volume e nel tempo e questo produce numeri di occupazione non interi. Per i fermioni i numeri di occupazione avranno quindi un valore compreso tra 0 e 1.

Se un certo stato di arrivo ha un certo numero di occupazione n ($0 < n < 1$), la probabilità che il processo avvenga è il complemento ad 1 di questa quantità e quindi la velocità di transizione per i *fermioni* è data da:

$$R_{ij \rightarrow kl} = T_{ij \rightarrow kl} n_i n_j (1 - n_k)(1 - n_l)$$

mentre quella per *bosoni* è data da:⁶

$$R_{ij \rightarrow kl} = T_{ij \rightarrow kl} n_i n_j (1 + n_k)(1 + n_l)$$

questo ha delle conseguenze sulla condizione di equilibrio. Ripercorrendo i calcoli fatti in precedenza, la velocità di transizione in uscita e in ingresso da un certo stato i è data da:

$$R_{i\text{USC.}} = n_i \sum_{j,k,l} T_{ij \rightarrow kl} n_j (1 \mp n_k)(1 \mp n_l)$$

$$R_{i\text{ING.}} = (1 \mp n_i) \sum_{j,k,l} T_{kl \rightarrow ij} n_k n_l (1 \mp n_j)$$

Siccome qui interessa lo stato di equilibrio, occorre imporre che per tutti gli stati siano uguali le velocità di transizione in ingresso ed in uscita:

$$\forall i \quad R_{i\text{USC.}} = R_{i\text{ING.}}$$

$$\forall i \quad n_i \sum_{j,k,l} T_{ij \rightarrow kl} n_j (1 \mp n_k)(1 \mp n_l) = (1 \mp n_i) \sum_{j,k,l} T_{kl \rightarrow ij} n_k n_l (1 \mp n_j)$$

⁶Riferirsi al §2.6

Introducendo l'ipotesi del bilancio dettagliato l'uguaglianza diventa un'uguaglianza termine a termine:

$$T_{ij \rightarrow kl} n_i n_j (1 \mp n_k)(1 \mp n_l) = T_{kl \rightarrow ij} (1 \mp n_i)(1 \mp n_j) n_k n_l$$

Se si suppone infine l'invarianza per inversione temporale, si ha $T_{ij \rightarrow kl} = T_{kl \rightarrow ij}$ per cui all'equilibrio si ha:

$$\begin{aligned} n_i n_j (1 \mp n_k)(1 \mp n_l) &= (1 \mp n_i)(1 \mp n_j) n_k n_l \rightarrow \\ \frac{n_i}{(1 \mp n_i)} \frac{n_j}{(1 \mp n_j)} &= \frac{n_k}{(1 \mp n_k)} \frac{n_l}{(1 \mp n_l)} \end{aligned}$$

e prendendo i logaritmi naturali:

$$\ln \frac{n_i}{(1 \mp n_i)} + \ln \frac{n_j}{(1 \mp n_j)} = \ln \frac{n_k}{(1 \mp n_k)} + \ln \frac{n_l}{(1 \mp n_l)}$$

Occorre quindi trovare una relazione tra numero di occupazione e energia dello stato che soddisfi quest'ultima equazione, questo insieme alla conservazione dell'energia per ogni singola interazione che è espressa da:

$$E_i + E_j = E_k + E_l$$

La relazione più semplice ipotizzabile è ancora quella di proporzionalità termine a termine:

$$C \ln \frac{n_i}{1 \mp n_i} = \beta E_i$$

che passando agli esponenziali fornisce:

$$\begin{aligned} \frac{n_i}{1 \mp n_i} &= \alpha e^{\beta E_i} \rightarrow \\ n_i &= \alpha e^{\beta E_i} \mp n_i \alpha e^{\beta E_i} \rightarrow \\ n_i (1 \pm \alpha e^{\beta E_i}) &= \alpha e^{\beta E_i} \rightarrow \\ n_i &= \frac{\alpha e^{\beta E_i}}{1 \pm \alpha e^{\beta E_i}} \end{aligned}$$

posto $\alpha = e^{-\mu\beta}$ si ricava:

$$n_i = \frac{e^{-\mu\beta} e^{\beta E_i}}{1 \pm e^{-\mu\beta} e^{\beta E_i}} = \frac{\alpha e^{\beta(E_i - \mu)}}{1 \pm \alpha e^{\beta(E_i - \mu)}} = \frac{\alpha e^{\beta(\mu - E_i)} e^{\beta(E_i - \mu)}}{e^{\beta(\mu - E_i)} \pm e^{\beta(\mu - E_i)} \alpha e^{\beta(E_i - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\mu - E_i)} \pm 1}$$

ovvero la forma definitiva per la *distribuzione all'equilibrio per sistemi quantistici*:

$$\boxed{n_i = \frac{1}{e^{\frac{(E_i - \mu)}{k_B T}} \pm 1}} \quad (5.3)$$

Questa formula descrive dunque la distribuzione all'equilibrio per sistemi quantistici. Il + vale per i fermioni e fornisce la cosiddetta *distribuzione di Fermi-Dirac*, mentre il segno - vale per i bosoni e fornisce la cosiddetta *distribuzione di Bose-Einstein*.

Per i fermioni μ rappresenta l'energia di Fermi, ovvero la massima energia occupata dai fermioni quando il sistema si trova allo zero assoluto. Infatti effettuando il limite per $T \rightarrow 0$, al di sopra di μ l'esponenziale è negativo e n tende a zero. Per tutti gli stati con energia minore di μ l'occupazione è 1, per gli altri è 0.

5.1.3 Distribuzioni di particelle classiche: calcolo standard

Si è detto in precedenza che il modo con cui si sono ricavate le distribuzioni all'equilibrio era il più diretto, ma non l'unico. Si vedrà ora un modo alternativo di ricavare queste distribuzioni.

Si consideri un sistema classico, ovvero un sistema di particelle identiche ma distinguibili. Uno stato macroscopico è caratterizzato dal numero totale di particelle e dall'energia totale: se si ha a che

fare con particelle classiche, che sono distinguibili, ad uno stato macroscopico corrispondono quindi diversi microstati.

Si postula che la distribuzione all'equilibrio è quella con la massima probabilità.

Si deve dunque attribuire a ciascun microstato una certa probabilità. Per fare questo si deve introdurre l'ipotesi che tutti i microstati corrispondenti alla stessa energia totale sono equiprobabili.

In realtà questa ipotesi non è corretta.

Non è vero infatti che l'equilibrio sia caratterizzato dalla sola specificazione dell'energia. Esistono degli ulteriori vincoli (altre leggi di conservazione) che fanno sì che alcuni microstati con la stessa energia totale non siano permessi, o comunque siano meno probabili.

Per esempio, volendo tenere conto della conservazione della quantità di moto, non si può considerare sullo stesso piano, cioè equiprobabili, degli stati in cui il centro di massa è in quiete o è in moto. Si pensi per esempio ad un gas perfetto all'equilibrio termodinamico. Sebbene l'energia totale sia la stessa, è molto improbabile che tutte le molecole si spostino nella stessa direzione, spostando così il centro di massa del sistema.⁷

Tuttavia, questi stati non probabili sono in numero così ridotto che se si considerano equiprobabili agli altri l'errore commesso è trascurabile. Inoltre c'è un altro aspetto: i vari valori delle probabilità dei vari stati sono molto piccati attorno al valore massimo. Quindi, se si considerano solo gli stati con il massimo valore della probabilità, gli stati non presi in considerazione sono molto pochi.

Si deve dunque definire la probabilità di ciascun microstato.⁸ Ogni microstato è specificato dal numero di componenti componenti (particelle) per ciascun livello energetico.

Per ottenere la probabilità di un microstato, nell'ipotesi di equiprobabilità, è sufficiente contare il numero di modi in cui si può realizzare il microstato. Per passare dal numero di modi alla probabilità, basta aggiungere una costante moltiplicativa che normalizza all'unità la somma di tutte le probabilità.⁹

Si supponga quindi che il numero totale delle componenti sia N e che ci sia un certo numero n di livelli occupati con certi numeri di occupazione: N_1, N_2, \dots, N_n .

Si immagini ora il processo di riempimento degli stati.

Primo livello.

Esistono N modi per scegliere la prima componente nel primo livello, $(N - 1)$ modi per scegliere la seconda e $(N - N_1 + 1)$ modi per scegliere l' N_1 -esima e ultima componente del primo livello. In totale, i modi per riempire il primo livello sembrerebbero essere:

$$N(N - 1)(N - 2) \cdot \dots \cdot (N - N_1 + 1) = \frac{N(N - 1)(N - 2) \cdot \dots \cdot 1}{(N - N_1)(N - N_1 - 1) \cdot \dots \cdot 1} = \frac{N!}{(N - N_1)!}$$

Questa uguaglianza dice solamente che il prodotto degli ultimi $N_1 + 1$ numeri – da quello subito dopo $N - N_1$ fino a $N - 1$, si può scrivere come il rapporto tra il prodotto di tutti i numeri da 1 a N fratto il prodotto tra i primi (e quindi i termini estranei si semplificano).

Le particelle classiche sono però identiche ma *distinguibili*. Dunque nel contare i modi possibili di costruire il microstato si è contato come due diversi modi il caso in cui si mette prima la particella 'a' e poi la particella 'b' e il caso in cui si mette prima la particella 'b' e poi la particella 'a'. In realtà non devono essere considerati come due modi distinti perché ai fini dell'energia conta solo che le due particelle si trovino nel primo livello. Si è quindi sovrastimata la probabilità: si deve dividere ancora per il numero di modi in cui si possono ordinare le N_1 particelle. Tale numero¹⁰ è $N_1!$. La probabilità è quindi data da:

$$\mathcal{P}_1 = \frac{N!}{(N - N_1)!N_1!} \equiv \binom{N}{N_1}$$

⁷Questo perché la conservazione della quantità di moto implica che ad ogni urto le particelle si muovano in direzioni opposte e comunque diverse.

⁸Questa probabilità, all'equilibrio, coincide con l'entropia

⁹Questo naturalmente perché la probabilità di avere uno qualunque degli stati deve essere 1.

¹⁰Si tratta del numero di permutazioni di N_1 oggetti.

che poi è il coefficiente binomiale di N su N_1 che esprime il numero di combinazioni semplici di N oggetti di classe N_1 ,

Secondo livello.

Ripetendo il ragionamento fatto per il primo livello, si trova che esistono $(N - N_1)$ modi per scegliere la prima componente nel secondo livello, $(N - N_1 - 1)$ modi per scegliere la seconda e $(N - N_1 - N_2 + 1)$ modi per scegliere l' N_2 -esima e ultima componente del secondo livello. In totale, i modi per riempire il secondo livello sono:

$$\begin{aligned} & (N - N_1)(N - N_1 - 1)(N - N_1 - 2) \cdots (N - N_1 - N_2 + 1) = \\ &= \frac{(N - N_1)(N - N_1 - 1)(N - N_1 - 2) \cdots 1}{(N - N_1 - N_2)(N - N_1 - N_2 - 1) \cdots 1} = \\ &= \frac{(N - N_1)!}{(N - N_1 - N_2)!} \end{aligned}$$

il numero di modi con cui si possono ordinare le N_2 particelle è allora:

$$\mathcal{P}_2 = \frac{(N - N_1)!}{(N - N_1 - N_2)!N_2!}$$

Terzo livello.

In maniera analoga:

$$\mathcal{P}_3 = \frac{(N - N_1 - N_2)!}{(N - N_1 - N_2 - N_3)!N_3!}$$

k-simo livello.

$$\mathcal{P}_k = \frac{(N - \sum_{i=1}^{k-1} N_i)!}{(N - \sum_{i=1}^k N_i)!N_k!}$$

n-simo livello.

Si tratta dell'ultimo livello occupato. Ricordando che $0! = 1$:

$$\mathcal{P}_n = \frac{(N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i)!}{(N - \sum_{i=1}^n N_i)!N_n!} = \frac{(N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i)!}{(N - N)!N_n!} = \frac{(N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i)!}{N_n!}$$

Livelli successivi.

Se si scrive questa espressione per i livelli successivi, poiché i numeri di occupazione sono tutti nulli e poiché $0! = 1$, si ottiene 1.

Concludendo, il numero complessivo di modi di riempimento di tutti i livelli (che è proporzionale alla probabilità di un certo microstato) è il prodotto di questi modi di riempimento dei vari livelli:

$$\begin{aligned} & \frac{N!}{(N - N_1)!N_1!} \cdot \frac{(N - N_1)!}{(N - N_1 - N_2)!N_2!} \cdot \frac{(N - N_1 - N_2)!}{(N - N_1 - N_2 - N_3)!N_3!} \cdots \times \\ & \times \frac{(N - \sum_{i=1}^{k-1} N_i)!}{(N - \sum_{i=1}^k N_i)!N_k!} \cdots \frac{(N - \sum_{i=1}^{n-1} N_i)!}{N_n!} \cdot 1 \cdot 1 \cdots \end{aligned}$$

Ora, il numeratore della seconda frazione si semplifica con il primo fattore del denominatore della prima frazione, e così via. Rimane quindi:

$$\mathcal{W} = \frac{N!}{N_1!N_2! \cdots N_n!} = N! \prod_{\text{occupati } i} \frac{1}{N_i!}$$

Notare che questa quantità è pari al numero di permutazioni con ripetizione di N oggetti tra cui N_1 sono uguali tra loro, N_2 sono uguali tra loro, \dots N_n sono uguali fra loro.

Questa quantità è proporzionale alla probabilità a meno di una costante di normalizzazione. Come detto, la normalizzazione consiste nel richiedere che la probabilità che si abbia uno qualunque di tutti i possibili microstati sia l'unità. Con il termine "tutti i possibili microstati" si intende tutti i possibili microstati che si ottengono facendo variare i numeri di occupazione, ferme restando le due costanti che caratterizzano l'equilibrio, ovvero il numero totale di particelle e l'energia totale.

Attualmente, senza normalizzare, questa probabilità complessiva non è pari all'unità. Infatti è la somma delle probabilità di ciascun microstato sommate su tutte le possibili scelte dei numeri di occupazione, con il vincolo che $\sum_{i=1}^N N_i E_i = E$ e la sua espressione è:

$$\sum_{\{N_1, N_2, \dots, N_n\}} \mathcal{W} = \sum_{\{N_1, N_2, \dots, N_n\}} N! \prod_{\text{occupati } i} \frac{1}{N_i!}$$

La costante di normalizzazione è dunque il numero di modi in cui si può ottenere l'energia totale del sistema, cioè quanti sono i modi in cui si possono suddividere le N particelle nei vari livelli energetici, ottenendo la stessa energia totale. In altre parole, poiché l'energia totale del sistema è $E = \sum_{i=1}^N N_i E_i$ ci si deve chiedere in quanti modi si possono scegliere i numeri N_1, N_2, \dots in modo che sia verificata questa relazione.

In realtà si lavorerà direttamente con \mathcal{W} , rinunciando alla normalizzazione, perché si ricerca solo la massima probabilità.

Calcolare il massimo di questa espressione non è comunque semplice, perché nella formula intervengono dei fattoriali. Per semplificare il compito, si può notare che il massimo di una funzione coincide con il massimo del logaritmo della funzione. Infatti, la condizione di massimo della funzione è data dall'annullarsi della derivata prima:

$$\frac{df(x)}{dx} = 0$$

mentre la derivata del logaritmo della funzione fornisce:

$$\frac{d}{dx} \ln f(x) = \frac{1}{f(x)} \frac{df(x)}{dx}$$

che si annulla o quando la derivata prima è nulla o quando la funzione diverge. Poiché in questo caso \mathcal{W} è una quantità finita (se tale è il numero di particelle), le due cose coincidono.

La funzione da massimizzare è quindi il logaritmo di \mathcal{W} :

$$\ln \mathcal{W} = \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} = \ln N! - \ln(N_1! N_2! \dots N_n!) = \ln N! - \sum_{i=1}^n \ln N_i!$$

ovvero imporre che la sua variazione sia nulla:

$$\delta(\ln \mathcal{W}) = \sum_{i=1}^n \delta(\ln N_i!) = 0$$

Visto che si tratta abitualmente con un numero elevato di particelle, questa relazione può essere messa in una forma più semplice utilizzando la formula di Stirling:¹¹

$$\sum_{i=1}^n \delta(\ln N_i!) = \sum_{i=1}^n \delta(N_i \ln N_i - N_i) = \sum_{i=1}^n (\ln N_i) \delta N_i = 0$$

¹¹Nella forma $\ln n! \simeq n \ln n - n$.

Tenendo ora conto che si tratta di un problema di massimo condizionato (le due condizioni essendo la conservazione del numero di particelle e conservazione dell'energia):

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \delta N_i = 0 \\ \sum_{i=1}^n E_i \delta N_i = 0 \\ \sum_{i=1}^n (\ln N_i) \delta N_i = 0 \end{cases}$$

si può applicare il metodo dei moltiplicatori di Lagrange introducendo i coefficienti α e β , assegnandoli, ad esempio, in modo che siano nulli i primi due termini δN_1 e δN_2 dell'equazione:

$$\sum_{i=1}^n (\alpha + \beta E_i + \ln N_i) \delta N_i = 0$$

il che si traduce nel dire che la somma dei termini in δN_i di questa equazione per $i > 2$ sia nulla, ovvero nell'imporre la condizione generale:¹²

$$\alpha + \beta E_i + \ln N_i = 0$$

ovvero in definitiva:

$$N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}$$

che è proprio la forma della distribuzione di Maxwell–Boltzmann.

5.2 Gas perfetto

Come applicazione delle distribuzioni statistiche, si riotterranno ora le proprietà del gas perfetto.

Si utilizzerà una descrizione quantistica, rifacendo successivamente una parte dei conti anche in formalismo classico. Il modello utilizzato è quello di un sistema di particelle identiche non interagenti confinate in una scatola di volume V . Questo modello è noto per essere stato discusso già più volte (ad esempio per il modello di Thomas–Fermi di atomo in §1.5, oppure per il modello di Einstein della radiazione in §2.6), e quindi già sono noti i livelli e la densità degli stati. Se il volume è abbastanza grande, questo sistema ha un continuo di livelli energetici che va da 0 a infinito, e quindi una certa densità degli stati.

Si vedrà che bisogna calcolare proprio questa densità degli stati per poter esprimere le due condizioni sul numero totale di particelle e sull'energia totale. Infatti nel caso di un sistema con livelli discreti queste due condizioni si scrivono come:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n N_i &= \sum_{i=1}^n e^{\alpha + \beta E_i} = N \\ \sum_{i=1}^n N_i E_i &= \sum_{i=1}^n E_i e^{\alpha + \beta E_i} = E \end{aligned}$$

nel caso i livelli possano considerarsi come un continuo, le sommatorie si trasformano in integrali.

Tuttavia, integrando sull'energia, si deve tenere conto della densità degli stati. Si deve cioè tenere conto del fatto che, sebbene il numero di componenti che si trova in ognuno degli stati del sistema sia espresso dalla distribuzione di Maxwell–Boltzmann, in questo caso il numero di stati contenuti nell'intervallo di energia $[E, E + dE]$ varia con E . Questa variazione è appunto espressa dalla densità degli stati in energia e dunque prima di integrare sull'energia si deve moltiplicare la distribuzione di Maxwell–Boltzmann per questa densità di stati.

Da queste due condizioni si ricava l'espressione di α e β in funzione di N e E . D'altronde questo è lo scopo ultimo della meccanica statistica: scrivere le grandezze macroscopiche in termini di grandezze microscopiche.

¹²I δN_i sono indipendenti fra loro, quindi i termini della somma devono essere nulli termine a termine.

5.2.1 Approccio Quantistico

Si vuole esprimere il numero totale degli stati e l'energia totale, sommando tutti i numeri di occupazione di tutti i livelli energetici e sommando tutti i numeri di occupazione di tutti i livelli energetici moltiplicati per l'energia di ogni stato rispettivamente.

Come detto precedentemente, se il volume della scatola è sufficientemente grande, si può supporre che i livelli energetici siano talmente fitti da variare con continuità, e dunque si può passare dalle somme agli integrali.

Nel fare questo, si deve tenere però presente che, sebbene la distribuzione di Maxwell-Boltzmann esprima il numero di componenti del sistema (molecole) che si trovano in un certo stato caratterizzato dall'energia E , il numero di stati che hanno energia compresa tra E e $E + dE$ non è costante, ma è espresso da una certa *densità degli stati in energia*. Come detto, quindi, prima di integrare sull'energia la distribuzione di Maxwell-Boltzmann deve essere moltiplicata per questa distribuzione degli stati in energia.

5.2.1.1 Densità degli stati in energia

Si deve quindi calcolare il numero di stati di ogni componente del sistema che hanno un'energia compresa tra E e $E + dE$.

Per arrivare a questa quantità si calcolerà per semplicità prima il numero di stati che hanno momento lineare compreso tra p e $p + dp$. Siccome infatti si tratta di particelle libere, la loro energia è solo energia cinetica e si può quindi esprimere in termini di momento lineare. Da questo si arriva facilmente alla densità degli stati in funzione dell'energia.

Nello spazio dei momenti, in cui ogni punto rappresenta uno stato del sistema con un certo momento, una sfera di raggio p contiene tutti gli stati con momento minore o uguale a p , mentre un guscio sferico di raggio p e spessore dp contiene evidentemente tutti gli stati con momento compreso tra p e $p + dp$. Nello spazio dei momenti il volume di questo strato sferico è $4\pi p^2 dp$. Se si stabilisce che in questo spazio delle p uno stato è rappresentato non da un punto, ma da un volumetto h^3 (si può pensare agli errori di misura, o al principio di indeterminazione stesso), allora il rapporto tra il volume dello strato sferico appena calcolato e questo volumetto fornisce il numero di stati con momento compreso tra p e $p + dp$.

Infine, si deve considerare che tutte le quantità adoperate sono da considerarsi per unità di volume, nel senso di volume dello spazio fisico. Dunque per avere il numero di stati con momento compreso tra p e $p + dp$ contenuti in una scatola di volume V si deve ancora moltiplicare per V :

$$dn = \frac{4\pi p^2}{h^3} V dp$$

Esprimendo il momento in funzione dell'energia $p^2 = 2mE$, si arriva alla densità degli stati rispetto alla variazione di energia:

$$p = \sqrt{2mE} \quad \rightarrow \quad dp = \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{E}}$$

da cui il numero di stati compreso fra E e $E + dE$:

$$dn = \frac{4\pi p^2}{h^3} V dp \quad \rightarrow \quad dn = \frac{4\pi \sqrt{2m} E}{h^3} V \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{E}}$$

ovvero:

$$\boxed{dn = C\sqrt{E} dE \quad \left(C \equiv \frac{4\pi}{h^3} V m \sqrt{2m} \right)}$$

5.2.1.2 Significato fisico di β e α

Per ottenere un'espressione di β in funzione di parametri macroscopici, si adotta la seguente strategia. Si calcola l'energia media per particella in due modi diversi: la prima volta utilizzando la meccanica statistica, e dunque in termini dei parametri microscopici α e β , la seconda volta usando

l'approccio termodinamico partendo dal calore specifico, e dunque in termini di parametri macroscopici. Confrontando le due espressioni ottenute per l'energia media si può quindi stabilire una relazione tra parametri microscopici e macroscopici.

Il ponte tra modello microscopico e modello macroscopico è costituito quindi dal calore specifico.

Grazie all'espressione della densità di stati appena trovata, è ora possibile esprimere il numero totale di particelle e l'energia totale in forma integrale:

$$e^{\alpha} C \int_0^{+\infty} \sqrt{E} e^{\beta E} dE = N$$

$$e^{\alpha} C \int_0^{+\infty} E \sqrt{E} e^{\beta E} dE = E_{\text{TOT.}}$$

Queste due espressioni integrali esprimono esattamente la relazione tra i parametri α e β (parametri microscopici) ed il numero totale di stati e l'energia totale (parametri macroscopici).

Si noti che β deve essere una costante negativa altrimenti gli integrali non convergono). Si pone allora $\beta = -k$, con k costante positiva, cambiando poi di variabile: $E \rightarrow y^2$. Tralasciando le costanti e concentrandosi solo sui due integrali si ha:

$$\int_0^{+\infty} \sqrt{E} e^{\beta E} dE = 2 \int_0^{+\infty} y e^{-k^2 y} y dy$$

$$\int_0^{+\infty} E \sqrt{E} e^{\beta E} dE = 2 \int_0^{+\infty} y^{6/2} e^{-k^2 y} y dy$$

che sono entrambi integrali di tipo gaussiano:

$$2 \int_0^{+\infty} y e^{-k^2 y} y dy = \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 e^{-k^2 y} dy = \frac{1}{2} \frac{\pi}{k^3}$$

$$2 \int_0^{+\infty} y^{6/2} e^{-k^2 y} y dy = \int_{-\infty}^{+\infty} y^4 e^{-k^2 y} dy = -\frac{\partial^2}{\partial k^2} \sqrt{\frac{\pi}{k}} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{k^5}}$$

Mettendo il risultato di questi integrali nelle due espressioni di N e E scritte prima, si ricava la relazione di α e β con N e E :

$$\frac{C\sqrt{\pi}}{2} e^{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-\beta^3}} = N$$

$$\frac{C\sqrt{\pi}}{4} e^{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-\beta^5}} = E_{\text{TOT.}}$$

Il rapporto tra queste due quantità rappresenta evidentemente l'energia media per particella:

$$\frac{E_{\text{TOT.}}}{N} = \frac{3C\sqrt{\pi} e^{\alpha}}{2 e^{\alpha} C\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{-\beta^5}} \sqrt{-\beta^3} = -\frac{3}{2} \frac{1}{\beta}$$

Dal punto di vista termodinamico, il calore specifico a volume costante per una mole di gas perfetto monoatomico è:

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

D'altra parte, per definizione il calore specifico è il fattore di proporzionalità tra una certa variazione di temperatura e la quantità di calore (energia) legata a quella variazione di temperatura. Ponendo

allora lo zero dell'energia alla temperatura dello zero assoluto, l'energia totale (il calore) di una mole di gas perfetto monoatomico a volume costante è data dal prodotto del calore specifico per la temperatura assoluta:¹³

$$E_{\text{TOT.}} = \frac{3}{2}RT$$

Poiché la costante dei gas perfetti R è uguale alla costante di Boltzmann k_B per il numero di Avogadro \mathcal{N} , si ha che l'energia media per particella di una mole di gas perfetto è:

$$\langle E \rangle = \frac{E_{\text{TOT.}}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \frac{3}{2} \mathcal{N} k_B T$$

Confrontando ora le due espressioni dell'energia media, ottenute la prima con la meccanica statistica e la seconda con la termodinamica, si riottiene per β il significato di inverso della temperatura:

$$\beta \equiv -\frac{1}{k_B T}$$

Quando si è introdotto per la prima volta il parametro β , gli si è attribuito il significato di inverso della temperatura. Tuttavia in quel caso lo si è fatto ponendo l'ipotesi di livelli energetici equispaziati e integrando sull'energia. In questo caso, poiché la distribuzione degli stati in energia non è uniforme, ma va come la radice dell'energia, non si poteva giungere subito alla stessa conclusione sul significato di β .

La conseguenza è che l'energia media per particella in questo caso non è $k_B T$ come nel caso astratto con livelli equispaziati trattato nel caso delle distribuzioni statistiche, ma $\frac{3}{2}k_B T$.

Da questo risultato può essere ricavato anche il valore di α . In effetti, il termine e^α può essere riscritto nella forma:

$$e^\alpha \equiv e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{N}{V} \sqrt{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^3}$$

dove μ rappresenta il cosiddetto *potenziale chimico*. Questa è quindi l'espressione del potenziale chimico μ per un gas perfetto, descritto come delle particelle chiuse in una scatola. Questo potenziale chimico è quindi assegnato dando il numero delle particelle N e la temperatura T .

Da notare che \hbar interviene nel momento in cui si fissa il numero degli stati compresi tra E e $E + dE$, in quanto trattazione quantistica.

5.2.2 Approccio Classico

Il calcolo appena visto è stato fatto partendo dai livelli energetici e quindi è un approccio quantistico.

Un approccio classico partirebbe invece descrivendo lo stato del sistema come un punto dello spazio delle fasi, descritto quindi da una coppia di valori p e q .

La probabilità che una componente del sistema si trovi in un certo punto dello spazio delle fasi è pari all'esponenziale dell'energia associata a quel punto diviso per $k_B T$, l'energia è infatti una funzione delle p e delle q .

Si noti che ora si utilizza una differente rappresentazione dello stato del sistema: non è individuato dall'energia, ma da p e q , di cui l'energia è funzione. Si deve dunque calcolare l'energia media per particella lavorando nello spazio delle fasi e usando come fattore peso $e^{-E/k_B T}$ dove E è l'energia del punto dello spazio delle fasi in questione. Trattandosi di particelle libere, l'energia è solo energia cinetica.

In queste ipotesi, l'energia media per particella è:

$$\langle E \rangle = \iiint_0^{+\infty} \iiint_0^{+\infty} \frac{p^2}{2m} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz$$

¹³In realtà, più in generale, il calore specifico potrebbe essere una funzione della temperatura. Più correttamente, deve allora essere definito come l'integrale sulla temperatura dell'energia totale. In questo caso, quindi, più che di moltiplicazione del calore specifico per la temperatura, si dovrebbe parlare di integrazione.

che normalizzata fornisce:

$$\langle E \rangle = \frac{\iiint_0^{+\infty} \iiint_0^{+\infty} \frac{p^2}{2m} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\iiint_0^{+\infty} \iiint_0^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}$$

L'integrazione sulle variabili di posizione x , y e z fa comparire il volume V della scatola in quanto gli integrandi dipendono solo dal momento. Questo volume compare sia al numeratore che al denominatore e quindi si semplifica.¹⁴ Inoltre si possono separare gli integrali, in quanto $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, ottenendo:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\iiint_0^{+\infty} \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z}{\iiint_0^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z} = \\ &= \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_x^2}{2m} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_y^2}{2m} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_z^2}{2m} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z} \end{aligned}$$

e anche in questo caso si tratta di integrali gaussiani, ciascuno dei quali apporta un contributo di $\frac{1}{2}k_B T$, per cui l'energia media per particella è:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

ottenendo lo stesso risultato già ottenuto con il metodo quantistico.

5.2.3 Teorema di Equipartizione di energia

Nel calcolo precedente, ogni particella libera aveva tre gradi di libertà. Il risultato ottenuto si può quindi leggere dicendo che *ogni grado di libertà è caratterizzato da una stessa energia media, pari a $\frac{1}{2}k_B T$* . Generalizziamo questo importante concetto.

Si consideri ora un modello di gas perfetto formato da tanti oscillatori armonici tridimensionali. Per ognuno di essi l'Hamiltoniana è:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$$

i cui livelli energetici sono:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

In analogia a quanto fatto sopra, l'energia media è data da:¹⁵

$$\langle E \rangle = \frac{\iiint_0^{+\infty} \iiint_0^{+\infty} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 r^2}{2} \right) e^{-\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 r^2}{2} \right) \frac{1}{k_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}{\iiint_0^{+\infty} \iiint_0^{+\infty} e^{-\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 r^2}{2} \right) \frac{1}{k_B T}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz}$$

¹⁴C'è una certa logica interna in questo, in quanto l'energia media per particella non può dipendere dal volume V della scatola considerata.

¹⁵Per alleggerire la notazione, qui si è posto $r^2 \equiv x^2 + y^2 + z^2$

ovvero:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_x^2}{2m} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_y^2}{2m} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{p_z^2}{2m} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z} +$$

$$+ \frac{\int_0^{+\infty} \frac{m\omega^2 x^2}{2} e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}} dx}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}} dx} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{m\omega^2 y^2}{2} e^{-\frac{m\omega^2 y^2}{2k_B T}} dy}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{m\omega^2 y^2}{2k_B T}} dy} + \frac{\int_0^{+\infty} \frac{m\omega^2 z^2}{2} e^{-\frac{m\omega^2 z^2}{2k_B T}} dz}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{m\omega^2 z^2}{2k_B T}} dz}$$

si tratta ancora una volta di sei integrali gaussiani che forniscono ciascuno $\frac{1}{2}k_B T$, per un totale di:

$$\langle E \rangle = 3k_B T$$

Se invece di considerare oscillatori armonici si considerassero rotatori rigidi, si avrebbe per ogni componente un termine dell'Hamiltoniana del tipo:

$$H = \frac{l^2}{2I}$$

Una volta considerati gli angoli come variabili dinamiche, si può riproporre lo stesso calcolo di sopra separando un termine per ogni dimensione e, utilizzando sempre gli integrali gaussiani, ottenere un contributo all'energia media pari a $\frac{1}{2}k_B T$ per ogni componente, ovvero in totale:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

Questi risultati, che in effetti sono dovuti alla forma della distribuzione di Maxwell-Boltzmann, portano ad enunciare il seguente teorema:

Teorema di equipartizione dell'Energia: *Ad ogni termine dell'Hamiltoniana di singola componente quadratico rispetto alle coordinate generalizzate compete un'energia media pari a $\frac{1}{2}k_B T$.*

Lo stesso discorso può essere fatto con le distribuzioni quantistiche, ottenendo lo stesso risultato nel limite di alte energie.

5.3 Calori specifici: isolanti

Si discuteranno ora due modelli per descrivere l'andamento del calore specifico degli isolanti.

5.3.1 Modello di Einstein

Descrizione del modello: *Il modello consiste nel considerare l'insieme di atomi (ioni uguali) come un insieme di molti oscillatori armonici unidimensionali trattati quantisticamente.* I livelli energetici di ogni componente sono dunque quelli di oscillatore armonico:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

L'energia media per componente è data dalla formula:

$$\frac{E}{N} = \langle E \rangle = \frac{\sum_n \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

In questa formula si è usata la distribuzione di Maxwell-Boltzmann normalizzata, che fornisce il numero di occupazione di ogni stato:

$$N_n = \frac{N e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}$$

e l'espressione dell'energia totale $E = \sum_n N_n E_n$, che esprime semplicemente il fatto che l'energia totale è uguale alla somma delle energie di ogni singolo stato moltiplicata per il numero di occupazione (numero di componenti in quello stato).

Esplicitando la forma dell'energia media si ottiene:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{\hbar\omega \sum_n \hbar\omega e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} + \frac{\hbar\omega \sum_n n e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum_n e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} = \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \sum_n n e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} = \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{\sum_n n e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{e^{-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}\end{aligned}$$

ponendo ora $x \equiv e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$, la forma dell'energia diventa:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{\sum_n n x^n}{\sum_n x^n}$$

Tenendo presente che $|x| = 1$, questa si presenta come una serie geometrica, per cui:

$$\sum_n x^n = \frac{1}{1-x}$$

derivando membro a membro si ottiene poi l'altro termine:

$$\sum_n n x^{n-1} = \frac{d}{dx} \frac{1}{1-x} = \frac{1}{(1-x)^2} \Rightarrow \sum_n n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Sostituendo quindi nell'espressione dell'energia media si ricava:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{x}{(1-x)^2} (1-x) = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}$$

che, moltiplicando numeratore e denominatore per $e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$ fornisce la forma definitiva:

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}}$$

Si noti che si è ottenuto un risultato diverso da quello ottenuto col modello classico. Infatti nel caso classico tutte le energie sono possibili, per cui si ritrovavano degli integrali al posto delle sommatorie.

Per $T \rightarrow 0$, a basse temperature, l'esponenziale diverge e dunque rimane il termine:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega \quad \text{energia media a basse temperature}$$

Per alte temperature, $T \rightarrow \infty$, l'esponenziale diventa piccolo e pertanto lo si può sviluppare in serie intorno all'origine, ottenendo:

$$\langle E \rangle \simeq \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T$$

poiché ci si trova nel limite ad alte temperature, il primo termine può essere senz'altro trascurato¹⁶ e scrivere:

$$\langle E \rangle = k_B T \quad \text{energia media ad alte temperature}$$

¹⁶Fra l'altro \hbar è una quantità molto piccola.

che è in accordo sia con il calcolo fatto classicamente che con il teorema di equipartizione dell'energia.

Essendo noto come varia l'energia media con la temperatura, si può facilmente calcolare il calore specifico molare a volume costante C_V . Infatti l'energia totale di una mole è pari all'energia media per particella moltiplicata per il numero di particelle, ovvero $E = \mathcal{N}\langle E \rangle$, con \mathcal{N} numero di Avogadro. D'altra parte, per definizione il calore specifico molare è la derivata rispetto alla temperatura proprio dell'energia totale (calore).

Nel limite ad alte temperature si ottiene quindi:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle E \rangle = k_B T \Rightarrow C_V = \mathcal{N} \frac{d}{dT} \langle E \rangle = \mathcal{N} k_B \equiv R \quad \text{limite per alte temperature}$$

Nel limite per basse temperature, se si tiene conto che $\langle E \rangle$ tende ad una costante, si ottiene 0. Per ricavare l'andamento di C_V a zero in maniera semplice, si può trascurare semplicemente l'1 a de nominatore, considerando che l'esponenziale cresce e diventa rapidamente molto maggiore di 1. Si ottiene così:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \simeq \langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

da cui, derivando:

$$C_V = \mathcal{N} \frac{d}{dT} \langle E \rangle \simeq \mathcal{N} \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} = R \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B T} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

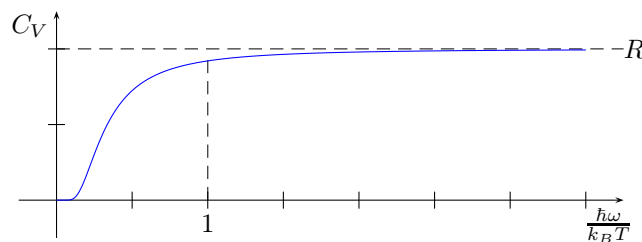
e si vede che nel limite $T \rightarrow 0$, il calore molare va a zero esponenzialmente.

A temperature generiche, il calore molare C_V è dato dall'espressione:

$$\begin{aligned} C_V &= \mathcal{N} \frac{d}{dT} \langle E \rangle = \mathcal{N} \frac{d}{dT} \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = \\ &= \mathcal{N} \hbar\omega \frac{d}{dT} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} = \\ &= -\mathcal{N} \hbar\omega \frac{1}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T^2}\right) = \\ &= \mathcal{N} K \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} \end{aligned}$$

ovvero:

$$C_V = R \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2} \quad (5.4)$$



Si vuole ora utilizzare un modello simile a quello appena visto ma ulteriormente semplificato, in cui tutti gli atomi del solido oscillano con la stessa frequenza ω_0 . Tuttavia gli atomi saranno descritti da oscillatori armonici tridimensionali, quindi il moto deve essere separato nelle tre componenti.

Per ogni dimensione si ottiene per il calore specifico lo stesso risultato appena visto e quindi complessivamente il calore specifico di un isolante, calcolato con questo modello, è tre volte quello ottenuto col modello a oscillatori unidimensionali, ovvero:

$$C_V = 3R \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1\right)^2}$$

Questo risultato rende ragione del risultato sperimentale secondo cui il calore specifico di un solido isolante tende a zero al tendere a zero della temperatura. Questo fatto non è spiegabile tramite una teoria classica.

Infatti con un modello classico, anche sofisticato, si descrive il solido isolante come un reticolo di atomi che oscillano, supponendo che le oscillazioni siano abbastanza piccole da essere descritte come moti armonici (con frequenza diversa, e anche diverse nelle tre direzioni per un singolo oscillatore).

Gli atomi interagiscono tra loro, quindi le equazioni del moto sono accoppiate. Passando tuttavia ad un sistema di coordinate normali, le equazioni si disaccoppiano e il moto è descritto usando i modi normali di oscillazione. Se si parla di una mole di sostanza ci sono $3N$ modi di oscillazione: nelle coordinate normali le equazioni del moto infatti si separano fornendo $3N$ oscillatori armonici.

Si può quindi applicare il teorema di equipartizione dell'energia al sistema descritto in coordinate normali. In termini di queste coordinate i contributi all'Hamiltoniana sono due contributi quadratici: il teorema dice quindi che l'energia media per componente è $k_B T$ per ogni grado di libertà. Poiché i gradi di libertà sono $3N$, in definitiva l'energia media per componente, anche usando un modello sofisticato, viene $\langle E \rangle = 3N k_B T$ che derivata rispetto alla temperatura, fornisce il calore specifico, che risulta quindi $C_V = 3R$ costante.

Spiegazione del fallimento del modello classico

Secondo il teorema di equipartizione dell'energia, il fatto che il calore specifico, e quindi l'energia media per componente, diminuisca al diminuire della temperatura suggerisce il fatto che il sistema, al diminuire della temperatura, perda gradi di libertà.

La spiegazione sta nel fatto che nella realtà i livelli energetici sono quantizzati, cioè sono discreti. Mano a mano che la temperatura diminuisce, i livelli più alti sono sempre meno accessibili al sistema. In altre parole, i livelli più alti tendono ad essere meno popolati e dunque, facendo una media pesata dell'energia per componente, il peso dei livelli più alti diventa sempre più piccolo. In un certo senso, è come se diminuissero i livelli disponibili, in quanto i più alti diventano effettivamente inaccessibili. Qualunque modello classico non può tenere conto di questo, in quanto con questo approccio i livelli variano con continuità.

Ad un certo punto la temperatura può diventare talmente piccola che diventa pressoché nulla la probabilità di avere un atomo nel primo stato eccitato, dunque tutti gli atomi si troveranno nello stato fondamentale. In questa situazione $k_B T$, cioè l'energia media scambiata, è molto più piccola della differenza di energia tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato. Dunque il numero medio di atomi che passano nel primo stato eccitato è praticamente nullo.

In questa situazione, il sistema non è più in grado di assorbire calore perché a questa temperatura la quantità di calore medio scambiato è insufficiente a far passare gli atomi dallo stato fondamentale al primo stato eccitato e quindi il calore specifico è nullo. Questa è la peculiarità introdotta dalla quantizzazione: *il fatto che se l'energia del sistema è abbastanza bassa, può diventare (quasi) impossibile salire di livello e quindi viene "perso" quel grado di libertà, mentre in un modello classico, potendo l'energia variare con continuità, è sempre possibile salire di livello per quanto bassa sia l'energia.*

In un certo senso, si può dire che l'andamento a zero del calore specifico è una dimostrazione della quantizzazione dei livelli energetici.

Il modello presentato è comunque troppo rozzo, infatti prevede un andamento a zero esponenziale del calore specifico, mentre sperimentalmente si osserva un andamento con legge di terza potenza. Prima di passare però ad un modello più accurato, si utilizzerà questo modello per trovare il calore specifico di un gas biatomico.

5.3.1.1 Un'applicazione del modello: il gas biatomico

Se la molecola del gas è biatomica, si deve tenere conto anche dell'energia rotazionale e questo introduce altri gradi di libertà interni al sistema.

Se si suppone che i vari tipi di energia siano di tipo additivo, data la forma esponenziale del peso statistico dei vari livelli¹⁷ è possibile fare separatamente i conti per l'energia media. Infatti,

¹⁷Seguono la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

in questo caso l'espressione dell'energia totale si può scrivere come la somma delle energie dei vari livelli moltiplicati per il peso statistico e opportunamente normalizzata:

$$E_{\text{TOT.}} = \frac{N \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

In questa formula si possono separare dunque i tre tipi di energia: cinetica di traslazione, cinetica di rotazione e potenziale di oscillatore armonico. Si può parlare in effetti di gradi di libertà, in quanto l'energia cinetica di traslazione corrisponde al grado di libertà traslatorio, quella cinetica di rotazione corrisponde al grado di libertà rotatorio e l'energia potenziale armonica corrisponde al grado di libertà oscillatorio.

In vista della separazione, la sommatoria può essere riscritta su tre indici.¹⁸ Indicando con 1, 2 e 3 i tre contributi all'energia totale:

$$E_{\text{TOT.}} = \frac{N \sum_{i,j,k} \left(E_i^{(1)} + E_j^{(2)} + E_k^{(3)} \right) e^{-\frac{(E_i^{(1)} + E_j^{(2)} + E_k^{(3)})}{k_B T}}}{\sum_{i,j,k} e^{-\frac{(E_i^{(1)} + E_j^{(2)} + E_k^{(3)})}{k_B T}}}$$

Tenendo presente che:

$$e^{-\frac{(E_i^{(1)} + E_j^{(2)} + E_k^{(3)})}{k_B T}} \equiv e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}$$

siccome gli indici di somma sono indipendenti, la sommatoria su tre indici si può spezzare in tre sommatorie indipendenti e si può quindi scrivere nella forma:

$$E_{\text{TOT.}} = N \left(\frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}} + \sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j E_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}} + \sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k E_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}} + \frac{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k E_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}} \right)$$

ovvero facendo le posizioni:

$$\begin{cases} \mathcal{S}^{(1)} \equiv \sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \\ \mathcal{S}^{(2)} \equiv \sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \\ \mathcal{S}^{(3)} \equiv \sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}} \end{cases}$$

e spezzando le somme:

$$E_{\text{TOT.}} = N \left(\frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}} \cdot \mathcal{S}^{(2)} \cdot \mathcal{S}^{(3)} + \sum_j E_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}} \cdot \mathcal{S}^{(1)} \cdot \mathcal{S}^{(3)} + \sum_k E_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}} \cdot \mathcal{S}^{(1)} \cdot \mathcal{S}^{(2)}}{\mathcal{S}^{(1)} \cdot \mathcal{S}^{(2)} \cdot \mathcal{S}^{(3)}} \right)$$

¹⁸Sebbene possa risultare più intuitiva, la formula:

$$\frac{N \sum_i (E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + E_i^{(3)}) e^{-\frac{(E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + E_i^{(3)})}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{(E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + E_i^{(3)})}{k_B T}}}$$

non è corretta, in quanto la somma è sui livelli energetici e occorre tenere conto di tutte le combinazioni possibili dei tre tipi di energia. Da qui la necessità di avere tre indici diversi per le forme di energia.

e quindi proprio:

$$E_{\text{TOT.}} = N \frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i^{(1)}}{k_B T}}} + N \frac{\sum_j E_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}}}{\sum_j e^{-\frac{E_j^{(2)}}{k_B T}}} + N \frac{\sum_k E_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}}{\sum_k e^{-\frac{E_k^{(3)}}{k_B T}}}$$

Visto che si è mostrata la completa separazione delle tre energie, si possono fare i calcoli in maniera indipendente e parlare di energia media di oscillazione (che comprenderà anche quella cinetica di traslazione, riproducendo così il modello di gas monoatomico in §5.2) ed energia media di rotazione.

Dall'energia media, derivando rispetto alla temperatura e moltiplicando per il numero di Avogadro, si otterranno i calori specifici molari a volume costante, che saranno naturalmente "vibrazionale" e "rotazionale".

Per il calore specifico vibrazionale, i calcoli sono identici a quelli sviluppati per il modello di Einstein per i solidi isolanti illustrato più sopra in (5.4), ovvero:

$$C_V^{\text{vib.}} = R \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B^2 T^2} \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1\right)^2}$$

Come si è visto, questo calore specifico tende alla costante dei Gas R per T tendente a infinito e a 0 per T tendente a 0. In particolare, dal grafico riportato a pag. 261 si vede come il ginocchio, cioè il discostamento dal valore asintotico R , compare quando $k_B T$ è dell'ordine di $\hbar \omega$. Praticamente, questo significa che, siccome le frequenze di vibrazione degli atomi sono tali che $\hbar \omega \approx 1/40$ eV, il ginocchio si trova per $k_B T \approx 300^\circ K$.

I livelli energetici di rotazione sono:

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1)$$

che sono in effetti gli autovalori dell'energia dell'operatore modulo quadro del momento angolare. Si tratta di autovalori degeneri, con degenerazione $g_j = 2j + 1$.¹⁹ Nel calcolare l'energia totale, e quindi l'energia media per componente, bisogna tener conto di questa degenerazione. Posto $B = \frac{\hbar^2}{2I}$, si ha $E_j = B j(j+1)$, tenendo conto di questa espressione dei livelli energetici e della loro degenerazione, l'energia media è:

$$E_{\text{rot.}} = \frac{\sum_j (2j+1) B j(j+1) e^{-\frac{B j(j+1)}{k_B T}}}{\sum_j (2j+1) e^{-\frac{B j(j+1)}{k_B T}}} \quad (5.5)$$

Queste sommatorie sono complesse da trattare, se ne studierà quindi il comportamento al limite.

Nel *limite per alte temperature*, ovvero per $k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$, per ogni incremento di un unità dell'indice j l'argomento dell'esponenziale cambia di pochissimo. È quindi lecito in questo caso sostituire le somme con degli integrali:

$$E_{\text{rot.}} = \frac{\int_0^{+\infty} j^3 e^{-\frac{B j(j+1)}{k_B T}} dj}{\int_0^{+\infty} j e^{-\frac{B j(j+1)}{k_B T}} dj}$$

Questi sono integrali immediati che si possono calcolare facilmente:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-kx^2} dx &= \int_0^{+\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial k} x e^{-kx^2} \right) dx = -\frac{\partial}{\partial k} \left(\int_0^{+\infty} x e^{-kx^2} dx \right) = \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{1}{2k} \left[e^{-kx^2} \right]_0^{+\infty} \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial k} \left(\frac{1}{2k} (0 - 1) \right) = -\frac{\partial}{\partial k} \frac{1}{2k} = \frac{1}{2k^2} \\ \int_0^{+\infty} x e^{-kx^2} dx &= \left[-\frac{1}{2k} e^{-kx^2} \right]_0^{+\infty} = \frac{1}{2k} \end{aligned}$$

¹⁹È infatti la degenerazione dell'operatore \hat{j}^2

L'energia media per particella in questo limite è allora:

$$E_{\text{rot.}} = \frac{B \int_0^{+\infty} j^3 e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} dj}{\int_0^{+\infty} j e^{-\frac{Bj(j+1)}{k_B T}} dj} = \frac{B \frac{1}{2} k_B^2 T^2 \frac{B}{k_B T}}{\frac{B}{2} \frac{B}{k_B T}} = k_B T$$

e quindi la componente rotazionale del calore specifico rotazionale è:

$$C_V^{\text{rot.}} = \mathcal{N} \frac{\partial E_{\text{rot.}}}{\partial T} = \mathcal{N} k_B = R$$

Dunque ad alte temperature si ritrova ancora il risultato classico. Infatti, essendo la molecola biatomica e quindi a simmetria cilindrica, si devono considerare solo i due termini di energia cinetica di rotazione (attorno a due assi perpendicolari all'asse molecolare). In questo caso quindi il teorema di equipartizione dell'energia prevede proprio un'energia media di $\frac{k_B T}{2} + \frac{k_B T}{2} = k_B T$. Da notare che è stato determinante in questo calcolo tenere conto della molteplicità degli autostati del rotatore rigido. Come già detto in precedenza, la molteplicità (ovvero la degenerazione) dei livelli energetici è l'equivalente nei casi di spettro discreto della densità degli stati in energia, vista per esempio per il gas perfetto (§5.2).

Nel *limite per basse temperature*, ovvero per $k_B T \ll \frac{\hbar^2}{2I}$, l'approssimazione con gli integrali non è invece corretta ed occorre utilizzare le sommatorie. Si considerino quindi i primi termini²⁰ delle due sommatorie della (5.5):

$$E_{\text{rot.}} = \frac{B \left(6e^{-\frac{2B}{k_B T}} + 30e^{-\frac{6B}{k_B T}} + \dots \right)}{1 + 3e^{-\frac{2B}{k_B T}} + 5e^{-\frac{6B}{k_B T}} + \dots}$$

e moltiplicando numeratore e denominatore per $e^{\frac{2B}{k_B T}}$:

$$E_{\text{rot.}} = \frac{B \left(6 + 30e^{-\frac{4B}{k_B T}} + \dots \right)}{e^{\frac{2B}{k_B T}} + 3 + 5e^{-\frac{4B}{k_B T}} + \dots}$$

Tutti i termini susseguenti della serie sono degli esponenziali con argomento negativo. Per basse temperature, quindi, il primo termine è l'unico che cresce mentre gli esponenziali negativi tenderanno a zero. Trascurando il termine costante del denominatore per $T \rightarrow 0$, si ricava dunque:

$$E_{\text{rot.}} \simeq 6B e^{-\frac{2B}{k_B T}}$$

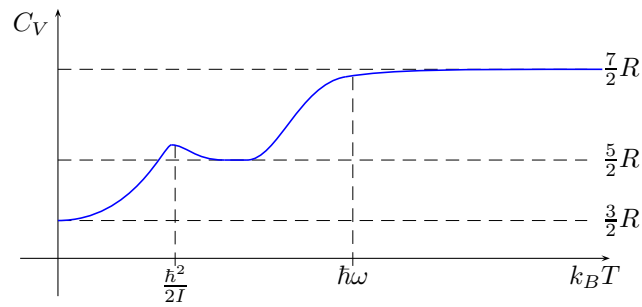
da cui il calore specifico molare a volume costante relativo all'energia rotazionale:

$$C_{\text{rot.}} = \mathcal{N} \frac{\partial}{\partial T} E_{\text{rot.}} = 6\mathcal{N} B e^{-\frac{2B}{k_B T}} \left(\frac{2B}{k_B T^2} \right) = 6\mathcal{N} \left(\frac{4B^2}{k_B^2 T^2} \right) e^{-\frac{2B}{k_B T}}$$

Con un ragionamento analogo a quello fatto per l'energia vibrazionale, si noti che il valore di $k_B T$ per il quale il calore specifico si comincia a discostare dal valore asintotico è circa $B = \frac{\hbar^2}{2I}$.

Per avere un quadro generale si dovrebbe valutare l'andamento a temperature intermedie tra i due limiti qui considerati. Sommerfeld ne dà una valutazione numerica: mettendo insieme i vari risultati, ricordando che si è supposto che le energie si sommano e ricordando che il ginocchio per il calore specifico di vibrazione si ha per valori più alti di $k_B T$, ovvero per $k_B T \approx \hbar\omega$, si ha il seguente andamento generale:

²⁰I termini per $j = 1$ e $j = 2$.



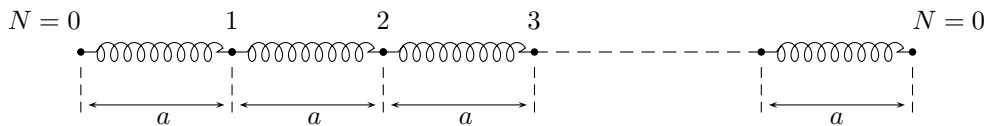
Notiamo che le due temperature a cui si hanno i ginocchi differiscono per un fattore 100, che è il fattore per cui differiscono le energie rotazionali e vibrazionali delle molecole. Il valore asintotico per basse temperature di $\frac{3}{2}R$ è quello dovuto all'energia cinetica traslazionale, che è lo stesso a qualunque temperatura.

Per giustificare questo valore basta pensare al teorema di equipartizione dell'energia: l'energia media per particella è $\frac{1}{2}k_B T$ per ogni grado di libertà e poiché quelli traslazionali sono tre, si ottiene $\frac{3}{2}k_B T$. Derivando rispetto a T e moltiplicando per il numero di Avogadro \mathcal{N} si ottiene il suddetto valore asintotico.

La descrizione di questo modello non deve tuttavia essere presa per buona a temperature troppo basse o troppo alte, infatti questo modello presuppone che il sistema si mantenga sempre allo stato gassoso, mentre in realtà non è mai così. Mandando a zero la temperatura, il gas diventa liquido e poi solido, e si è visto che il calore specifico dei solidi va a zero con la temperatura. Viceversa, per temperature molto alte l'energia scambiata diventa dell'ordine di grandezza dell'energia di legame degli elettroni e quindi il gas comincia ad ionizzarsi diventando un plasma, e il modello dovrebbe essere rettificato aggiungendo le interazioni elettrostatiche.

5.3.2 Modello di Debye

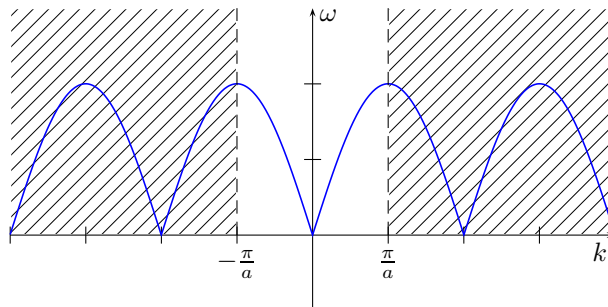
Descrizione del modello: Si tratta un modello più sofisticato per descrivere i solidi isolanti. Il modello consiste nel considerare l'insieme di atomi (ioni uguali) come un reticolo lineare (catena lineare), di passo costante pari ad a :²¹



Si comincerà con un modello unidimensionale, per poi estendere i risultati al caso tridimensionale.

Utilizzando l'apparato teorico dello studio dei solidi, si consideri la relazione di dispersione trovata a suo tempo:²²

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c_1}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$



²¹Si tratta, per inciso, dello stesso modello utilizzato per studiare le vibrazioni elastiche dei reticoli in §4.3.

²²Si veda §4.3, calcolo della relazione di dispersione.

e si usino per le autofunzioni la forma tipo Bloch:²³

$$u_s = u_0 e^{i(ksa - \omega t)}$$

con le condizioni al contorno di Born–Von Kármán: i possibili valori di k sono quindi $k_s = \frac{2\pi s}{Na}$, $-\frac{N}{2} < s < \frac{N}{2}$. Il numero di valori possibili corrisponde quindi al numero di atomi del reticolo.

Per applicare la meccanica statistica a questo modello si possono dunque descrivere le vibrazioni del reticolo in termini di *fononi*. Si è visto come i fononi si possano interpretare in determinate circostanze come particelle che si propagano nel reticolo con una certa velocità – la *velocità di gruppo* –, per le quali si può definire il quasi-momento come $\hbar k$, e che trasportano una certa energia $\hbar\omega(k)$.

Un gran numero di fenomeni fisici, in particolare riguardanti il comportamento dei solidi, possono essere descritti trattando i fononi come particelle. L'origine del nome viene dal fatto che essi possono essere considerati come i quanti delle vibrazioni, così come i fotoni sono i quanti del campo elettromagnetico.

I fononi devono essere trattati come bosoni, in quanto il loro spin è evidentemente nullo. Dunque per il teorema di spin-statistica, possono condividere lo stesso stato e quindi seguono la statistica di Bose-Einstein. Il modello di Einstein è facilmente recuperabile utilizzando i fononi, visti come quanti delle vibrazioni reticolari.

Occorre inoltre tenere conto del fatto che queste “quasi-particelle” possono essere create o distrutte.

Per calcolare il calore specifico con questo approccio si deve quindi calcolare l'energia media per particella tramite la distribuzione di Bose–Einstein, quindi derivare rispetto alla temperatura e moltiplicare per il numero di Avogadro, come al solito.

La statistica di Bose–Einstein è descritta dalla seguente distribuzione di numeri di occupazione (eq. (5.3)):

$$N = \frac{1}{\alpha e^{\beta E} - 1}$$

Come visto in §5.1, in generale imponendo le due condizioni sul numero totale di particelle e sull'energia totale, è possibile esprimere i due parametri α e β in termini di parametri macroscopici. In questo modo si arriva ad assegnare a β l'espressione $\beta = -1/k_B T$ e ad α l'espressione $\alpha = e^{-\mu}$, con μ potenziale chimico. La distribuzione di Bose–Einstein pertanto assume la forma:

$$N = \frac{1}{\alpha e^{\frac{(E-\mu)}{k_B T}} - 1}$$

In questo caso tuttavia la condizione sulla conservazione del numero totale di componenti del sistema non è valida, in quanto, come detto sopra, i fononi possono essere creati e distrutti e dunque il loro numero totale non è una costante. Questo implica che non si deve tenere conto del potenziale chimico μ e che la distribuzione dei fononi non è normalizzabile.

Si è visto che l'energia di un fonone è $\hbar\omega(k)$, esistono dunque dei cosiddetti *livelli di banda* permessi dalle condizioni al contorno, ovvero dei determinati valori che può assumere quest'energia, valori determinati da k_s e quindi di $\omega(k_s)$. In definitiva la distribuzione dei fononi nei livelli, cioè il peso statistico di ogni livello energetico $\hbar\omega(k_s)$ è:²⁴

$$N = \frac{1}{\alpha e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

L'energia totale non può ancora essere scritta, perché si deve ancora tenere conto di una sorta di degenerazione di questi livelli energetici. Infatti possono esistere più modi di oscillazione che hanno la stessa frequenza e quindi la stessa energia. Questo è una pura espressione del comportamento bosonico dei fononi.

Per fare questo, occorre considerare una certa funzione di distribuzione $\mathcal{D}(\omega)$ (*distribuzione dei fononi in frequenza*) che esprime il numero di modi di oscillazione (fononi) con frequenza compresa tra ω e $\omega + d\omega$.

²³Alternativamente, si può dire che si assume l'ipotesi di piccole oscillazioni armoniche, da cui la forma delle autofunzioni.

²⁴Più avanti si parlerà di *numero medio per modo*.

Nota sulla funzione di distribuzione $\mathcal{D}(\omega)$

È importante notare che la funzione $\mathcal{D}(\omega)$ esprime la distribuzione di modi, mentre la distribuzione di Bose-Einstein esprime la popolazione dei livelli energetici.

Un modo di oscillazione è un “modo possibile”, mentre un fonone è una oscillazione effettiva del reticolo. Dunque la distribuzione di Bose-Einstein fornisce, per una temperatura data e un fissato livello energetico, il numero medio di oscillazioni (reali) del reticolo che hanno quella determinata energia.

La $\mathcal{D}(\omega)$ stabilisce invece che a questa energia ci sono diversi stati disponibili per il fonone. Questa osservazione è sostenuta anche dal fatto che non è possibile normalizzare i fononi, in quanto possono essere creati e distrutti, mentre il numero di modi di oscillazione è sempre pari al numero di atomi del reticolo.

Ciò posto, l'energia totale del sistema è espressa dalla forma:

$$E = \int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

con ω_{\max} massima frequenza possibile posseduta da un fonone. La questione è quindi ora trovare la forma della $\mathcal{D}(\omega)$. Poiché il numero totale di oscillazioni è uguale al numero N di atomi del reticolo, risulta:²⁵

$$\int_0^{+\infty} \mathcal{D}(\omega) d\omega = N$$

Nota sul modello di Einstein

In questo formalismo il modello più rozzo di Einstein visto prima²⁶ può essere recuperato semplicemente: basta infatti porre in questo caso la funzione distribuzione uguale ad una delta $\mathcal{D}(\omega) = N\delta(\omega - \omega_0)$, in modo che tutti gli atomi vibrino alla stessa frequenza. Il fattore N davanti la delta garantisce che il numero totale di modi sia pari al numero di atomi del reticolo.

Usando il linguaggio dei fononi si può dire che ci sono N modi di oscillazione, tutti con la stessa frequenza.

L'energia totale è data quindi da:

$$E = N \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

che divisa per N fornisce l'energia media per particella. Derivando questa rispetto a T e moltiplicando per il numero di Avogadro, si ottiene il calore specifico molare previsto dal modello di Einstein, a parte l'energia di punto zero.

Per ottenere un'espressione della distribuzione dei modi in frequenza si deve preliminarmente calcolare il numero di modi di oscillazione presenti tra due valori consentiti di k . Per fare questo si deve considerare la distanza tra due valori consentiti di k , che è:

$$\Delta k = k_{s+1} - k_s = \frac{2\pi}{Na}$$

Supponendo poi continui sia n che k , si denoti con dn il numero di stati compresi tra k e $k + dk$. In questo modo si ottiene:

$$\frac{dn}{dk} = \frac{\Delta n}{\Delta k} = \frac{1}{k_{s+1} - k_s} = \frac{Na}{2\pi}$$

dove si è fatto uso del fatto che tra due valori consecutivi di k permessi c'è un solo stato ($\Delta n = 1$). Questa è la densità degli stati nello spazio k , ovvero la densità dei modi di oscillazione rispetto a k .

Per calcolare il numero di modi compresi tra ω e $\omega + d\omega$ si deve tenere conto del fatto che la relazione di dispersione è simmetrica e quindi in corrispondenza di un certo valore della ω ci sono due valori opposti di k . Si ha quindi che:

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = 2dn$$

²⁵Il limite di integrazione si estende all'infinito perché si intende $\mathcal{D}(\omega) = 0$, per $\omega > \omega_{\max}$.

²⁶Quello con gli oscillatori armonici tutti con la stessa frequenza.

In altri termini, il numero di stati compresi tra ω e $\omega + d\omega$ è il doppio degli stati compresi tra k e $k + dk$. D'altra parte vale:

$$dn = \frac{dn}{dk} \frac{dk}{d\omega} d\omega$$

per cui:

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{dk}{d\omega} d\omega \quad \rightarrow \quad \mathcal{D}(\omega) = \frac{Na}{\pi} \frac{dk}{d\omega}$$

passando quindi dalla densità nello spazio k alla densità nello spazio ω . Occorre ora calcolare l'inversa della funzione di dispersione, per poterne poi calcolare la derivata. La relazione di dispersione può essere messa nella forma:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{c}{M}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| = \omega_{\max} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right| \quad \omega_{\max} \equiv 2\sqrt{\frac{c}{M}}$$

da cui:

$$\frac{\omega}{\omega_{\max}} = \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|$$

Considerando ora solo i valori di k compresi tra 0 e π/a (i valori positivi della prima zona di Brillouin), il valore assoluto può essere omissivo, ottenendo:

$$\arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}} = \frac{ka}{2} \quad \rightarrow \quad k(\omega) = \frac{2}{a} \arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}}$$

Derivando ora questa relazione si ottiene:²⁷

$$\frac{dk}{d\omega} = \frac{2}{a} \frac{1}{\omega_{\max}} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{\max}}\right)^2}} = \frac{2}{a} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}$$

da cui la forma definitiva della distribuzione dei modi in frequenza:

$$\boxed{\mathcal{D}(\omega) = \frac{2N}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}}$$

Se si integra la funzione di distribuzione $\mathcal{D}(\omega)$ tra zero e ω_{\max} si ottiene N e quindi è rispettata la condizione che il numero totale di modi di oscillazione sia pari al numero di atomi nel reticolo. Infatti:

$$\int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{2N}{\pi} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} d\omega = \frac{2N}{\pi} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\omega_{\max} \sqrt{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{\max}}\right)^2}}$$

osservando che questa è proprio la derivata di un arcoseno (in effetti la funzione è stata ottenuta proprio derivando l'arcoseno), integrando si ottiene:

$$\int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{2N}{\pi} \left[\arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}} \right]_0^{\omega_{\max}} = \frac{2N}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - 0 \right) = N$$

Si noti comunque che esiste un punto di discontinuità in $\omega = \omega_{\max}$. Questa discontinuità è evidentemente integrabile e compare ogni volta che la velocità di gruppo va a zero. Nella fisica dei solidi, essa prende il nome di *singularità di van Hove*.

Essendo finalmente nota la forma della funzione $\mathcal{D}(\omega)$, si può calcolare esplicitamente l'energia media per particella utilizzando la formula:

$$E = \int_0^{\omega_{\max}} \mathcal{D}(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{2N}{\pi} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

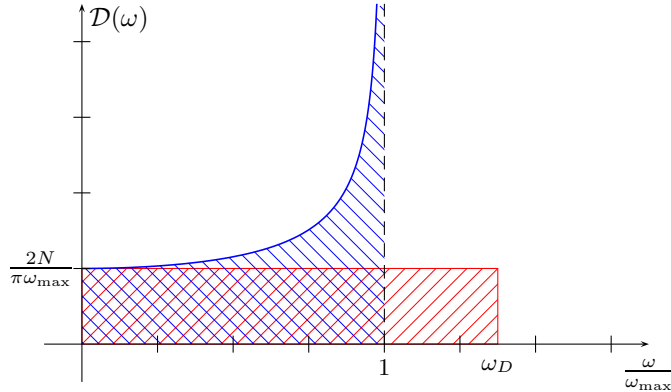
²⁷Si ricordi che vale:

$$\frac{d}{dx} \arcsin x = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$$

questo integrale è abbastanza difficile da risolvere, quindi conviene utilizzare un'approssimazione. Si noti che la $\mathcal{D}(\omega)$ per $\omega = 0$ assume il valore $\frac{2N}{\pi\omega_{\max}}$.

La $\mathcal{D}(\omega)$ si può approssimare allora con il suo valore nell'origine a patto di utilizzare come estremo superiore dell'integrazione non ω_{\max} , ma un valore più alto, detto ω_D (ω di Debye), tale che sia comunque rispettata la normalizzazione, cioè il fatto che il numero totale di modi sia pari al numero di atomi nel reticolo.

Questa richiesta può essere resa graficamente:



e la condizione di normalizzazione equivale alla richiesta che l'area sottesa dalla curva sia uguale all'area del rettangolo. Da questa condizione può essere ricavato il valore ω_D facilmente:

$$\int_0^{\omega_D} \frac{2N}{\pi\omega_{\max}} d\omega = N = \frac{2N}{\pi\omega_{\max}} \omega_D$$

da cui evidentemente discende $\omega_D = \frac{\pi}{2}\omega_{\max}$. L'energia totale può dunque essere approssimata dalla formula:

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{2N}{\pi\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

da cui l'energia media per componente:

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = \int_0^{\omega_D} \frac{2}{\pi\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

A questo punto non resta che calcolare quest'integrale, ricordando le espressioni di ω_{\max} e di ω_D , e poi derivare rispetto alla temperatura e moltiplicare per il numero di Avogadro, per ottenere il calore specifico.

Si cercherà ora di generalizzare questo risultato a tre dimensioni. I calcoli sono analoghi, quello che è molto più complesso è la relazione di dispersione. Infatti in tre dimensioni k è un vettore tridimensionale e la prima zona di Brillouin è un poliedro. Inoltre la $E(k)$, e quindi la $\omega(k)$, è abbastanza più complessa del caso unidimensionale.

Una $\omega(k)$ più complicata comporta una $k(\omega)$ più complicata e di conseguenza una $\mathcal{D}(\omega)$ più complicata. Proprio a causa di questo, non si studierà effettivamente l'estensione a più dimensioni, ma ci si limiterà a studiare l'approssimazione di Debye a tre dimensioni.

Si calcherà quindi la $\mathcal{D}(\omega)$ solo nell'intorno di $\omega = 0$ e poi si faranno i calcoli estendendo questo valore per ogni ω . Occorre naturalmente trovare anche il valore di ω_D , ovvero l'estremo di integrazione modificato, che compensa quest'approssimazione garantendo che il numero totale di modi sia sempre pari a tre volte il numero di atomi nel reticolo (numero di gradi di libertà).

In primo luogo, occorre calcolare il numero dn di stati il cui $|\vec{k}|$ è compreso tra $|\vec{k}|$ e $|\vec{k}| + d|\vec{k}|$. Per fare questo, si considera un guscio sferico di spessore $d|\vec{k}|$ nello spazio dei k , il cui volume è $4\pi k^2 dk$ (misurato in unità k).

Il numero di stati contenuti in questo volume è $8\pi^3/V$. Questo si ottiene generalizzando il fatto che in una dimensione si ha uno stato in un intervallo di k pari a $2\pi/a$, e quindi a tre dimensioni si

ha uno stato in un volume di $8\pi^3/a$, mentre al posto di Na , che in una dimensione rappresentava la lunghezza del reticolo, si usa il volume V del reticolo tridimensionale. Si ottiene dunque:

$$\mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{dn}{dk}dk = \frac{Vk^2}{2\pi^2}dk$$

che è ancora espressa in termini di k e non di ω . Per avere l'espressione in ω occorre la relazione di dispersione per invertirla. Nell'approssimazione di Debye, si estende a tutti i valori di k la relazione che esiste per $k \simeq 0$ e siccome le onde elastiche per $k \rightarrow 0$ si comportano come onde nel continuo, si utilizza una relazione di dispersione lineare, ovvero $\omega = vk$, dove v rappresenta la velocità di propagazione delle onde elastiche nel mezzo.²⁸ Ne segue:

$$k = \frac{1}{v}\omega \quad \rightarrow \quad dk = \frac{1}{v}d\omega \quad \Rightarrow \quad \mathcal{D}(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}d\omega$$

Si noti che nonostante l'approssimazione di Debye di usare il valore nell'origine, non si ottiene ora un valore costante per $\mathcal{D}(\omega)$, ma una funzione di ω .

Si deve ora imporre la condizione di normalizzazione (numero totale di modi pari a tre volte il numero di atomi) per ricavare il valore della frequenza di Debye ω_D . Si deve prendere in conto il fatto che le onde elastiche tridimensionali possono avere per ogni frequenza tre polarizzazioni, due trasverse e una longitudinale (nell'ipotesi di reticolo omogeneo). Quindi:²⁹

$$3 \int_0^{\omega_D} \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3}d\omega = \frac{3V\omega_D^3}{6\pi^2v^3} = 3N$$

da cui:

$$\omega_D = v\sqrt[3]{6\pi\frac{N}{V}}$$

A questo punto è possibile ricavare un'espressione per l'energia totale, da cui calcolare l'energia media per particella e quindi il calore specifico:

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{3V\omega^2}{2\pi^2v^3} \frac{\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega = \frac{9\hbar N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

facendo il cambio di variabile $x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T} \rightarrow d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$, e posto $T_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ (*Temperatura di Debye*), il limite superiore diventa:

$$\omega \rightarrow \omega_D \quad \rightarrow \quad x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{T_D}{T}$$

e quindi l'integrale assume la forma:

$$E = \frac{9\hbar N k_B^4 T^4}{\omega_D^3 \hbar^4} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = 9Nk_B T \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

Siccome questo integrale è complesso, si studierà l'andamento per temperature molto maggiori o molto minori di quella di Debye.

Per $T \gg T_D$ si può sviluppare in serie l'esponenziale al denominatore e quindi si ha:

$$\begin{aligned} E &= 9Nk_B T \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \simeq 9Nk_B T \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{1 + x - 1} dx = \\ &= 9Nk_B T \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \frac{1}{3} [x^3]_0^{T_D/T} = \cancel{9}k_B T \left(\frac{T_D}{T}\right)^{\cancel{3}} \frac{1}{\cancel{3}} \left(\frac{T}{T_D}\right)^{\cancel{3}} = \\ &= 3Nk_B T \end{aligned}$$

²⁸In pratica, la velocità del suono nel mezzo.

²⁹Si noti che questa è la stessa formula che si ottiene per il numero di modi di oscillazione della radiazione elettromagnetica in una cavità a pareti riflettenti.

ovvero, l'energia media per componente risulta:

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = 3k_B T$$

ed il calore specifico molare a volume costante risulta:

$$C_V = \mathcal{N} \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = 3R$$

che è proprio la nota *Legge di Dulong-Petit*.

Per $T \ll T_D$ invece, il limite superiore dell'integrale può essere approssimato con infinito. Allora:

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = 9k_B T \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \simeq 9k_B T \left(\frac{T_D}{T} \right)^3 \int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

per risolvere il difficile integrale si può ora sfruttare il fatto che:

$$\sum_{s=1}^{+\infty} e^{-sx} = \frac{1}{e^x - 1}$$

e quindi:³⁰

$$\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{+\infty} x^3 \sum_{s=1}^{+\infty} e^{-sx} dx = \sum_{s=1}^{+\infty} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-sx} dx$$

l'inversione della serie con l'integrale è lecita, in quanto la serie converge uniformemente.³¹ Questo permette di ottenere, integrando ripetutamente per parti:

$$\sum_{s=1}^{+\infty} \int_0^{+\infty} x^3 e^{-sx} dx = \sum_{s=1}^{+\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

da cui in definitiva:

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = 9k_B T_D \left(\frac{T}{T_D} \right)^4 \frac{\pi^4}{15}$$

per cui in questo modello:

$$C_V = \mathcal{N} \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = 234k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3$$

si vede quindi che *con questo modello più sofisticato si ottiene un andamento a zero del calore specifico a basse temperature che va come la terza potenza della temperatura, che è in buon accordo con i dati sperimentali*.

5.4 Calori specifici: metalli

5.4.1 Il modello del gas di fermioni

Il calore specifico dei metalli verrà studiato *assimilando il metallo ad un gas di fermioni (elettroni) non interagenti*. Questo modello può essere utilizzato per descrivere almeno in parte un metallo, in particolare questo modello sarà utilizzato per dare una spiegazione parziale del comportamento del calore specifico dei metalli.

Si definisca innanzitutto il *numero di occupazione* come il rapporto fra il numero n_i di particelle che si trovano nel livello i e la degenerazione g_i dello stesso livello.³²

³⁰Occorre notare che questa posizione è possibile solo perché si è spostato l'estremo di integrazione a infinito.

³¹Si tratta di una serie geometrica, che è uniformemente convergente quando il modulo della ragione è inferiore a 1, il che è vero nel caso presente per $T \ll T_D$.

³²Questa definizione sottende il fatto che si considera pieno, cioè con numero di occupazione 1, un livello energetico tale che in ognuno degli stati degeneri si trovi una particella.

Siccome si considerano dei fermioni, il numero di particelle nel livello i è espresso dalla distribuzione di Fermi-Dirac, che nel caso di livelli energetici degeneri è espressa da:

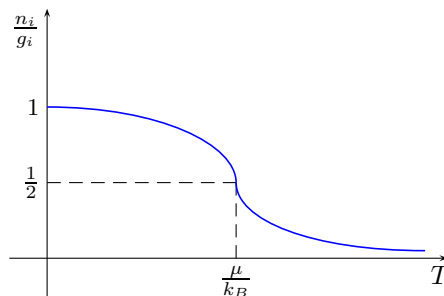
$$n_i = \frac{g_i}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1}$$

e quindi il numero di occupazione risulta banalmente essere:

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1}$$

Trattandosi di fermioni, il numero di occupazione non può mai essere maggiore di 1 a causa del principio di Pauli.

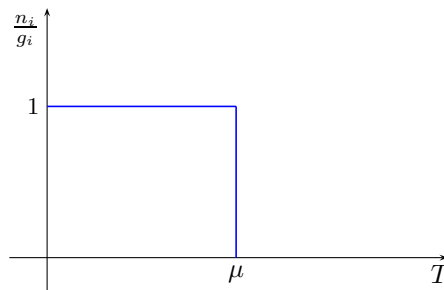
Per conoscere l'andamento del numero di occupazione in funzione della temperatura si dovrebbe conoscere la $\mu(T)$, che contiene appunto la dipendenza dalla temperatura. Uno studio in tal senso mostra che l'andamento del numero di occupazione rispetto alla temperatura è tale che quando la temperatura vale μ/k_B il numero di occupazione vale esattamente $1/2$.



Come già visto ripetutamente, μ è una costante di normalizzazione la cui espressione è quindi ottenuta imponendo la condizione di normalizzazione:

$$\sum_i^{+\infty} \frac{g_i}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + 1} = N$$

Si consideri ora il comportamento allo zero assoluto, cioè per $T \rightarrow 0$. In questo caso l'argomento dell'esponenziale al denominatore va all'infinito, ma se $E_i > \mu$ l'esponenziale diverge anche lui, se invece $E_i < \mu$ l'esponenziale va a zero. Nel primo caso il numero di occupazione allo zero assoluto vale 0, mentre nel secondo vale 1. Se si fa un grafico del numero di occupazione dei livelli allo zero assoluto in funzione dell'energia degli stessi, si ottiene una funzione a gradino, con il salto in corrispondenza dell'energia pari a μ .



Il potenziale chimico μ allo zero assoluto assume il nome di *energia di Fermi* e a volte conserva questo nome anche a temperature più elevate. Questa definizione di energia di Fermi è coerente con quella che incontra nel modello di Thomas-Fermi (§1.5), quando la si è definita come l'energia del livello occupato più alto. Infatti nel contesto attuale si dice che i livelli con un'energia più bassa

hanno numero di occupazione 1, mentre quelli con energia più alta hanno numero di occupazione zero.

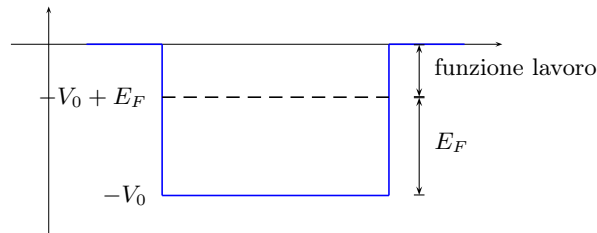
La relazione di normalizzazione determina pertanto una relazione tra l'energia di Fermi e il numero totale di particelle.

Ci si può chiedere a questo punto se l'approssimazione del gas di fermioni di questo modello sia ragionevole o meno. In effetti, si può vedere che molte proprietà dei metalli (ad esempio il coefficiente di compressibilità) possono essere facilmente descritte da questo modello. Il modello descrive gli elettroni del metallo come particelle in una scatola e le interazioni, sia con gli altri elettroni che con i nuclei, sono descritte da un potenziale costante che approssima il potenziale centrale medio autoconsistente.

Mentre nel modello di Kronig e Penney si è sviluppata un'approssimazione migliore, approssimando il potenziale medio con un potenziale periodico, in questo caso lo si approssima con una buca di potenziale grossa quanto tutto il metallo, nella quale gli elettroni si muovono come particelle indipendenti.

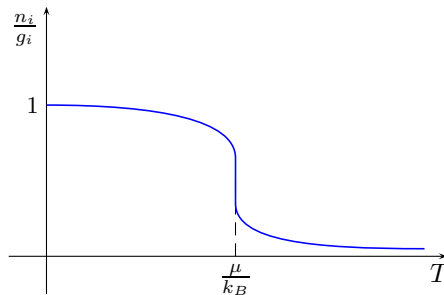
In questo modello, *un metallo esiste se il livello di Fermi è più basso della profondità della buca di potenziale con la quale si descrive il metallo*. Infatti affinché il metallo esista (sia stabile) tutti gli elettroni, compresi quelli più energetici³³ devono avere energia minore dell'energia che li lega al metallo (barriera di potenziale della scatola).

Se si mette a zero l'energia all'esterno del metallo, gli elettroni hanno tutti energia compresa fra $-V_0$ (con V_0 quantità positiva) e $-V_0 + E_F$:



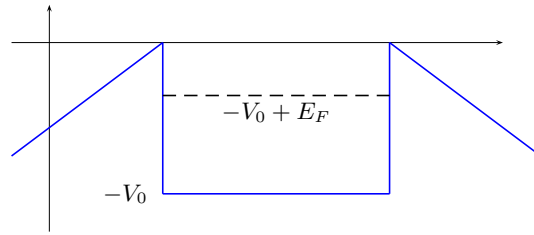
La funzione lavoro rappresenta il lavoro che bisogna compiere per estrarre l'elettrone dal metallo (*lavoro di estrazione*).

Si è visto più sopra il grafico a gradino della distribuzione del numero di occupazione dei livelli in funzione dell'energia dei livelli allo zero assoluto. Se si scalda il metallo, il gradino si deforma e comincia a comparire una coda ad energie superiori all'energia di Fermi:



Questo significa che riscaldando il metallo, alcuni elettroni possono riuscire a sfuggire al metallo, o comunque arrivare allo zero dell'energia, cioè diventare particelle libere. A quel punto, se si applica una differenza di potenziale al metallo, si può ottenere una corrente. In questo caso, infatti, il potenziale visto dall'elettrone nelle vicinanze della superficie del metallo, non è più una buca, ma è fatto come mostrato nella figura seguente:

³³Ovvero con energia pari all'energia di Fermi, almeno allo zero assoluto.



e quindi gli elettroni possono attraversare la barriera per effetto Tunnel. La corrente che si ottiene dipende evidentemente dalla temperatura e dalla differenza di potenziale applicata.

5.4.2 Calcolo del livello di Fermi

Per calcolare il livello di Fermi si impone la condizione che l'integrale sull'energia del numero di occupazione dei livelli da zero all'energia di Fermi, alla temperatura dello zero assoluto, deve fornire il numero totale di particelle. In questo integrale, si deve tenere conto della distribuzione degli stati rispetto all'energia.

Seguendo la stessa strada seguita per il modello di Thomas-Fermi (§1.5), per calcolare questa distribuzione si considerano gli elettroni come particelle libere in una scatola e quindi si utilizzeranno i livelli energetici della particella libera. Questi livelli dipendono dai tre numeri quantici n_x , n_y e n_z (uno per dimensione), in altri termini, fissati questi tre numeri quantici è fissata l'energia.

Si consideri uno spazio tridimensionale con i tre assi rappresentati da questi tre numeri quantici. Per trovare la densità di stati in energia, cioè il numero di stati che hanno energia compresa tra E e $E + dE$ si deve calcolare il volume di uno strato sferico. Si ottiene allora:

$$\mathcal{D}(E)dE = \frac{\pi}{2} \left(\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE$$

Come detto in precedenza, moltiplicando questa densità di stati per il numero di occupazione degli stati (la distribuzione di Fermi-Dirac) e sommando sull'energia da zero all'energia di Fermi, si ottiene il numero totale di particelle.

Notare che allo zero assoluto, per il principio di esclusione di Pauli, i livelli sono riempiti ordinatamente, e in ogni stato disponibile c'è una particella, questa dunque si può considerare come la densità di particelle allo zero assoluto. In altri termini, i numeri di occupazione degli stati, allo zero assoluto, sono tutti pari a 1 fino all'energia di Fermi e poi sono tutti zero.

Per trovare allora l'energia di Fermi, si impone che l'integrale della sola densità (che dipende a sua volta dall'energia) da zero all'energia di Fermi (incognita) dia il numero totale di particelle:³⁴

$$\int_0^{E_F} \mathcal{D}(E)dE = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} \sqrt{E} dE = N$$

che risolto fornisce:

$$\frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} E_F^{3/2} = N \quad (5.6)$$

da cui la densità di elettroni per unità di volume:

$$\frac{N}{V} = \frac{2m\sqrt{2m}}{3\pi^2 \hbar^3} E_F^{3/2}$$

e l'espressione dell'energia di Fermi:

$$E_F^{3/2} = \frac{N}{V} \frac{3}{\pi} \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \right)^{3/2} \rightarrow E_F = \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}$$

³⁴Il fattore $(L^2)^{3/2}$ fornisce in effetti il volume V .

ovvero in definitiva:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad \text{Energia di Fermi a } T = 0 \text{ } ^\circ K$$

che è lo stesso risultato ottenuto sviluppando il modello di Thomas–Fermi. Si noti che questo risultato è ottenuto nell’ipotesi che il sistema si trovi allo zero assoluto.

Se si moltiplica la densità di particelle in energia per l’energia e si integra da zero all’energia di Fermi si ottiene naturalmente l’energia totale:

$$E_{\text{TOT}} = \int_0^{E_F} \mathcal{D}(E) E dE = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E \sqrt{E} dE = \frac{\pi}{5} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} (E_F)^{5/2} \quad (5.7)$$

e tenendo conto del risultato dell’integrale della densità di stati, si ricava l’energia media tramite rapporto della (5.7) e della (5.6):

$$\langle E \rangle = \frac{E}{N} = \frac{3}{5} E_F$$

5.4.3 Calcolo dell’energia totale

Dalla relazione (5.7) non è però possibile calcolare il calore specifico perché occorre calcolare la sua derivata rispetto alla temperatura, mentre la (5.7) è valida solo allo zero assoluto. Per trovare il calore specifico si deve partire dunque dall’espressione generale dell’energia totale, utilizzando la distribuzione di Fermi–Dirac. A temperatura qualsiasi, infatti, la distribuzione non è più a gradino e quindi si deve integrare il prodotto della densità degli stati moltiplicata per la distribuzione di Fermi-Dirac:

$$E_{\text{TOT}} = \int_0^{+\infty} \mathcal{D}(E) \frac{E}{e^{\frac{E-\mu(T)}{k_B T}} + 1} dE = \frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \sqrt{E} \frac{E}{e^{\frac{E-\mu(T)}{k_B T}} + 1} dE$$

L’integrazione è su tutte le energie perché a una temperatura generica in linea di principio tutti i livelli potrebbero essere occupati. Inoltre si è esplicitato il fatto che il potenziale chimico $\mu(T)$ dipende dalla temperatura.

Proseguendo su questa strada, integrando e dividendo per il numero totale di particelle si potrebbe ottenere un’espressione dell’energia media per particella. Questa non è una strada semplice, perché occorre la dipendenza esplicita dalla temperatura per poter derivare rispetto ad essa e quindi la forma esplicita di $\mu(T)$. Per farlo, si può imporre la solita condizione di normalizzazione:

$$\frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \sqrt{E} \frac{1}{e^{\frac{E-\mu(T)}{k_B T}} + 1} dE = N$$

Ricavare però la forma di $\mu(T)$ da questa relazione è alquanto complicato, pertanto si introdurranno un certo numero di approssimazioni.

La prima semplificazione consiste nel ricercare per quali valori della temperatura ci sono effettive variazioni di $\mu(T)$. Il sistema più semplice è vedere a quale temperatura $k_B T$ diventa dell’ordine di grandezza del livello di Fermi.³⁵ Ora, per un gas di fermioni con la densità degli elettroni nei metalli l’energia di Fermi è dell’ordine di alcuni elettronvolt. Per essere $k_B T$ dell’ordine dell’elettronvolt, la temperatura T deve essere di circa 10000°K, e a queste temperature il metallo è completamente fuso. Si può dunque concludere che per temperature di qualche centinaio di gradi Kelvin la $\mu(T)$ non varia apprezzabilmente, nel senso che una sua variazione provoca variazioni non apprezzabili dell’esponenziale e di conseguenza della funzione.

In realtà, effettuando opportuni calcoli si vede che la $\mu(T)$ si abbassa leggermente in funzione della temperatura, con una dipendenza da T che va come una costante negativa moltiplicata per $T + T_F^2$.

³⁵Il motivo di questo criterio è che l’esponenziale, nel cui argomento compare $\mu(T)$, varia sensibilmente solo quando il suo argomento diventa maggiore di 1.

La prima approssimazione consiste quindi nell'approssimare la $\mu(T)$ con il suo valore allo zero assoluto, cioè con l'energia di Fermi:

$$E_{\text{TOT}} \simeq \frac{\pi}{2} V \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{+\infty} \sqrt{E} \frac{E}{e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} dE$$

Si deve quindi calcolare la derivata dell'energia media per particella (energia totale fratto numero di particelle) rispetto alla temperatura.

Si vuole invece seguire qui una strada alternativa al calcolo esplicito di quest'integrale e della derivata, ovvero considerare la *variazione dell'energia totale del sistema quando si passa dallo zero assoluto alla temperatura T* . Allo zero assoluto tutte le particelle hanno un'energia minore dell'energia di Fermi. Facendo aumentare la temperatura alcuni dei livelli con energia superiore a quella di Fermi si popolano, provocando così un aumento dell'energia totale del sistema, mentre (corrispondentemente) alcuni dei livelli con energia minore di quella di Fermi si spopolano, provocando una perdita di energia. La variazione di energia totale è espressa quindi con i due integrali:

$$\Delta E = \int_{E_F}^{+\infty} (E - E_F) \mathcal{D}(E) f(E, T) dE + \int_0^{E_F} (E_F - E) \mathcal{D}(E) [1 - f(E, T)] dE$$

Dove $f(E, T)$ è la distribuzione di Fermi–Dirac e $\mathcal{D}(E)$ è la distribuzione in energia degli stati di particella libera. Il primo integrale rappresenta l'energia guadagnata a causa del popolamento dei livelli più alti di E_F , il secondo l'energia persa per lo spopolamento di quelli più bassi.

Si noti che l'energia dei livelli è espressa come differenza da quella di Fermi, in questo modo il primo integrale è positivo e il secondo è negativo.³⁶

Notare anche che nel secondo integrale il peso statistico è espresso dal complemento a uno della distribuzione di Fermi–Dirac. Infatti nel secondo integrale deve comparire la probabilità (media) che un livello sia vuoto e siccome si ha a che fare con fermioni questa è proprio il complemento a uno della probabilità (media) che il livello sia occupato.

5.4.4 Calcolo del calore specifico

Si può ora calcolare il calore specifico derivando l'energia media per particella rispetto alla temperatura.

Si consideri l'espressione ΔE appena ricavata:

$$\Delta E = \int_{E_F}^{+\infty} (E - E_F) \mathcal{D}(E) f(E, T) dE + \int_0^{E_F} (E_F - E) \mathcal{D}(E) [1 - f(E, T)] dE$$

Poiché occorre la derivata rispetto alla temperatura, si può utilizzare l'espressione della variazione di energia totale al posto dell'energia vera e propria, perchè quello che cambia è solo lo zero dell'energia.³⁷ Per lo stesso motivo si può trascurare l'1 davanti alla distribuzione di Fermi–Dirac nel secondo integrale. Rimane un segno meno, che può essere assimilato cambiando di segno alla parentesi. In questo modo gli integrandi diventano uguali e quindi si può scrivere un solo integrale che va da 0 a infinito.

Per ottenere il calore specifico molare a volume costante si deve dividere – come ormai è noto – per il numero di particelle, in modo da avere l'energia media per particella, moltiplicare per il numero di Avogadro e derivare infine rispetto all'energia:

$$C_V = \frac{\mathcal{N}}{N} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{+\infty} (E - E_F) \mathcal{D}(E) f(E, T) dE$$

Poiché la derivata e l'integrale sono rispetto a variabili diverse, si può portare la derivata sotto il segno di integrale:

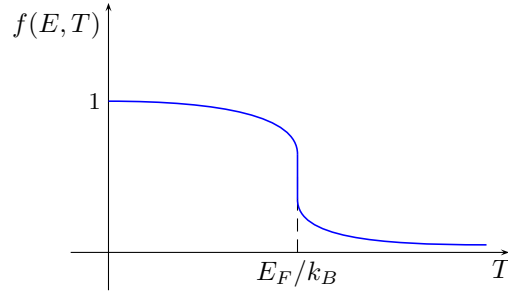
$$C_V = \frac{\mathcal{N}}{N} \int_0^{+\infty} (E - E_F) \mathcal{D}(E) \frac{\partial}{\partial T} f(E, T) dE$$

³⁶La scelta dello zero dell'energia a E_F è dovuta fra l'altro al fatto che si considerano le differenze rispetto allo zero assoluto, dove l'energia è proprio E_F .

³⁷In altri termini, variano solo per un fattore costante, che pertanto non influisce sulla derivata.

Inoltre, poiché si parla calore specifico molare, il numero di moli N/\mathcal{N} è uguale a 1.

Si noti ora che la distribuzione di Fermi–Dirac a una temperatura T ha una forma del tipo:³⁸



dove l'energia corrispondente al salto in $T = E_F/k_B$ è proprio l'energia di Fermi E_F . La derivata della distribuzione di Fermi–Dirac $f(E, T)$ è dunque molto piccata proprio intorno all'energia di Fermi: questo permette di approssimarla con una delta di Dirac, il che a sua volta permette di portare fuori dell'integrale la densità di stati in corrispondenza dell'energia di Fermi $\mathcal{D}(E_F)$, arrivando alla seguente espressione:

$$C_V \simeq \mathcal{D}(E_F) \int_0^{+\infty} (E - E_F) \frac{\partial}{\partial T} f(E, T) dE$$

Si può quindi finalmente calcolare la derivata:

$$\frac{\partial}{\partial T} f(E, T) = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} = - \frac{1}{\left[e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right]^2} e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} \left(- \frac{E - E_F}{k_B T^2} \right) = \frac{E - E_F}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}{\left[e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right]^2}$$

da cui:

$$C_V \simeq \mathcal{D}(E_F) \frac{1}{k_B T^2} \int_0^{+\infty} (E - E_F)^2 \frac{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}{\left[e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1 \right]^2} dE$$

Per risolvere l'integrale conviene effettuare il cambio di variabile $x \equiv \frac{E-E_F}{k_B T}$, da cui $dE = k_B T dx$. L'estremo inferiore di integrazione diventa allora $-\frac{E_F}{k_B T}$, mentre quello superiore rimane a infinito. L'espressione del calore specifico prende allora la forma:

$$C_V \simeq \mathcal{D}(E_F) \frac{1}{k_B T^2} \int_{-\frac{E_F}{k_B T}}^{+\infty} (k_B T)^2 x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} k_B T dx = \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T \int_{-\frac{E_F}{k_B T}}^{+\infty} x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} dx$$

Questa posizione permette di definire in maniera immediata la *temperatura di Fermi* come $T_F \equiv E_F/k_B$, da cui:

$$C_V \simeq \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T \int_{-\frac{T_F}{T}}^{+\infty} x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} dx$$

e siccome la temperatura di Fermi risulta molto maggiore delle temperature considerate (quelle alle quali il metallo è ancora solido), il limite inferiore si può approssimare con meno infinito:

$$C_V \simeq \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{e^x}{[e^x + 1]^2} dx$$

questa approssimazione è tanto più lecita in rapporto al tipo di integrando, in quanto l'esponenziale che va a zero ha rapidamente il sopravvento sulla seconda potenza.

³⁸La distribuzione di Fermi–Dirac coincide praticamente con il numero di occupazione.

A questo punto, l'integrale fornisce un valore che non dipende più dalla temperatura e che vale $\pi^2/3$. In definitiva si ottiene:

$$C_V \simeq \frac{\pi^2}{3} \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T$$

se ne può concludere quindi che *il calore specifico molare a volume costante di un metallo è proporzionale alla temperatura.*

Dunque la differenza tra un metallo e un isolante la si può osservare sull'andamento a zero del calore specifico con la temperatura: per un metallo l'andamento è lineare, mentre per un isolante risulta andare come la terza potenza di T .

Occorre però dire che quando si considera un metallo, si deve tenere conto di entrambi i suoi aspetti: gli elettroni, descritti con il gas di fermioni appena visto, e il reticolo cristallino degli atomi che compongono il metallo. Questi danno origine a delle vibrazioni reticolari come nel modello di Debye visto in §5.3.2, il calore specifico di un metallo manifesta quindi entrambi i comportamenti, sia l'andamento lineare come T sia quello come T^3 , con due coefficienti:

$$C_V = \alpha T + \beta T^3$$

Nei metalli, quindi, indipendentemente dal valore dei coefficienti, per temperature abbastanza basse prevale il comportamento proporzionale a T , mentre invece ad alte temperature prevale il comportamento proporzionale a T^3 . Per gli isolanti, invece, non c'è il primo termine e quindi l'andamento è sempre come T^3 .

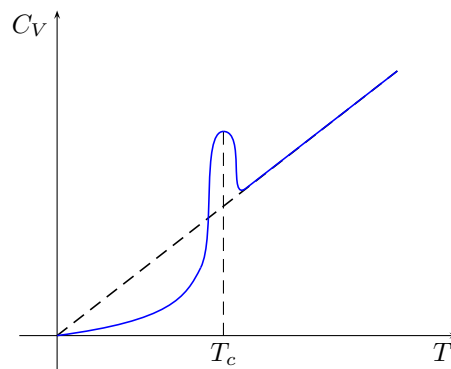
Per avere un'idea di qual è la temperatura al di sotto della quale prevale l'andamento lineare del calore specifico di un metallo, si nota che per il termine lineare si ha grosso modo:

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{T_F} \approx 5R \frac{T}{T_F}$$

quindi questo termine diventa importante per temperature dell'ordine di quella di Fermi T_F . L'altro termine diventa importante invece per temperature dell'ordine di quella di Debye T_D . Numericamente, $T_D \simeq 100$ °K e $T_F \simeq 10$ °K.

All'interno di un metallo esistono poi anche altri tipi di eccitazioni di tipo collettivo, oltre alle vibrazioni reticolari e degli elettroni. Ogni tipo di eccitazione esistente all'interno di un solido corrisponde a un grado di libertà nel quale può essere immagazzinata dell'energia e quindi contribuisce al calore specifico.

È interessante in sé studiare i contributi che deviano rispetto a questi visti sopra. Tuttavia, qui si farà solo l'esempio del comportamento dei *superconduttori*, per i quali, al di sotto di una certa temperatura, la resistenza elettrica si annulla. Questo lo si vede anche sul calore specifico. Al di sopra di una certa temperatura critica il calore specifico di un superconduttore ha un andamento lineare con la temperatura. Alla temperatura critica il calore specifico mostra prima un picco poi va a zero esponenzialmente:



In effetti, il calore specifico è in generale una spia di cambiamenti di fase o altri passaggi critici.

5.4.5 Gas di bosoni non interagenti

La proprietà interessante di questo sistema è la *condensazione di Bose-Einstein*. Siccome si tratta di bosoni, se si giunge ad una certa temperatura molto bassa deve accadere che tutte le particelle si trovino nello stato fondamentale, formando quindi uno stato in cui tutti gli atomi condividono lo stesso stato quantistico. In questo caso, si hanno un numero di Avogadro di particelle nello stesso stato.

Questo permette ad alcune proprietà quantistiche degli stati microscopici di manifestarsi a livello macroscopico. Una di queste proprietà è la *superfluidità*, ovvero la proprietà di fluire a viscosità nulla, come accade nel caso dell'elio-4 liquido.

Si studierà quindi il potenziale chimico di un gas di bosoni non interagenti, quando la temperatura è molto piccola. Il numero di occupazione dello stato fondamentale deve avere una forma del tipo:

$$n_i = \frac{1}{e^{\frac{E_0 - \mu}{k_B T}} - 1}$$

Da questo si può dedurre che μ deve essere minore della minima energia del sistema. Infatti, se così non fosse, per quei livelli per cui l'energia è maggiore di μ , l'esponenziale al denominatore sarebbe minore di 1, e quindi ci sarebbero dei numeri di occupazione negativi. È quindi necessario che sia $\mu < E_0$.

Quando N è molto grande (si pensi al numero di Avogadro), se T va a zero l'occupazione dello stato fondamentale deve diventare un numero altrettanto grande. Se la temperatura è abbastanza piccola, il numero di occupazione è all'incirca uguale a N e quindi si parla di 10^{23} particelle per centimetro cubo.

Affinché il numero di occupazione sia così grande, deve succedere che l'esponenziale al denominatore sia poco più piccolo di 1, in modo che al denominatore ci sia un numero molto piccolo e di conseguenza il numero di occupazione sia molto grande. Dunque deve essere molto piccolo – ma positivo – l'argomento dell'esponenziale.

Una volta assodato che per T molto piccolo l'argomento dell'esponenziale deve essere piccolo a sua volta, si può sviluppare in serie:

$$N = \frac{1}{e^{\frac{E_0 - \mu}{k_B T}} - 1} \simeq \frac{1}{\chi + \frac{E_0 - \mu}{k_B T} - \chi}$$

da cui discende:

$$\frac{k_B T}{E_0 - \mu} = N \quad \Rightarrow \quad \mu = E_0 - \frac{k_B T}{N}$$

Se N è molto grande e T è molto piccola, si vede che μ è quasi uguale a E_0 e appena più piccolo. In particolare allo zero assoluto deve accadere che $\mu = E_0$.

Quando questo accade, il numero di occupazione va all'infinito questo sembra inaccettabile. Tuttavia, in genere questa divergenza non sarà fonte di preoccupazione.

In realtà se $\mu = E_0$, per $T \rightarrow 0$ il numero di occupazione non diverge, ma è una forma indeterminata. Infatti, l'espressione esatta del numero di occupazione è data dalla densità di stati in energia moltiplicata per la distribuzione di Bose-Einstein, che esprime il peso statistico dei livelli energetici. E mentre al tendere della temperatura a zero la seconda diverge, la densità degli stati di un gas tridimensionale, essendo proporzionale alla radice dell'energia, tende a zero quando l'energia tende allo stato fondamentale.³⁹ Inoltre, la temperatura dello zero assoluto non è fisicamente realizzabile.

5.4.6 Temperatura critica

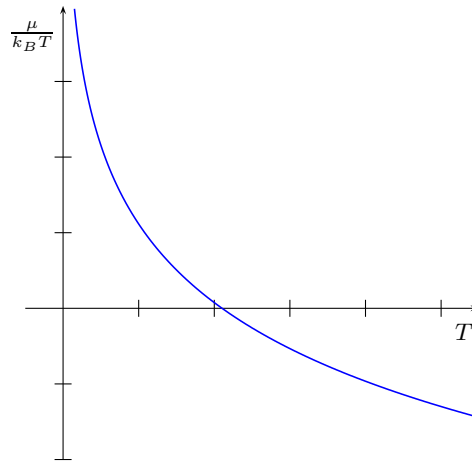
Deve dunque esistere una temperatura critica a partire dalla quale c'è un'occupazione macroscopica dello stato fondamentale, cosa che non accade per temperature superiori a questa temperatura critica.

³⁹Si considera infatti come spettro delle particelle quello che va dall'energia zero all'infinito e quindi l'energia dello stato fondamentale vale zero.

Per capire bene questo, occorre ricordarsi del risultato ottenuto studiando le proprietà del gas perfetto (§5.2), in particolare il calcolo dell'energia media che porta al calcolo di μ . Studiando il gas perfetto con un approccio semiclassico si è ottenuta la seguente espressione per il potenziale chimico classico μ_c :⁴⁰

$$e^{\frac{\mu_c}{k_B T}} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \rightarrow \frac{\mu_c}{k_B T} = \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \right] \quad (5.8)$$

che in grafico fornisce:



dunque per piccoli valori di T la quantità $\mu/k_B T$ diverge logicamente. Questo implica che, se μ_c tende ad un valore finito per T che tende a zero, $\mu_c/k_B T$ diverge come $1/T$. Invece, per $T \rightarrow +\infty$, la quantità $\mu_c/k_B T$ tende a $-\infty$.

Questo è l'andamento del potenziale chimico di un gas di particelle classiche.

Nel caso di sistemi fermionici e bosonici, lo spettro va da zero a infinito, con la densità degli stati che va come \sqrt{E} . In effetti i tre sistemi hanno uguale densità in energia degli stati e uguale spettro, l'unica differenza è il peso statistico, cioè le distribuzioni statistiche rispettivamente di Maxwell–Boltzmann, di Fermi–Dirac o di Bose–Einstein.

Se si vogliono confrontare questi tre sistemi, bisogna usare per ognuno di essi un potenziale chimico tale che i tre pesi statistici siano uguali.⁴¹ Se si vogliono infatti paragonare fra loro, si deve fare in modo che i tre sistemi si comportino alla stessa maniera e affinché i due sistemi abbiano la stessa densità di stati e lo stesso spettro, si deve richiedere che i pesi statistici siano uguali. In questo modo le proprietà termodinamiche risultano uguali. Si può quindi studiare il tipo di potenziale chimico μ che ne consegue.

Denotando con μ_b , μ_c e μ_f rispettivamente il potenziale chimico bosonico, classico e fermionico, occorre dunque imporre:

$$\frac{1}{e^{\frac{E_0 - \mu_b}{k_B T}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_0 - \mu_c}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{E_0 - \mu_f}{k_B T}} + 1}$$

È immediatamente evidente che questo implica che μ_f deve essere sempre più grande di μ_c , mentre μ_b deve essere sempre più piccolo di μ_c . Infatti al denominatore della distribuzione fermionica compare un “+1”, mentre in quella delle particelle classiche è assente. Affinché le due funzioni siano uguali, l'esponentiale della distribuzione fermionica deve allora essere leggermente più piccolo di quello che compare nella distribuzione classica, quindi anche il suo argomento deve essere leggermente più piccolo di quello classico, pertanto μ_f deve essere maggiore di μ_c . Con ragionamento analogo si arriva a concludere che μ_b deve essere minore di μ_c .

In maniera pittoresca, si può descrivere questo comportamento dicendo che i fermioni tendono a stare di meno negli stati rispetto alle particelle classiche, e quindi occorre compensare questo utilizzando un potenziale chimico più grande, e viceversa per i bosoni.

⁴⁰Ovvero per un sistema di particelle classiche che seguono la statistica di Maxwell–Boltzmann.

⁴¹Questo è un modo per stimare l'andamento del potenziale chimico di un gas di bosoni, paragonandolo con quello noto del gas di particelle classiche.

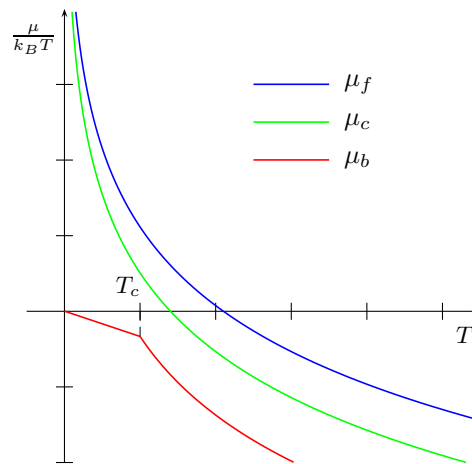
È utile osservare anche che per grandi Energie le funzioni si confondono, perché il valore grande dell'esponenziale rende trascurabile il "+1" o il "-1".

Tuttavia, man mano che la temperatura diminuisce e quando μ_c da negativo diventa positivo, cominciano le complicazioni.⁴²

Per μ_f non sussiste alcun problema, perché questo significa che μ_f diventa anch'esso positivo. Dunque il potenziale chimico fermionico può coincidere con un certo livello energetico E ,⁴³ ma questo non crea problema perché l'esponenziale vale 1, al denominatore compare 2 e quindi per quel livello il numero di occupazione è $1/2$.

Diverso è il caso di μ_b : un valore positivo è un problema, perché se μ_b è uguale all'energia di un certo livello energetico, l'esponenziale vale 1, il denominatore si annulla e pertanto il numero di occupazione di quel livello diverge. Questo naturalmente non è possibile: *quindi μ_b deve rimanere sempre negativo*. Riassumendo, l'andamento di μ_b deve somigliare a quello di μ_c , per $T \rightarrow 0$ deve assumere un valore molto piccolo (nullo solo al limite per $T = 0$) e infine deve essere sempre negativo.

L'andamento dei tre potenziali deve pertanto essere il seguente:



Si vede quindi che deve esistere una temperatura critica T_c alla quale succede qualcosa di drammatico, che fa cambiare drasticamente l'andamento di μ_b . Quello che accade in realtà è che alla temperatura critica inizia un'occupazione *macroscopica* dello stato fondamentale. Il numero di occupazione del livello fondamentale cresce sempre più al diminuire della temperatura, per tendere poi a coincidere col numero totale di particelle per $T \rightarrow 0$.

Si vuole quindi studiare il numero di occupazione dello stato fondamentale, al fine di trovare la temperatura critica T_c , alla quale questo aumenta bruscamente.

In questo calcolo, si può certamente utilizzare la formula esatta del numero di occupazione, ovvero la densità degli stati in energia moltiplicata per la distribuzione di Bose-Einstein, usando per μ_b l'espressione trovata prima ($\mu_b = E_0 - \frac{kT}{N}$), ma è una strada difficile. Facendo invece l'approssimazione di ritenere la μ_b uguale a zero a partire dalla temperatura critica, si ottiene facilmente una legge semplice per il numero di occupazione macroscopico dello stato fondamentale.

D'altra parte, facendo questa approssimazione non si può usare l'espressione del numero di occupazione perché risulta una forma indeterminata. Infatti (come visto in precedenza) il numero di occupazione è pari alla densità di stati, che essendo proporzionale alla radice dell'energia va a zero, mentre abbiamo visto che il peso statistico (distribuzione di Bose-Einstein) diverge. Per uscire dall'impasse, si calcola il numero di particelle che si trovano in tutti i livelli al di sopra di quello fondamentale, in modo che per differenza con il numero totale di particelle si possa stimare il numero di occupazione dello stato fondamentale.

⁴²Si noti che in base alla (5.8) la temperatura alla quale μ_c si annulla è data da:

$$T = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

⁴³Infatti si è visto che gli spettri dei tre sistemi vanno da zero a infinito.

Questo calcolo può essere fatto considerando un integrale esteso da poco sopra lo zero all'infinito. Poiché, nell'approssimazione fatta di $\mu \approx 0$, in zero il numero di occupazione vale zero (lo si può vedere risolvendo la forma indeterminata), l'integrale si può in effetti calcolare includendo lo zero come limite inferiore.⁴⁴ In definitiva:

$$N_{E>0} = \int_0^{+\infty} \mathcal{D}(E) \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} dE = \frac{4\pi m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} N^{3/2} \sqrt{2} V \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{E}}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1} dE$$

che con il solito cambio di variabile $x \equiv \frac{E}{k_B T}$ diventa:

$$\frac{4\pi m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} N^{3/2} (k_B T)^{3/2} \sqrt{2} V \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx$$

si noti che la N che compare nell'espressione esplicita della densità degli stati rappresenta il numero totale di particelle, mentre il risultato del conto è $N_{E>0}$ che rappresenta il numero di particelle negli stati a energia maggiore di zero.

L'integrale si risolve facendo ricorso alle funzioni speciali (in particolare la funzione Γ) e il risultato è:

$$\frac{4\pi m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} N^{3/2} (k_B T)^{3/2} \sqrt{2} V \cdot 1.306\sqrt{\pi}$$

Si può quindi definire la temperatura critica come quella temperatura alla quale il numero di componenti con energia maggiore di zero sia uguale al numero totale di particelle, in modo che non ci sia occupazione macroscopica dello stato fondamentale. Si scrive cioè:

$$N = \frac{4\pi m^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} N^{3/2} (k_B \bar{T})^{3/2} \sqrt{2} V \cdot 1.306\sqrt{\pi}$$

e la si considera come un'equazione in \bar{T} , la cui soluzione sarà appunto la temperatura critica T_c . In questo modo si trova:

$$T_c = 0.837 \cdot \pi \sqrt[3]{2} \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{N^{1/3} k_B V^{2/3}}$$

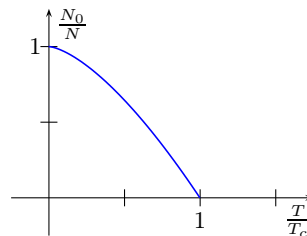
Quello che deve succedere è che man mano che la temperatura diminuisce al di sotto di T_c lo stato fondamentale comincia a popolarsi macroscopicamente, e il suo numero di occupazione è dato da:

$$N_0 = N - N_{E>0}$$

Se si utilizza l'espressione di T_c appena trovata sopra, l'espressione di $N - N_{E>0}$ diventa molto semplice, ovvero:

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right]$$

ovvero in grafico:



⁴⁴Si noti qui una sottigliezza concettuale: potrebbe sembrare infatti che prima si cerca il numero di occupazione per $E > 0$ e poi lo si approssimi calcolando da $E = 0$, come se si prendesse di nuovo il numero di occupazione di tutti i livelli. In realtà, la forma di questo integrale contiene in sé l'approssimazione fatta ed il porre qui $E = 0$ è un mero artificio matematico. Il numero che si otterrà da questo integrale non sarà N , ma un valore diverso che dovrà, appunto, essere uguagliato a N .

5.5 Magnetismo

Si vuole ora impostare una descrizione semplice delle proprietà magnetiche dei solidi.

5.5.1 Paramagnetismo

Alcuni atomi hanno un momento magnetico intrinseco. Tuttavia, in assenza di campo magnetico e nell'ipotesi che questi momenti magnetici dei singoli atomi siano trascurabili (supponendo quindi che non ci sia interazione tra i momenti magnetici), l'orientazione del momento magnetico degli atomi è casuale, quindi il valore medio è nullo e la sostanza non è magnetica.

Se invece si applica un campo magnetico, ad esempio diretto lungo z , la popolazione dei livelli energetici (che corrispondono ai vari possibili valori di L_z e quindi della proiezione del momento magnetico dell'atomo nella direzione del campo magnetico) dipende dalla temperatura, ed è descritta da una distribuzione statistica.

Questi atomi saranno trattati come particelle classiche, quindi si userà la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Siccome l'occupazione dei vari livelli è diversa a seconda della loro energia, il valore medio del momento magnetico sarà diverso da zero e dunque la sostanza acquisisce proprietà magnetiche.⁴⁵

In pratica, si vuole studiare come varia la magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato, utilizzando la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Il momento magnetico medio sarà quindi espresso da:

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sum_{m=-j}^j \frac{m}{j} e^{\frac{\mu m H}{k_B T}}}{\sum_{m=-j}^j e^{\frac{\mu m H}{k_B T}}}$$

Alcune considerazioni su questa formula.

Si vede che questa quantità è proporzionale al momento angolare totale dell'atomo J tramite il fattore di Landé g (rapporto giromagnetico), in modo che $\langle m \rangle = gJ$. Il momento magnetico medio è pertanto descritto da $\langle \mu \rangle$, che è proporzionale a J proprio attraverso il rapporto giromagnetico.⁴⁶ Inoltre, m è la proiezione di J lungo una direzione generica (z) e H è il campo magnetico applicato.

Si sta inoltre dicendo che i livelli energetici, che erano degeneri in assenza di campo magnetico, si splittano a seconda del valore di m , che varia da $-j$ a j . Quindi le energie sono individuate da m . Le energie dei livelli dei singoli atomi, che sono:

$$E_m = -\frac{\mu m H}{j}$$

variano da $-\mu H$, che è l'energia di interazione minima del momento magnetico col campo magnetico, a μH , esistono pertanto $2j + 1$ livelli.

Per esplicitare il momento magnetico medio $\langle \mu \rangle$ occorre ora calcolare le sommatorie, e per semplificare il compito si porrà $x \equiv \frac{\mu H}{k_B T}$. Per cui il momento magnetico medio si riscrive nella forma:

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sum_{m=-j}^j \frac{m}{j} e^{\frac{m}{j} x}}{\sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j} x}}$$

⁴⁵In genere si considerano dei sali paramagnetici.

Un'applicazione dei sali paramagnetici è un dispositivo che sfruttando il fenomeno della demagnetizzazione adiabatica, consente di ottenere temperature dell'ordine del millesimo di grado Kelvin. Sono stati i primi dispositivi che hanno consentito di scendere al di sotto del centesimo di grado Kelvin.

Si può realizzare sinteticamente un sale paramagnetico utilizzando un isolante e sostituendo ad alcuni atomi del reticolo degli ioni che posseggono un momento magnetico intrinseco. Lo si può fare in maniera tale che gli atomi sono così lontani l'uno dall'altro che l'ipotesi che i singoli momenti magnetici non sono accoppiati tra loro sia giustificata.

Se i momenti magnetici si accoppiano – come nel caso del cobalto, del ferro, del nickel e dei loro composti – si manifesta un momento magnetico intrinseco indotto dal campo magnetico esterno, cioè il cosiddetto ferromagnetismo.

⁴⁶Se ne è calcolato il valore quando si è studiato l'accoppiamento $l - s$ e $j - j$ in §1.9

Si faccia ancora la posizione:

$$f_j(x) \equiv \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x} \quad \text{Funzione di partizione} \quad (5.9)$$

$f_j(x)$ è la funzione di partizione di questo sistema, che come si sa racchiude tutta l'informazione necessaria per calcolare i vari parametri macroscopici del sistema.

$$f_j(x) = \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x} = \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x} \cdot e^x \cdot e^{-x} = e^{-x} \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m+j}{j}x} = e^{-x} \sum_{n=0}^{2j} e^{\frac{n}{j}x}$$

avendo ridefinito $m+j$ (con $-j \leq m \leq j$) in n , $0 \leq n \leq 2j$. Nell'ultimo termine si riconosce la serie geometrica di ragione $e^{x/j}$ e dunque:

$$\begin{aligned} f_j(x) &= e^{-x} \frac{1 - \left(e^{\frac{x}{j}}\right)^{2j+1}}{1 - e^{\frac{x}{j}}} = e^{-x} \frac{1 - e^{2x + \frac{x}{j}}}{e^{\frac{x}{2j}} \left(e^{-\frac{x}{2j}} - e^{\frac{x}{2j}}\right)} = \\ &= e^{-x} \frac{e^{x + \frac{x}{2j}} \left[e^{-(1 + \frac{1}{2j})x} - e^{(1 + \frac{1}{2j})x} \right]}{e^{\frac{x}{2j}} \left(e^{-\frac{x}{2j}} - e^{\frac{x}{2j}} \right)} = \cancel{e^{-x}} \frac{e^x \left[e^{-(1 + \frac{1}{2j})x} - e^{(1 + \frac{1}{2j})x} \right]}{e^{-\frac{x}{2j}} - e^{\frac{x}{2j}}} = \\ &= \frac{\sinh\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x}{\sinh\frac{x}{2j}} \end{aligned}$$

ovvero:

$$f_j(x) = \frac{\sinh\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x}{\sinh\frac{x}{2j}}$$

Si osservi ora che dalla definizione (5.9) si ha:

$$\frac{d}{dx} \ln[f_j(x)] = \frac{d}{dx} \sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x} = \frac{1}{\sum_{m=-j}^j e^{\frac{m}{j}x}} \sum_{m=-j}^j \frac{m}{j} e^{\frac{m}{j}x}$$

per cui si può scrivere:

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{d}{dx} \ln[f_j(x)]$$

che divisa per μ fornisce la *Funzione di Langevin*:

$$L_j(x) \equiv \frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = \frac{d}{dx} \ln[f_j(x)]$$

Esplicitando la forma di $f_j(x)$ trovata e derivando si ottiene:

$$L_j(x) = \left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth\left(1 + \frac{1}{2j}\right)x - \frac{1}{2j} \coth\frac{x}{2j}$$

Comportamento della funzione di Langevin al variare di j

La funzione di Langevin, così come la funzione di partizione, dipende evidentemente da j . È interessante pertanto studiarne il comportamento in termini di j , iniziando con due casi particolari.

Comportamento per $j \rightarrow \infty$.

Gli argomenti delle cotangenti iperboliche in questo caso vanno a zero, si possono pertanto sviluppare in serie:⁴⁷

$$\lim_{x \rightarrow 0} \coth x = \frac{1}{x} + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2^{2n} B_{2n} x^{2n-1}}{(2n)!} \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

la funzione di Langevin è dunque in questo caso:

$$L_{\infty}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

Comportamento per $j = \frac{1}{2}$.

Si ha:

$$L_{1/2}(x) = 2 \coth 2x - \coth x$$

e utilizzando la formula di duplicazione della cotangente iperbolica:⁴⁸

$$L_{1/2}(x) = \coth x + \tanh x - \coth x = \tanh x$$

Comportamento per j generico.

Si consideri ora l'andamento per j generico nei due casi in cui $x \rightarrow \infty$ e $x \rightarrow 0$.

Caso I: $x \rightarrow \infty$

In questo caso la funzione di Langevin tende a 1. Infatti:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} L_j(x) &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\left(1 + \frac{1}{2j}\right) \coth \left(1 + \frac{1}{2j}\right) x - \frac{1}{2j} \coth \frac{1}{2j} x \right] = \\ &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left[\left(1 + \frac{1}{2j}\right) \frac{e^{(1+\frac{1}{2j})x} + e^{-(1+\frac{1}{2j})x}}{e^{(1+\frac{1}{2j})x} - e^{-(1+\frac{1}{2j})x}} - \frac{1}{2j} \frac{e^{\frac{1}{2j}x} + e^{-\frac{1}{2j}x}}{e^{\frac{1}{2j}x} - e^{-\frac{1}{2j}x}} \right] = 1 \end{aligned}$$

infatti per x tendente ad infinito gli esponenziali con argomento negativo vanno a zero, quindi le due frazioni tendono ad 1 e il risultato del limite è 1.

Caso II: $x \rightarrow 0$

In questo caso si utilizza ancora una volta lo sviluppo in serie della cotangente iperbolica, grazie al quale si ottiene:

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} L_j(x) &= \left[\frac{2j+1}{2j} \coth \left(\frac{2j+1}{2j} \right) x - \frac{1}{2j} \coth \frac{1}{2j} x \right] \simeq \\ &\simeq \frac{2j+1}{2j} \left[\frac{2j}{(2j+1)x} + \frac{1}{3} \frac{(2j+1)x}{2j} \right] - \frac{1}{2j} \left[\frac{2j}{x} + \frac{1}{3} \frac{x}{2j} \right] = \\ &= \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{3} \frac{(2j+1)^2 x}{4j^2} \right] - \left[\frac{1}{x} + \frac{1}{3} \frac{x}{4j^2} \right] = \\ &= \frac{x(2j+1)^2 - 1}{3 \cdot 4j^2} = \frac{x j^2 + 1}{3 j^2} = \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \end{aligned}$$

Il comportamento della funzione di Langevin per $x \rightarrow 0$ dipende dunque da j :

$$\lim_{x \rightarrow 0} L_j(x) = \frac{x}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right)$$

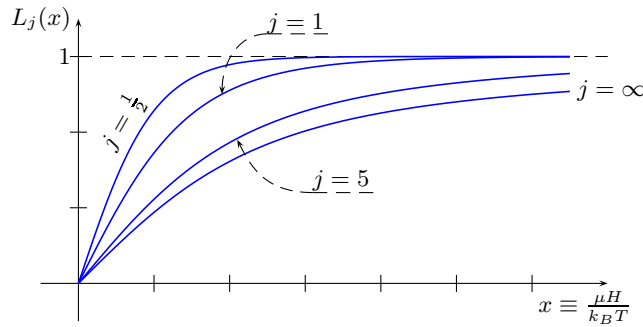
Essa va a zero linearmente, con una pendenza che dipende da j : se j tende a infinito, la pendenza tende a $\frac{1}{3}$, mentre se $j = \frac{1}{2}$ la pendenza vale 1.⁴⁹

Graficamente, al variare di j si ottengono una serie di curve, tutte contenute tra quella con $j = \infty$ e $j = \frac{1}{2}$:

⁴⁷Qui B_n è l' n -simo numero di Bernouilli $\sum_{k=0}^n \binom{n-1}{k} B_k$, $B_0 = 1$.

⁴⁸ $\coth 2x = \frac{1}{2} \coth x + \tanh x$

⁴⁹Si giunge alle stesse conclusioni se si mandano a zero le due espressioni per la funzione di Langevin con $j = \infty$ e $j = \frac{1}{2}$ trovate sopra.



È possibile ora scrivere il valor medio di μ come il prodotto di μ per la funzione di Langevin (e sostituendo x con la sua espressione originaria):

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \frac{\mu^2 H}{k_B T}$$

Si noti che questa è l'espressione della funzione di Langevin per piccoli x e quindi questa formula è valida per piccoli valori del campo magnetico o per valori della temperatura abbastanza grandi.

Se si moltiplica questo momento magnetico medio degli atomi per il numero di atomi N contenuti nel campione di sostanza in esame, si ottiene il momento magnetico M della sostanza. Se poi si divide per il campo magnetico esterno H , si ottiene la *suscettività paramagnetica*, ovvero il rapporto tra la magnetizzazione del sistema (momento magnetico totale) e il campo magnetico esterno:

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{1}{j} \right) \frac{N \mu^2}{k_B T} \quad \text{Legge di Curie}$$

Per campi magnetici forti, o per temperature molto basse, si ottiene una saturazione, cioè il momento magnetico di ogni atomo coincide con quello medio. Infatti la funzione di Langevin tende a 1 e quindi si ha:

$$\frac{\langle \mu \rangle}{\mu} = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{M}{H} = \frac{N \mu}{H}$$

$N\mu$ è la massima magnetizzazione che può avere il sistema, infatti descrive il momento magnetico che si ottiene quando i momenti magnetici di tutte le N componenti del sistema sono orientati nella stessa direzione e quindi si sommano.

Per il calcolo del calore specifico, ci si limiterà al caso più semplice in cui $j = \frac{1}{2}$.⁵⁰ In questo caso, la funzione di Langevin è:

$$L_{1/2} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) = \tanh \frac{\mu H}{k_B T}$$

Per calcolare il calore specifico occorre l'energia media per componente. In questo modello, l'energia consiste nella sola energia magnetica e l'energia magnetica è data in generale dal prodotto del momento magnetico per il campo magnetico applicato. Allora l'energia media è data da:

$$\langle E \rangle = \langle \mu \rangle H = \mu L_{1/2} \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) H = \mu H \tanh \frac{\mu H}{k_B T}$$

derivando quindi rispetto alla temperatura⁵¹ e moltiplicando per il numero di Avogadro \mathcal{N} :

$$C_V = \mathcal{N} \frac{\mu^2 H^2}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu H}{k_B T}}$$

⁵⁰In pratica, il caso di spin $\frac{1}{2}$.

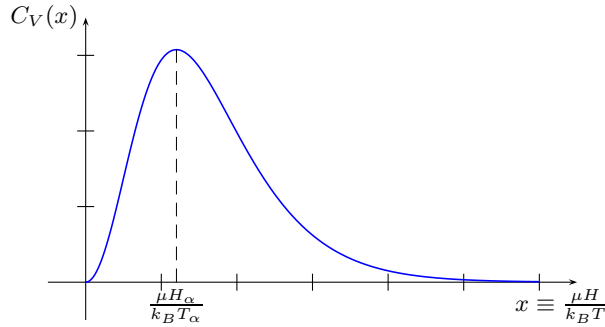
⁵¹Si ricordi che:

$$\frac{d}{dx} \tanh x = \frac{1}{\cosh^2 x}$$

Siccome si parla sempre di calore molare, $N/\mathcal{N} = 1$, da cui:

$$C_V = N \frac{\mu^2 H^2}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu H}{k_B T}}$$

il cui andamento in funzione della temperatura è:



Tutta la fisica dei sali paramagnetici è contenuta in questo andamento.

Comportamento a alte temperature. Per $T \rightarrow \infty$ l'argomento del coseno iperbolico va a zero e quindi il coseno tende a 1. In questo caso si ha quindi:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V(T) = \frac{\mu^2 H^2}{k_B T^2}$$

Comportamento a basse temperature. Per $T \rightarrow 0$ l'argomento del coseno iperbolico diverge e tende quindi ad un esponenziale.⁵² Per cui:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = \frac{\mu^2 H^2}{k_B T^2} N e^{-2 \frac{\mu H}{k_B T}}$$

Si può ora comprendere da un punto di vista fisico perché il calore specifico va a zero per basse temperature.

Si consideri l'espressione dell'entropia:

$$S = K \ln W$$

con W numero di configurazioni possibili. Allo zero assoluto $W = 1$ perché esiste un solo modo di realizzare lo stato microscopico.⁵³ Ne segue che allo zero assoluto l'entropia è nulla per tutti i sistemi.

Nota sull'entropia

In maniera più rigorosa: poiché l'entropia è nota a meno di una costante, si dovrebbe dire che l'entropia allo zero assoluto è uguale per tutti i sistemi. Se si utilizza l'espressione appena vista per l'entropia, si sceglie implicitamente come zero dell'entropia questo valore allo zero assoluto, comune a tutti i sistemi. Questa è la cosiddetta *terza legge della termodinamica*.

Questo fatto ha come conseguenza che il calore specifico deve andare a zero per tutti i sistemi. Infatti dalla definizione di entropia (integrale di Clausius), si ha:

$$S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_V(\bar{T})}{\bar{T}} d\bar{T}$$

⁵²Si ricordi la formula di Eulero:

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

⁵³Tra l'altro, questo è vero per qualunque sistema: un sistema di bosoni allo zero assoluto è tale che tutte le componenti si trovano nello stato fondamentale. Invece, un sistema di fermioni allo zero assoluto è tale che (per il principio di Pauli) tutti i livelli disponibili sono riempiti con una componente per livello, quindi per entrambi il modo di realizzare il microstato è 1.

Poiché nel limite inferiore ($T \rightarrow 0$) il denominatore tende a far divergere l'integrando, il calore specifico deve andare a zero più velocemente di T per garantire che l'integrale, e quindi la differenza di entropia, sia finita.

Avendo la forma esplicita del calore specifico in funzione della temperatura, si può calcolare la variazione di entropia dallo zero assoluto fino a una temperatura qualunque per il sistema in studio. In particolare, la variazione di entropia dallo zero assoluto a temperatura infinita:

$$\Delta S = S(\infty) - S(0) = \int_0^{+\infty} \frac{C_V(\bar{T})}{\bar{T}} d\bar{T}$$

che integrata⁵⁴ fornisce:

$$\Delta S = k_B N \ln 2 - 0 = k_B \ln 2^N = S(\infty)$$

che confrontato con la formula generale dell'entropia riportata più sopra, si trova che:

$$W = 2^N$$

il che è coerente con i principi della meccanica statistica. Se si considera infatti che gli atomi hanno spin $1/2$, ciascuno degli atomi si può mettere in due possibili stati, indipendentemente l'uno dall'altro, dando luogo ad un numero di configurazioni possibili pari a 2^N .

In quest'ottica, si può anche dare una giustificazione del perché il calore specifico tende a zero per $T \rightarrow \infty$. Infatti il calore specifico descrive la capacità del sistema di assorbire energia. A temperatura infinita, tutti i livelli sono ugualmente popolati, e infatti il peso statistico è lo stesso per tutti i livelli. Allora il sistema non ha modo di guadagnare energia e quindi il calore specifico tende a zero.

Viceversa, tende a zero anche per $T \rightarrow 0$ perché per temperature abbastanza piccole, il $k_B T$ è talmente piccolo, che nessuna componente è in grado di passare dallo stato fondamentale in cui si trova, nei pressi dello zero assoluto, al primo stato eccitato.

Il massimo valore del calore specifico dipende invece dalla temperatura e dal campo magnetico esterno. In altre parole il massimo del calore specifico si ha per un particolare valore α :

$$\alpha = \frac{k_B T_\alpha}{\mu H_\alpha}$$

Si noti che a causa della relazione trovata tra la variazione di entropia e l'integrale del calore specifico e a causa di questa forma piccata del calore specifico, *si può concludere che il grosso della variazione di entropia avviene, fissato il campo magnetico, attorno alla temperatura T_α corrispondente al massimo.*

Dispositivi criogenici di demagnetizzazione adiabatica

Sfruttando questa caratteristica si possono usare i sali paramagnetici per costruire dei dispositivi criogenici molto efficienti. Si supponga infatti di applicare un certo campo magnetico e di aspettare che il sistema raggiunga l'equilibrio. A quel punto, impedendo scambi di calore del sistema con l'esterno (cioè adiabaticamente), si elimina il campo magnetico.

Se il sistema è isolato, l'entropia non può cambiare e quindi nemmeno la posizione del massimo. Affinché il massimo (e quindi il valore di α) non cambi una volta portato a zero il campo magnetico, deve andare a zero anche la temperatura.

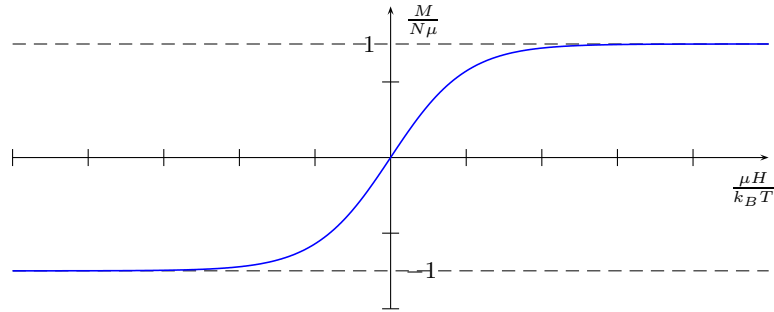
Fisicamente, quando il campo magnetico diminuisce i domini magnetici assumono un'orientazione casuale rispetto al campo magnetico a causa della temperatura. Se il materiale è isolato in modo che non possa scambiare energia con l'esterno, la temperatura diminuisce perché i domini magnetici assorbono energia termica per riorientarsi.

⁵⁴Si integra per parti considerando che l'inverso del quadrato del coseno iperbolico è la derivata della tangente iperbolica e cambiando variabile come al solito.

5.5.2 Ferromagnetismo

Si è visto il comportamento dei materiali paramagnetici tramite un modello fatto da diversi momenti magnetici indipendenti. Applicando un campo magnetico si produce un ordinamento all'interno del solido e quindi una certa magnetizzazione, la cui entità è regolata dalla temperatura oltre che dal campo magnetico applicato dall'esterno. Infatti diverse distribuzioni dei vari stati di energia in presenza di un campo magnetico comportano un diverso valore della componente del momento magnetico medio nella direzione del campo magnetico applicato.

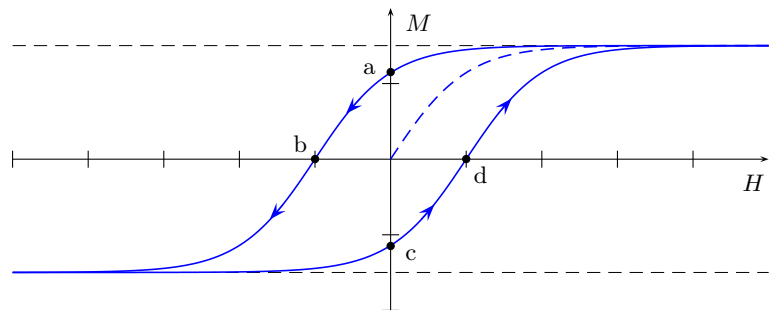
La rappresentazione completa della funzione di Langevin per $j = \frac{1}{2}$ (per campi positivi e negativi) è:



Si vede come sia un campo magnetico sufficientemente elevato, sia una temperatura abbastanza bassa producano un fenomeno di saturazione.

Questo effetto di ordinamento introdotto dall'applicazione del campo magnetico è più complesso in alcuni tipi di materiali (cobalto, nickel, ferro e loro composti) che presentano il fenomeno del *ferromagnetismo*.

La particolare caratteristica dei materiali ferromagnetici è descritta dal seguente grafico, che mostra l'andamento del momento magnetico totale M in funzione del campo magnetico H applicato dall'esterno:



La curva tratteggiata è chiamata *curva di prima magnetizzazione* e descrive il comportamento del momento magnetico della sostanza quando le si applica un campo magnetico per la prima volta.

Una volta raggiunta la saturazione (condizione in cui il momento magnetico totale non aumenta, pur aumentando il campo magnetico esterno), se si comincia a diminuire il campo il sistema percorre la parte superiore del grafico: si può notare che riportando a zero il campo, il sistema conserva una certa *magnetizzazione residua* (punto *a*). Se in questo punto del grafico si applica un campo magnetico nell'altra direzione (negativo) si può riportare a zero la magnetizzazione del sistema (punto *b*). Il valore del campo necessario a questa operazione è detto *campo coercitivo*. Se si aumenta ulteriormente il campo nella direzione negativa, si ottiene infine una saturazione negativa.

Se poi questo campo viene riportato a zero, il sistema percorre la parte inferiore del grafico e di nuovo conserva una certa magnetizzazione residua, questa volta negativa (punto *c*). Per riportare a zero la magnetizzazione si deve applicare ancora un campo coercitivo, questa volta positivo (punto *d*).

Aumentando ancora il campo si ottiene di nuovo una saturazione positiva, completando così il cosiddetto *ciclo di isteresi*.

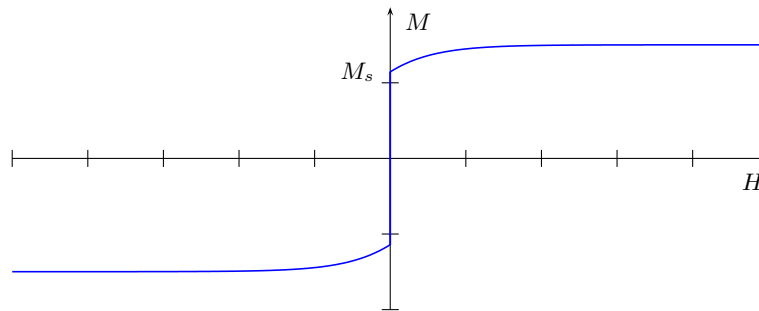
Alla base di questo comportamento, e a differenza del paramagnetismo, c'è il fatto che tra i momenti magnetici degli atomi che formano questo tipo di sostanze esiste una certa interazione, dunque il fenomeno della magnetizzazione assume un *carattere cooperativo*. Questo fenomeno è complesso, perché non è né un fenomeno di equilibrio, né conservativo.

Il fenomeno non è di equilibrio perché, muovendosi lungo il ciclo di isteresi, in corrispondenza di un certo valore del campo magnetico ci sono due valori possibili della magnetizzazione che corrispondono ai due diversi modi in cui si raggiunge quello stato (venendo dalla saturazione, o venendo da valori opposti del campo magnetico). A questo riguardo, occorre dire che per i sistemi magnetici lo stato termodinamico deve essere descritto oltre che dai soliti parametri di temperatura, pressione, volume e numero di particelle, anche dal momento magnetico. In questo caso dunque non è definita una delle variabili che assegnano l'equilibrio.

Il fenomeno non è neanche conservativo, infatti siccome il prodotto scalare tra momento magnetico e campo magnetico fornisce l'energia magnetica, nel momento in cui si ha un ciclo di isteresi l'area racchiusa dal ciclo rappresenta l'energia dissipata (sotto forma di calore). Dunque percorrere il ciclo di isteresi è una trasformazione non reversibile.

5.5.2.1 Domini di Weiss

Un modello microscopico che dia conto di questo fenomeno è dovuto a Weiss. Questi suppose che il sistema fosse costituito da tante regioni, dette *domini di Weiss*, che presentano una certa magnetizzazione spontanea M_s , ma che per il resto hanno un andamento simile a quello dei sistemi paramagnetici, cioè con un fenomeno di saturazione ma con un comportamento conservativo⁵⁵ e di equilibrio (per ogni valore di H esiste un unico valore di M):



All'interno del solido ci sono molte di queste regioni (domini), la cui dimensione, e quindi il numero, varia al variare del campo magnetico. Creare una parete tra due domini magnetizzati diversamente comporta un certo dispendio di energia, l'irreversibilità nasce allora dalla modifica della configurazione dei domini al variare del campo magnetico. Questo descrive anche una certa relazione tra i domini. Infatti non si può ridurre a zero un dominio senza farne crescere contemporaneamente un altro, e non si può modificare il numero di domini senza modificare il numero di pareti tra di essi. È questo tipo di meccanismi che rende il ciclo di isteresi di tutto il sistema irreversibile.

Descrivere in maniera dettagliata come questo modello microscopico riesca a dare conto dell'andamento macroscopico del sistema è una questione complessa. Si studierà quindi più approfonditamente il comportamento dei singoli domini di Weiss.

Il fenomeno del ferromagnetismo presenta una temperatura critica, detta *temperatura di Curie*,⁵⁶ dell'ordine di grandezza di 1000°K al di sopra della quale spariscono il ciclo di isteresi e i domini e il sistema esibisce quindi un comportamento paramagnetico. In particolare sparisce la magnetizzazione spontanea, quindi portando a zero il campo magnetico va a zero anche il momento magnetico. Questo fatto comporta che la suscettibilità (il rapporto tra momento magnetico del sistema e campo magnetico esterno) presenta una discontinuità.

La suscettività di un sistema paramagnetico, come visto, tende a un valore finito quando il campo magnetico va a zero. Si consideri per esempio il caso $j = \frac{1}{2}$, ad alte temperature (o a campi bassi)

⁵⁵L'area racchiusa da ciclo di isteresi è nulla, ovvero il ciclo non esiste.

⁵⁶Pierre, il marito di Marie.

la suscettività tende al valore $N\mu^2/k_B T$. Invece, come si vedrà più avanti, a temperature al di sotto della temperatura critica di Curie, per i domini ferromagnetici la suscettività magnetica va a zero.

L'ipotesi di Weiss consiste dunque nel supporre che il comportamento ferromagnetico nasca dall'interazione tra i momenti magnetici degli atomi.

In elettromagnetismo si descrive l'interazione tra i momenti magnetici introducendo un campo interno.⁵⁷ Per descrivere ad esempio l'effetto di un campo elettrico, non si può tenere conto solo dell'effetto del campo sul singolo momento di dipolo, ma si deve tenere conto anche di un campo interno. Infatti, il campo elettrico esterno agisce anche sugli altri atomi, facendo comparire su di essi dei momenti di dipolo che a loro volta creano un campo – il campo interno appunto – che agisce sul dipolo dell'atomo in esame.

L'ipotesi di Weiss è simile, cioè che l'effetto dell'accoppiamento tra i momenti magnetici possa essere descritto attraverso un campo interno. L'ipotesi più semplice è che questo campo interno sia proporzionale alla magnetizzazione.

Si supponga allora che la relazione tra il momento magnetico e il campo magnetico sia ancora quella utilizzata per le sostanze paramagnetiche, solo che ora quello che determina la magnetizzazione non è il solo campo esterno, ma anche un campo interno che è proporzionale a sua volta alla magnetizzazione:

$$H_i = \alpha M$$

Per semplicità ci si limita a trattare il caso in cui il momento angolare è $j = \frac{1}{2}$, in modo che la curva di magnetizzazione del sistema in funzione del campo magnetico sia la tangente iperbolica. Quindi la relazione che governa il ferromagnetismo e dalla quale si vuole ricavare il ciclo di isteresi è:

$$M = N\mu \tanh \frac{\mu(H + \alpha M)}{k_B T} \quad (5.10)$$

Si ricordi che per le sostanze paramagnetiche si era ricavata una formula analoga a questa in base a considerazioni statistiche. Per le sostanze ferromagnetiche si suppone quindi un'analogia, ma al campo magnetico esterno si somma il campo interno αM , dove α è una costante che descrive l'interazione tra i momenti magnetici delle componenti del sistema (atomi). Mentre nel caso delle sostanze paramagnetiche l'analogia di questa formula forniva esplicitamente il momento magnetico in funzione del campo magnetico e della temperatura, ora si tratta di un'equazione in M .

Si osservi che esistono dei valori di M che soddisfano questa equazione anche se il campo magnetico H è nullo. Questo rende conto del fenomeno della *magnetizzazione spontanea*, del fatto cioè che le sostanze ferromagnetiche manifestano un momento magnetico anche in assenza di campo magnetico.

Per studiare la caratteristica fondamentale di questa curva si deve quindi vedere quando è possibile risolvere quest'equazione ponendo $H = 0$, cioè studiare la magnetizzazione spontanea. Si noti che posto $H = 0$, non a tutte le temperature l'equazione in M ha soluzione non nulla. Esiste una temperatura critica al di sopra della quale solo il valore nullo di M soddisfa l'equazione e quindi non c'è più magnetizzazione spontanea.

Infatti, esplicitando $k_B T$ dall'equazione per $H = 0$ si ha:

$$\frac{M}{N\mu} = \tanh \frac{\mu\alpha M}{k_B T} \rightarrow \text{setttanh} \frac{M}{N\mu} = \frac{\mu\alpha M}{k_B T} \rightarrow k_B T = \frac{\mu\alpha M}{\text{setttanh} \frac{M}{N\mu}}$$

Ma il settore tangente iperbolica (l'inversa della tangente iperbolica) è sempre maggiore del suo argomento, come è facile vedere da un grafico.⁵⁸ Si può allora scrivere:

$$k_B T = \frac{\mu\alpha M}{\text{setttanh} \frac{M}{N\mu}} < \frac{\mu\alpha M}{\frac{M}{N\mu}} \quad k_B T < \alpha\mu^2 N$$

Questa è dunque una condizione affinché l'equazione abbia soluzione, dalla quale può essere pertanto ricavata la temperatura critica:

$$T_c \equiv \frac{\alpha\mu^2 N}{k_B}$$

⁵⁷Per riferimento, si veda la teoria della costante dielettrica.

⁵⁸Basta capovolgere il grafico della tangente iperbolica, tenendo inoltre presente che per l'argomento che tende a zero la tangente iperbolica si può approssimare col suo argomento (basta fare uno sviluppo in serie)

Al di sopra di questa temperatura l'equazione per M ad $H = 0$ non può avere soluzione, se non la soluzione nulla.⁵⁹ Fisicamente, questo significa che per temperature superiori alla temperatura di Curie non si osserva più magnetizzazione spontanea.

Si può calcolare un'espressione della magnetizzazione spontanea, cioè risolvere l'equazione per M_s con $H = 0$. Nello scrivere l'equazione, si utilizza l'espressione della temperatura di Curie appena ricavata:

$$\frac{M_s}{N\mu} = \tanh\left(\frac{\mu\alpha M_s}{k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{M_s T_c}{N\mu T}\right)$$

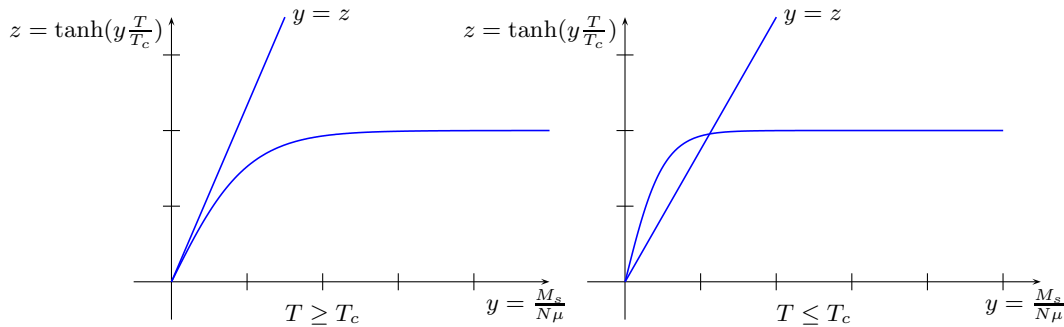
posto per comodità di notazione $y \equiv \frac{M_s}{N\mu}$, si trova:

$$y = \tanh y k_B T = \tanh\left(\frac{M_s T_c}{N\mu T}\right)$$

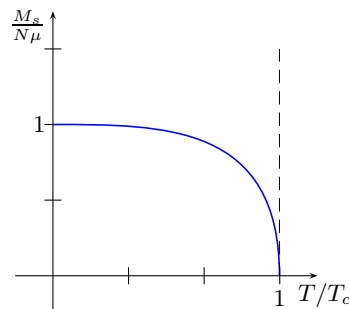
Si faccia attenzione al fatto che questa equazione riguarda un singolo dominio, fornisce quindi la magnetizzazione spontanea di un singolo dominio. Sebbene questo risultato sia alla base della magnetizzazione spontanea di tutto il sistema, è alquanto complicato ricavarla nel suo complesso. Ad esempio, si noti che per un singolo dominio si sono potute applicare le leggi della meccanica statistica, che si applicano a stati di equilibrio, perché un singolo dominio passa per stati di equilibrio. Invece il sistema totale, come visto, non assume stati di equilibrio.

Tornando all'equazione, si vede che si tratta di un'equazione trascendente,⁶⁰ quindi la si affronterà per via grafica. Si ricordi che la funzione $\tanh x$ va a zero con la stessa velocità del suo argomento, ossia "si appoggia" alla bisettrice del primo e del terzo quadrante

In questo, tutto dipende dal rapporto T_c/T . Se questo rapporto è minore o uguale a 1, cioè per temperature maggiori o uguali alla temperatura critica di Curie, si ha solo la soluzione nulla, mentre solo se $T < T_c$ si può avere una soluzione non nulla:



Mano a mano che la temperatura (minore di T_c) cresce, la soluzione diventa sempre più piccola, fino ad annullarsi per $T = T_c$. Quindi un grafico della magnetizzazione spontanea deve essere del tipo:



Allo zero assoluto la magnetizzazione spontanea coincide con la magnetizzazione massima: tutti i momenti magnetici sono tutti paralleli. Aumentando la temperatura la magnetizzazione spontanea tende a diminuire, fino a scomparire alla temperatura critica.

⁵⁹In effetti, per $M = 0$ si ha una forma indeterminata che può soddisfare la disuguaglianza per $k_B T$.

⁶⁰L'incognita compare anche sotto tangente iperbolica.

Confrontando questo grafico con i valori sperimentali della magnetizzazione spontanea di ferro, nickel e cobalto, si vede che l'accordo è completo, quindi la teoria di Weiss è fundamentalmente corretta.

A scanso di equivoci, si ricordi che i dati sperimentali sono relativi a tutto il sistema, mentre questi risultati teorici sono relativi al singolo dominio di Weiss. Tuttavia la magnetizzazione spontanea è la stessa per tutti i singoli domini ed è quindi uguale a quella di tutto il sistema. Nel sistema totale compare tuttavia il ciclo di isteresi, il quale nasce dalla particolare distribuzione dei domini e delle pareti tra di essi.⁶¹

Andamento della magnetizzazione spontanea per $T \rightarrow T_c$

Si noti come il grafico della magnetizzazione spontanea presenti una tangente verticale quando la temperatura tende alla temperatura di Curie. È utile ricavare la legge con cui questa si annulla per $T \rightarrow T_c$. Si consideri la forma della magnetizzazione spontanea M_s :

$$k_B T = \frac{\mu \alpha M_s}{\text{setttanh} \frac{M_s}{N\mu}}$$

poiché si sta considerando il caso in cui M_s tende a zero, l'arcotangente iperbolico si può sviluppare in serie:

$$k_B T \simeq \frac{\mu \alpha M_s}{\frac{M_s}{N\mu} + \frac{1}{3} \left(\frac{M_s}{N\mu} \right)^3}$$

dalla definizione di Temperatura di Curie $T_c \equiv \frac{\alpha N \mu^2}{k_B}$ si ricava $\alpha = \frac{k_B T_c}{N \mu^2}$, per cui:

$$k_B T \simeq \frac{\frac{k_B M_s T_c}{N \mu}}{\frac{M_s}{N \mu} + \frac{1}{3} \frac{M_s}{N \mu}} \Rightarrow \frac{T}{T_c} = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \left(\frac{M_s}{N \mu} \right)^2}$$

ovvero:

$$\frac{M_s}{N \mu} = 3 \sqrt{\frac{T_c}{T} - 1}$$

che dice che la magnetizzazione spontanea va a zero come la radice quadrata della temperatura, quando questa tende alla temperatura di Curie.

Esiste tutta una classe di fenomeni di cui quello studiato qui può essere considerato un paradigma. La magnetizzazione è un parametro termodinamico che descrive l'ordine degli spin, ma possono esistere altri parametri che descrivono "l'ordine" di qualche altra cosa.

Si può formulare una teoria termodinamica delle transizioni di fase in termini di questo parametro, che viene detto *parametro d'ordine*⁶². Quella descritta qui è una teoria di campo medio, infatti la cooperazione tra gli spin è stata descritta con il campo interno, proporzionale al parametro d'ordine. La legge di radice con cui va a zero questo parametro d'ordine quando ci si avvicina allo stato critico, è caratteristica delle teorie di campo medio.⁶³

Andamento della magnetizzazione al di sopra di T_c

Si vuole studiare ora il comportamento della magnetizzazione al di sopra della temperatura critica. Poiché si sa che per $H = 0$ al di sopra della temperatura critica la magnetizzazione è zero, si utilizzerà l'equazione più generale (5.10) in cui compare anche H .

Si tratta di un'equazione trascendente. Per semplificare le cose, si supponga che la temperatura sia abbastanza alta (o il campo abbastanza basso) da rendere piccolo l'argomento della tangente iperbolica, in modo da poterla sviluppare in serie⁶⁴.

⁶¹La teoria che spiega come a partire dai singoli domini si possa ricostruire il ciclo di isteresi è dovuta a Landau. Si accenna solo al fatto che il momento magnetico di ogni dominio non è lo stesso, perché dipende dal volume e quindi dal numero di atomi. Ogni dominio avrà inoltre un momento magnetico orientato diversamente.

⁶²Questa teoria è dovuta a Landau.

⁶³Un altro esempio di parametro d'ordine si ha nel caso delle leghe, nelle quali alcuni atomi possono sostituirne degli altri, oppure ci possono essere strutture reticolari (classi cristalline) diverse. Per esempio, un atomo può avere una certa probabilità di trovarsi in una posizione piuttosto che in un'altra. Si può in questo caso definire un ordine utilizzando la probabilità che un atomo si trovi in una certa posizione piuttosto che in un'altra.

⁶⁴Questa approssimazione è valida anche per campi magnetici abbastanza grandi, perché la temperatura critica è molto grande, in genere dell'ordine di 1000 °K.

Arrestando lo sviluppo in serie al primo ordine, in pratica sostituiamo la tangente iperbolica col suo argomento:

$$M \simeq N\mu \frac{\mu(H + \alpha M)}{k_B T} = \frac{N\mu^2 H}{k_B T} + \frac{N\mu^2 \alpha M}{k_B T}$$

ed essendo $\alpha = \frac{k_B T_c}{N\mu^2}$ si ricava:

$$M \simeq \frac{N\mu^2 H}{k_B T} + \frac{T}{T_c} M \Rightarrow M \left(\frac{T - T_c}{T} \right) \simeq \frac{N\mu^2 H}{k_B T}$$

da cui:

$$M \simeq \frac{N\mu^2 H}{k_B (T - T_c)}$$

da cui, tramite derivazione rispetto al campo magnetico, la suscettività ferromagnetica:

$$\chi_f = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{N\mu^2}{k_B (T - T_c)} \quad \text{Legge di Curie-Weiss}$$

Si ha dunque un'andamento molto simile alla suscettività paramagnetica (legge di Curie), ma con la temperatura riscalata di T_c . Si riesce dunque a spiegare il fatto che le sostanze ferromagnetiche si comportano, a temperature superiori alla temperatura di Curie, come le sostanze paramagnetiche.

Notare che la suscettività diverge per $T \rightarrow T_c$. Questo è coerente col comportamento che si ha a temperature minori della temperatura di Curie. Infatti al di sotto di T_c la curva di M in funzione di H ha pendenza verticale in zero.

La teoria costruita fin qui è una teoria *fenomenologica*. Infatti, l'interazione tra i momenti magnetici è descritta con un campo interno, ottenendo dei risultati qualitativamente in accordo con l'esperienza.

A priori però non si sa quantificare questo campo interno, cioè non si conosce il valore della costante α . Questo valore deve essere aggiustato sui dati sperimentali, in particolare si può ricavare il valore di α a partire da una misura sperimentale della temperatura critica T_c e conoscendo il momento magnetico μ degli atomi che compongono la sostanza. Si ottengono in questo modo dei valori molto elevati: T_c è dell'ordine di grandezza delle migliaia di °K e quindi si ottiene per α un ordine di grandezza di $\alpha \approx 10^4$.

Su basi classiche non è possibile spiegare questo ordine di grandezza così alto.

Infatti il campo interno deve descrivere l'interazione tra i momenti magnetici degli atomi. Ma se si calcola l'energia associata all'interazione tra i momenti magnetici atomici, considerando i valori tipici dei momenti magnetici atomici e delle distanze atomiche, non si ottengono mai ordini di grandezza di 10^4 , ma da 6 a 8 ordini di grandezza in meno.

La teoria, tuttavia, qualitativamente funziona. La spiegazione è che l'accoppiamento non è tra i momenti magnetici degli atomi (dipoli magnetici), ma tra qualcos'altro.

Heisenberg formulò una teoria, prettamente quantistica, che suggeriva che l'accoppiamento fosse dovuto all'energia di scambio. Studiando la struttura atomica si è visto che, poiché la funzione d'onda degli elettroni deve essere antisimmetrica (determinante di Slater), l'elemento di matrice dell'interazione coulombiana tra gli elettroni è formato da due termini, chiamato *termine diretto* e *termine di scambio* (§1.8). Nel termine di scambio compaiono gli spin degli elettroni, si può addirittura descrivere come una costante moltiplicata per il prodotto scalare degli spin degli elettroni.

Si può dire infatti che se lo stato è di singoletto, e gli spin sono quindi antiparalleli, il contributo all'energia elettrostatica di interazione fra gli elettroni ha un determinato segno; se invece lo stato è di tripletto, e gli spin sono paralleli, il contributo cambia segno.⁶⁵ Le energie in gioco sono dell'ordine di grandezza dell'energia coulombiana.

⁶⁵Questa tra l'altro è la ragione della regola di Hund negli atomi, per cui gli stati ad energia più bassa (abbassamento dovuto all'energia elettrostatica residua) sono quelli con molteplicità di spin maggiore e cambiando molteplicità di spin cambia l'energia.

Dunque non si tratta tanto dell'interazione tra i momenti magnetici degli atomi, ma di interazione elettrone-elettrone, che è molto più forte, e il cui ordine di grandezza è in accordo con l'ordine di grandezza sperimentale di α .⁶⁶

Dunque il ferromagnetismo trova il suo fondamento in una descrizione prettamente quantistica, che consiste nell'estensione al caso dei solidi del termine di scambio. In altri termini, il termine di scambio dell'interazione coulombiana tra gli elettroni del metallo, per alcuni metalli è così grande che dà origine ai fenomeni del ferromagnetismo.

5.5.2.2 Modello di Ising

In base alle ipotesi di Heisenberg, si può sviluppare un modello microscopico che dia spiegazione del ferromagnetismo. Non si descriverà il modello nei dettagli, ma si mostrerà solo come a partire da questo modello si può ricavare l'approssimazione di campo medio, introdotta prima in maniera intuitiva.

Si vuole dunque costruire la relazione tra magnetizzazione e campo magnetico, su basi microscopiche, attraverso una Hamiltoniana. Questa sarà una Hamiltoniana che tiene conto solo dell'interazione tra gli spin e che quindi riguarda solo alcuni gradi di libertà del sistema.

Il termine di scambio tra ogni coppia di componenti microscopiche (interazione tra gli spin) si può scrivere come una costante J che moltiplica il prodotto scalare tra i momenti (magnetici) di spin $J\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2$. Si consideri come Hamiltoniana del sistema la forma semplificata (*Hamiltoniana di Ising*):⁶⁷

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,k \rangle} \sigma_i \sigma_k - \mu H \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

nella quale l'interazione tra gli spin è descritta solo dalla proiezione degli spin nella direzione del campo magnetico. Nel caso degli elettroni lo spin è $1/2$ e supponendo che il campo magnetico sia lungo z , nell'Hamiltoniana comparirà solo S_z .

Questa forma approssimata non tiene conto di alcune cose di cui si parlerà in seguito. Brevemente, in realtà il prodotto tra gli spin nel primo termine dovrebbe essere un prodotto scalare tra vettori. È vero che se si scrivesse $s_{1x}s_{2x} + s_{1y}s_{2y} + s_{1z}s_{2z}$ il valore di aspettazione sarebbe nullo, tuttavia questa approssimazione non tiene conto di certe eccitazioni del sistema. Ad esempio, per i sistemi di spin esistono delle eccitazioni in cui gli spin formano delle onde, nel senso che ciascuno spin, considerato come un vettore classico, può precedere attorno alla direzione di un asse prefissato. Seguendo questa precessione e passando da un sito all'altro, esso crea un'onda che si propaga all'interno del reticolo. Queste si chiamano *onde di spin*, che possono essere quantizzate e danno origine a delle eccitazioni elementari dei sistemi magnetici che si chiamano *magnoni*. Inoltre si fa l'ipotesi di interazione limitata ai primi vicini. Il significato delle parentesi angolari $\langle i, k \rangle$ attorno agli indici della prima sommatoria è appunto quello di sommare solo sugli indici dei siti contigui del reticolo cristallino.

Il secondo termine dell'Hamiltoniana rappresenta l'accoppiamento degli spin con il campo magnetico.

Nonostante si tratti di una Hamiltoniana semplificata, il suo studio risulta molto complesso. Invece di seguire la strada standard, cioè di calcolare la funzione di partizione in base all'Hamiltoniana e da questa funzione, passando ai logaritmi e facendo le derivate parziali, ottenere i vari parametri macroscopici, si seguirà una strada alternativa. Questa strada consiste nell'introdurre le seguenti due probabilità:

- la probabilità C_+ che l'atomo in un certo sito si trovi con lo spin up,
- la probabilità C_- che l'atomo in un certo sito si trovi con lo spin down

Queste due probabilità sono date dal rapporto tra il numero di atomi con lo spin up o down rispettivamente e il numero totale di atomi (oppure il numero per unità di volume con lo spin up o down

⁶⁶Si ricordi che quando si è studiata l'interazione spin-orbita, si è trascurato, perché appunto trascurabile, l'interazione tra i momenti magnetici degli elettroni nello stesso atomo. Weiss pensava addirittura di considerare l'interazione tra il momento magnetico degli atomi di due atomi diversi, che è ancora più piccola.

⁶⁷Si usa qui la lettera \mathcal{H} per l'Hamiltoniana per non creare confusione con il campo magnetico H .

e il numero di atomi per unità di volume):

$$\begin{cases} C_+ = \frac{N_+}{N} \\ C_- = \frac{N_-}{N} \\ C_+ + C_- = \frac{N_+ + N_-}{N} = \frac{N}{N} = 1 \end{cases}$$

Si può scrivere l'entropia in funzione di queste due probabilità. In questo caso è data da:

$$S = -k_B N (C_+ \ln C_+ + C_- \ln C_-)$$

dove N è il numero di atomi per unità di volume. Inoltre, l'energia totale è:

$$U = -\frac{1}{2} \gamma N J (C_+^2 + C_-^2 - 2C_+ C_-) - N \mu H (C_+ - C_-)$$

dove γ è il numero di primi vicini di ogni sito.

Il significato del primo termine di questa espressione è l'interazione spin-spin, infatti ogni coppia di componenti con entrambi gli spin up (la cui probabilità è C_+^2) contribuisce con $J/2$, così come ogni coppia di componenti con entrambi gli spin down (la cui probabilità è C_-^2); mentre invece le coppie con spin antiparalleli ha energia di interazione uguale ed opposta e occorre un fattore 2 perché si devono contare sia le coppie in cui il primo spin è up e il secondo è down, sia quelle in cui il primo è down e il secondo è up.

Il secondo termine rappresenta l'interazione di ogni componente col campo magnetico. L'energia magnetica è il prodotto del momento magnetico per il campo magnetico. Il momento magnetico delle componenti con spin up è dato dal prodotto del momento magnetico massimo $N\mu$, moltiplicato per la probabilità di spin up C_+ , e a questa si sottrae l'energia delle componenti con spin down.

Queste espressioni dipendono dalla temperatura in modo implicito, in quanto sia C_+ che C_- dipendono dalla temperatura. Per esplicitare la dipendenza dell'entropia e dell'energia dalla temperatura, invece di esplicitare direttamente la dipendenza di C_+ e C_- dalla temperatura lo si fa in maniera indiretta, esprimendo C_+ e C_- in funzione del momento magnetico totale (per unità di volume) M , il quale a sua volta dipende dalla temperatura. La dipendenza di C_+ e C_- da M è:

$$C_+ = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \quad C_- = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right)$$

Ci si può convincere di queste relazioni notando che se tutte le componenti hanno spin up, il momento magnetico totale (per unità di volume) è quello massimo, ovvero $N\mu$, e in tal caso si ha $C_+ = 1$ e $C_- = 0$. Viceversa se tutte le componenti hanno con spin down.

Dunque sostituendo, si ottengono le espressioni di entropia e energia totale in funzione del momento magnetico totale (per unità di volume):

$$\begin{aligned} S &= -k_B N \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] = \\ &= -k_B N \left\{ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \left[\ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \ln 2 \right] + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \left[\ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) - \ln 2 \right] \right\} = \\ &= k_B N \left\{ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln 2 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln 2 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left[1 - \frac{M}{N\mu} \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] \right\} = \\ &= k_B N \left\{ \frac{1}{2} \ln 2 \left[\left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) + \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right\} \end{aligned}$$

ovvero:

$$S = k_B N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right]$$

analogamente, per l'energia totale si ricava:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{1}{2} \gamma N J \left[\frac{1}{4} \left(1 + \frac{2M}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2 \mu^2} \right) + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2M}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2 \mu^2} \right) - \cancel{2} \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} + \frac{M}{N\mu} - \frac{M^2}{N^2 \mu^2} \right) \right] - \\ &\quad - N\mu H \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right] = \\ &= -\frac{1}{8} \gamma N J \left(\cancel{\chi} + \frac{2M}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2 \mu^2} + \cancel{\chi} - \frac{2M}{N\mu} + \frac{M^2}{N^2 \mu^2} - \cancel{2} + \frac{2M^2}{N^2 \mu^2} \right) - \frac{1}{2} N\mu H \frac{2M}{N\mu} = \\ &= -\frac{1}{8} \gamma N J \frac{4M^2}{N^2 \mu^2} - HM \end{aligned}$$

ovvero:

$$U = -\frac{1}{2} \gamma J \frac{M^2}{N\mu^2} - HM$$

Si può quindi esplicitare M . A partire dalle espressioni di entropia e energia totale appena ottenute, si scrive l'energia libera Helmholtz in funzione di M . Poiché ci si trova all'equilibrio, si impone che l'energia libera sia minima e quindi si ricava l'espressione di M che soddisfa tale condizione.

L'energia libera Helmholtz è data da:

$$F = U - TS =$$

$$= -\frac{1}{2} \gamma J \frac{M^2}{N\mu^2} - HM - T k_B N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \right]$$

da cui, imponendo che la derivata si annulli:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial M} &= -\gamma J \frac{M}{N\mu^2} - H - T k_b N \left[-\frac{1}{2N\mu} \ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{1}{2} + \frac{M}{2N\mu} \right) \frac{1}{1 + \frac{M}{N\mu}} \frac{1}{N\mu} + \frac{1}{2N\mu} \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) + \left(\frac{1}{2} - \frac{M}{2N\mu} \right) \frac{1}{1 - \frac{M}{N\mu}} \frac{1}{N\mu} \right] = \\ &= -\gamma J \frac{M}{N\mu^2} - H - T k_b N \frac{1}{2N\mu} \left[\ln \left(1 + \frac{M}{N\mu} \right) \cancel{\chi} + \ln \left(1 - \frac{M}{N\mu} \right) \cancel{\chi} \right] = \\ &= -\gamma J \frac{M}{N\mu^2} - H - T k_b N \frac{1}{\mu} \ln \frac{N\mu + M}{N\mu} \frac{N\mu}{N\mu - M} = \\ &= -\gamma J \frac{M}{N\mu^2} - H - T k_b N \frac{1}{2\mu} \ln \frac{N\mu + M}{N\mu - M} \end{aligned}$$

da cui:

$$T k_b N \frac{1}{2\mu} \ln \frac{N\mu + M}{N\mu - M} = \gamma J \frac{M}{N\mu^2} + H \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{N\mu + M}{N\mu - M} = \frac{2\mu}{k_B T} \left(\frac{\gamma J M}{N\mu^2} + H \right)$$

e prendendo l'esponenziale:

$$\frac{N\mu + M}{N\mu - M} = \exp \left[\frac{2\mu}{k_B T} \left(\frac{\gamma J M}{N\mu^2} + H \right) \right]$$

da cui:

$$\frac{M}{N\mu} = \tanh \frac{\mu}{k_B T} \left(H + \frac{\gamma J M}{N\mu^2} \right)$$

che è la stessa equazione (5.10) per M ottenuta con la teoria fenomenologica di Weiss, a patto di porre:

$$\alpha = \frac{\gamma}{N\mu^2}$$

Si è dunque ottenuta un'equazione per la magnetizzazione, in cui compaiono solo quantità microscopiche, ovvero il numero di primi vicini γ e la grandezza dell'energia di interazione tra spin J . Questa è dunque una vera teoria microscopica per il ferromagnetismo. Si ricordi che questa teoria dice che ciò che sta alla base dell'interazione (o cooperazione) tra le componenti del sistema magnetico, cioè tra i momenti magnetici microscopici, è il termine di scambio dell'interazione coulombiana. Dunque, si tratta di una teoria prettamente quantistica basata su un fenomeno cooperativo, fenomeno inspiegabile classicamente.

Si indagheranno ora le conseguenze dell'avere utilizzato una Hamiltoniana molto semplificata.

Questa teoria non tiene conto della dimensione, prevede cioè una temperatura critica anche per sistemi unidimensionali, mentre invece è facile dimostrare che un sistema fisico (fatto da tanti spin) a una dimensione non ha temperatura critica, o meglio ha una temperatura critica piccola quanto si vuole e di conseguenza un tale sistema non mostra il fenomeno della *transizione di fase*. Esiste un modo semplice per dimostrarlo.

Finora si sono considerati sistemi infiniti, tanto che N è stato definito come il numero di componenti per unità di volume. Si consideri adesso una catena (sistema unidimensionale) con un numero N di atomi. Per verificare se esiste una temperatura critica, si deve verificare se esiste una temperatura al di sotto della quale il sistema è ordinato, al di sopra no. Lo si può fare cercando qual è la variazione di energia libera che consegue ad un rovesciamento di spin. Se c'è una temperatura finita alla quale si guadagna energia rovesciando degli spin, allora questa è la temperatura critica, perché si è trovata la temperatura a partire dalla quale lo stato ordinato è meno vantaggioso energeticamente. La temperatura critica si può definire infatti come quella temperatura a partire dalla quale, disordinando il sistema, l'energia libera si abbassa. È quello che succede nei ferromagneti, dove al di sopra di T_c è vantaggioso disordinare.

Il modo più semplice di disordinare è di mettere tutti gli spin up fino ad un certo sito, e da quello in poi tutti down. In questo modo si crea il primo dominio: c'è un punto in cui una parete separa due regioni ordinate. Si calcolerà ora la variazione di energia interna del sistema.

La variazione di energia U è $2J$, infatti a partire dalla configurazione tutti up (o tutti down), cambia solo l'energia di interazione tra i due spin al di qua e al di là della separazione.⁶⁸ La variazione di entropia è $k_B \ln N$, infatti il punto di inversione lo si può scegliere in tutti i siti della catena e dunque il numero configurazioni che hanno questa energia libera è $k_B \ln N$. La variazione di energia libera è:

$$\Delta F = 2J - T k_B \ln N$$

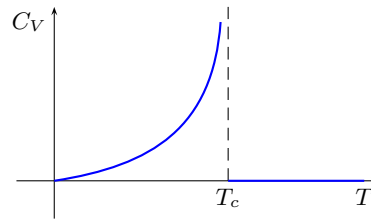
Si noti che se il numero N di siti è finito, è possibile definire una temperatura al di sopra della quale ΔS è zero e quindi si guadagna energia a disordinare il sistema. Se invece N tende a infinito, la condizione $\Delta S = 0$ è ottenibile solo a temperatura nulla. Se si considera allora una catena infinitamente lunga di atomi, non esiste temperatura critica perché non si riesce mai a guadagnare energia libera rovesciando gli spin. Tale temperatura critica esiste solo per catene finite, ma nel limite termodinamico si deve considerare una catena infinita.

La teoria di campo medio sviluppata non riesce a tenere conto di questo effetto di dimensionalità, ovvero tiene conto di quello che accade a tre dimensioni, ma non a una.

Visto che ora il momento magnetico totale in funzione della temperatura è noto (sebbene per calcolarlo si debba risolvere un'equazione trascendente), si può ottenere anche l'energia in funzione della temperatura. Da questa si potrà poi calcolare il calore specifico derivando rispetto alla temperatura.

Effettuando i calcoli, si ottiene il seguente andamento:

⁶⁸Si è infatti nell'ipotesi di interazione con i soli vicini.



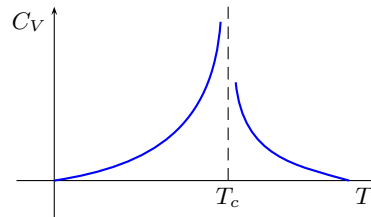
Questo grafico è ottenuto prendendo l'espressione di U in funzione di M . Conoscendo come varia M in funzione di T si può scrivere la derivata:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial T}$$

Si noti che questo calcolo è effettuato per $H = 0$. Come visto, per temperature superiori a T_c e con $H = 0$ la magnetizzazione (spontanea) è costantemente nulla e quindi è nulla la $\frac{\partial M}{\partial T}$ e di conseguenza il calore specifico $\frac{\partial U}{\partial T}$. Invece, al di sotto della temperatura critica compare la magnetizzazione spontanea anche in assenza di campo magnetico e quindi il calore specifico è non nullo.

Il calore specifico deve dunque avere un salto per $T = T_c$. Questo è il segno di una transizione di fase. La discontinuità è di seconda specie e dunque si parla di transizione di seconda specie.

Questo succede, ad esempio, con l'elio, dove si hanno nel calore specifico delle divergenze di tipo logaritmico quando si passa dall'elio liquido normale all'elio superfluido. Si chiama *transizione lambda*, perché la forma che assume il calore specifico in funzione della temperatura, nei pressi della temperatura critica di passaggio dall'elio normale all'elio superfluido, ha la forma di una lambda:



Si tratta di una divergenza logaritmica, quindi una discontinuità di seconda specie.

Cenni sul caso $j \neq \frac{1}{2}$

Tutti i calcoli eseguiti fin qui sono stati fatti nell'ipotesi che il momento angolare totale fosse $j = 1/2$. Per valori maggiori le conclusioni sono qualitativamente identiche, ma i calcoli sono notevolmente più complessi. Per la funzione di Langevin non si può più usare la forma approssimata con la tangente iperbolica, ma occorre usare la forma completa con la differenza di due cotangenti iperboliche. Inoltre, esistono più di due livelli energetici e quindi invece di C_+ e C_- si devono considerare altrettante probabilità C_1, C_2, \dots, C_n . Le Hamiltoniane che si ottengono si chiamano *Hamiltoniane di Potz*. In questi casi, nei pressi della discontinuità si ha in genere un andamento di potenza come $|T - T_c|^{-\alpha}$, dove gli α sono detti *esponenti critici*, che risultano legati alla capacità termica. È importante notare il fatto che le transizioni di fase presenti in sistemi differenti posseggono lo stesso set di esponenti critici. Questo fenomeno è noto come *universalità*. Ad esempio, gli esponenti critici al punto critico liquido-gas sono indipendenti dalla composizione chimica del fluido. Ancor più interessante: essi risultano una stima esatta per gli esponenti critici della transizione ferromagnetica nei magneti monoassiali. Tali sistemi sono detti *classi di universalità*.

5.5.3 Cenni sul diamagnetismo

Il diamagnetismo è una forma di magnetismo che alcune sostanze mostrano solo in presenza di campi magnetici e che si manifesta con una magnetizzazione avente stessa direzione, ma verso opposto a quella associata al campo esterno applicato al materiale diamagnetico stesso.

I materiali diamagnetici sono dunque sostanze che vengono debolmente respinte da un campo magnetico. Tutti i materiali mostrano un comportamento diamagnetico se sottoposti ad un campo

magnetico, tuttavia quando questi materiali hanno altre proprietà magnetiche, come ferromagnetismo o paramagnetismo, l'effetto è trascurabile. Le sostanze che hanno comportamento diamagnetico sono, nell'esperienza comune, non magnetiche come l'acqua, la maggior parte delle sostanze organiche (DNA, oli, plastiche) e alcuni metalli come il mercurio, l'oro, il rame, l'argento ed il bismuto.

In particolare il diamagnetismo si osserva in quei materiali le cui molecole non posseggono un momento di dipolo magnetico proprio, ma la magnetizzazione si realizza solo per il fenomeno della precessione di Larmor.

Teorema di Wigner-Eckart

Si darà qui la dimostrazione del teorema tenendo presente lo scopo che ci si prefigge in §1.9.

La dimostrazione è essenzialmente di carattere algebrico.

Si parta dall'elemento di matrice della componente γ dell'operatore vettoriale, tra due autovettori diversi, ma con lo stesso valore di J . Per semplicità nel seguito si userà M al posto di M_J :

$$\langle \lambda', J, M' | A_\gamma | \lambda, J, M \rangle$$

Utilizzando ora la relazione di commutazione:

$$\begin{aligned} i \langle \lambda', J, M' | A_\gamma | \lambda, J, M \rangle &= \langle \lambda', J, M' | [A_\alpha, J_\beta] | \lambda, J, M \rangle = \\ &= \langle \lambda', J, M' | A_\alpha J_\beta - J_\beta A_\alpha | \lambda, J, M \rangle = \\ &= \langle \lambda', J, M' | A_\alpha J_\beta | \lambda, J, M \rangle - \langle \lambda', J, M' | J_\beta A_\alpha | \lambda, J, M \rangle \end{aligned}$$

Tenendo ora presente la relazione di completezza $\sum_{\lambda, J, M} |\lambda, J, M\rangle \langle \lambda, J, M| = \mathbb{I}$ si possono continuare le catene di uguaglianza come segue:

$$\begin{aligned} &= \langle \lambda', J, M' | A_\alpha \mathbb{I} J_\beta | \lambda, J, M \rangle - \langle \lambda', J, M' | J_\beta \mathbb{I} A_\alpha | \lambda, J, M \rangle = \\ &= \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | A_\alpha | \lambda'', J'', M'' \rangle \langle \lambda'', J'', M'' | J_\beta | \lambda', J, M' \rangle - \\ &\quad - \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | J_\beta | \lambda'', J'', M'' \rangle \langle \lambda'', J'', M'' | A_\alpha | \lambda', J, M' \rangle = \\ &= \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | A_\alpha | \lambda'', J'', M'' \rangle \langle \lambda'', J'', M'' | \lambda', J, M' \rangle M - \\ &\quad - \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | \lambda'', J'', M'' \rangle \langle \lambda'', J'', M'' | A_\alpha | \lambda', J, M' \rangle M'' = \end{aligned}$$

Ora, l'autobase è ortonormale, pertanto la precedente diventa:

$$\begin{aligned} &= \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | A_\alpha | \lambda'', J'', M'' \rangle \delta_{\lambda'', \lambda} \delta_{J'', J} \delta_{M'', M} M - \\ &\quad - \sum_{\lambda'', J'', M''} \delta_{\lambda', \lambda''} \delta_{J, J''} \delta_{M', M''} \langle \lambda'', J'', M'' | A_\alpha | \lambda', J, M' \rangle M'' = \\ &= \langle \lambda', J, M' | A_\alpha | \lambda, J, M \rangle M - \langle \lambda', J, M' | A_\alpha | \lambda, J, M \rangle M'' \end{aligned}$$

ovvero, in definitiva:

$$i \langle \lambda', J, M' | A_\gamma | \lambda, J, M \rangle = \langle \lambda', J, M' | A_\alpha | \lambda, J, M \rangle (M - M'')$$

In analogia ai momenti angolari, è possibile definire gli operatori $A_+ = (A_x + iA_y)$ e $A_- = (A_x - iA_y)$ e dimostrare semplicemente che vale:¹

$$[A_+, J_z] = -A_+ \quad [A_+, J_+] = 0$$

Con passaggi analoghi ai precedenti, dalla prima relazione di commutazione si può ottenere la relazione:

$$\begin{aligned} \langle \lambda', J, M' | A_+ | \lambda, J, M \rangle &= \langle \lambda', J, M' | A_+ | \lambda, J, M \rangle (M - M') \rightarrow \\ &\rightarrow \langle \lambda', J, M' | A_+ | \lambda, J, M \rangle (M - M' - 1) = 0 \end{aligned}$$

poiché un prodotto è nullo se uno dei due fattori è nullo, questa relazione dice che l'operatore A_+ ha lo stesso effetto sugli autostati di J^2 e J_z dell'operatore J_+ , perché gli elementi di matrice di A_+ , rappresentati nell'autobase di J^2 e J_z , sono non nulli solo se M è più piccolo di M' di un unità.

Dalla seconda relazione di commutazione, tramite i soliti passaggi con la relazione di completezza, si giunge a:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | A_+ | \lambda'', J'', M'' \rangle \langle \lambda'', J'', M'' | J_+ | \lambda, J, M \rangle - \\ - \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | J_+ | \lambda'', J'', M'' \rangle \langle \lambda'', J'', M'' | A_+ | \lambda, J, M \rangle = 0 \end{aligned}$$

Utilizzando le proprietà di J_+ , e quella analoga appena dimostrata per A_+ si conclude che, in entrambe le somme solo un addendo è non nullo e dunque tutta la relazione si può ridurre a questi termini:

$$\begin{aligned} \langle \lambda', J, M + 2 | A_+ | \lambda, J, M + 1 \rangle \langle J, M + 1 | J_+ | J, M \rangle - \\ - \langle J, M + 2 | J_+ | J, M + 1 \rangle \langle \lambda', J, M + 1 | A_+ | \lambda, J, M \rangle = 0 \end{aligned}$$

Si noti che in ogni elemento di matrice gli M differiscono di una unità. Poiché questo risultato deve valere per tutti i valori di M , ne consegue che gli elementi di matrice di A_+ e J_+ sono proporzionali, e che il fattore di proporzionalità dipende da λ , λ' e J , ma non dipenda da M :

$$\langle \lambda', J, M' | A_+ | \lambda, J, M \rangle = k(\lambda, \lambda', J) \langle J, M' | J_+ | J, M \rangle$$

Si è quindi dimostrata la tesi per l'operatore A_+ che, si ricordi, è una combinazione lineare di A_x e A_y .

Si dimostrerà ora la tesi per la componente A_z .

Sempre in maniera diretta è possibile dimostrare la relazione di commutazione $[A_+, J_-] = 2A_z$ mentre è già nota la relazione per i momenti angolari $[J_+, J_-] = 2J_z$.

A partire da queste relazioni di commutazione e tramite i soliti passaggi si arriva a:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | A_+ | \lambda'', J'', M'' \rangle \langle \lambda'', J'', M'' | J_- | \lambda, J, M \rangle - \\ - \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | J_- | \lambda'', J'', M'' \rangle \langle \lambda'', J'', M'' | A_+ | \lambda, J, M \rangle = \\ = 2 \langle \lambda', J, M' | A_z | \lambda, J, M \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda'', J'', M''} k \langle \lambda', J, M' | \lambda'', J'', M'' + 1 \rangle \langle \lambda'', J'', M'' + 1 | \lambda, J, M \rangle - \\ - \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | \lambda'', J'', M'' - 1 \rangle \langle \lambda'', J'', M'' - 1 | \lambda, J, M \rangle k = \\ = 2 \langle \lambda', J, M' | A_z | \lambda, J, M \rangle \end{aligned}$$

¹Basta esplicitare commutatore e definizione.

Analogamente, partendo dalla seconda regola di commutazione si ha:

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | J_+ | \lambda'', J'', M'' \rangle \langle \lambda'', J'', M'' | J_- | \lambda, J, M \rangle - \\ & - \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | J_- | \lambda'', J'', M'' \rangle \langle \lambda'', J'', M'' | J_+ | \lambda, J, M \rangle = \\ & = 2 \langle \lambda', J, M' | J_z | \lambda, J, M \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | \lambda'', J'', M'' + 1 \rangle \langle \lambda'', J'', M'' + 1 | \lambda, J, M \rangle - \\ & - \sum_{\lambda'', J'', M''} \langle \lambda', J, M' | \lambda'', J'', M'' - 1 \rangle \langle \lambda'', J'', M'' - 1 | \lambda, J, M \rangle = \\ & = 2 \langle \lambda', J, M' | J_z | \lambda, J, M \rangle \end{aligned}$$

Mettendo insieme i due risultati si può concludere che:

$$\langle \lambda', J, M' | A_z | \lambda, J, M \rangle = k(\lambda', \lambda, J) \langle \lambda', J, M' | J_z | \lambda, J, M \rangle$$

Si è dunque dimostrata la tesi per la componente z .

Adesso si possono ripetere per l'operatore A_- i passaggi effettuati per l'operatore A_+ , concludendo che A_- si comporta come J_- e che i loro due elementi di matrice sono proporzionali a meno di un certo fattore k' che dipende da λ , λ' e J , ma non da M . Tuttavia, per la stessa via si può arrivare alla proporzionalità tra A_z e J_z , e quindi si può stabilire che $k = k'$, cioè che la costante di proporzionalità è la stessa. Dalla proporzionalità tra A_+ e J_+ e tra A_- e J_- si può poi dimostrare la proporzionalità tra A_x e J_x e tra A_y e J_y , di cui sono combinazione lineare. Tutti sono proporzionali tramite lo stesso fattore k .

Avendo dimostrato la proporzionalità di tutte le componenti, la tesi è dimostrata.

≈≈ *FINE* ≈≈