

1 L'Universo: Scale di energia

La struttura della Materia coinvolge energie dai keV (raggi X) agli eV (es: energia di legame dell'atomo di idrogeno $E_H = \hbar^2/(2ma_B^2) = 13.6eV$ ($a_B =$ raggio di Bohr = 0.5 \AA)) a, se vogliamo energie piu' piccole dei neV (es: fenomeni alle temperature vicine allo zero assoluto $\sim 0K$).

Convenzionalmente la scala e' :

$atto = 10^{-18}$, $femto = 10^{-15}$, $pico = 10^{-12}$, $nano = 10^{-9}$, $micro = 10^{-6}$, $milli = 10^{-3}$, $---$ 10^0 $---$ $kilo = 10^3$, $mega = 10^6$, $giga = 10^9$, $tera = 10^{12}$.

Energie piccole in genere intervengono nel contesto della fisica delle basse temperature. L'equivalenza e' $1/40 eV = 300K$.

Per collocare cio' che noi studiamo vale la pena di introdurre le energie connesse con le scale di tempo a partire dalla vita dell'universo: ~ 15 miliardi di anni fino al tempo di Planck:

$$t_P = \sqrt{\frac{G\hbar}{c^5}} \approx 0.5 \cdot 10^{-43} \text{ sec} \quad (1)$$

dal *big bang* . L'indagine a tempi piu' brevi richiede la teoria della gravitazione quantistica di cui ancora poco si conosce.

Durano questo tempuscolo fluttuazioni quantistiche di energia

$$\frac{\hbar}{t_P} = \frac{6.5822 \cdot 10^{-16} eV \cdot sec}{0.5 \cdot 10^{-43} sec} \sim 10^{19} GeV \quad (2)$$

La scala di energia di *grande unificazione* e' $E_{gu} \sim 10^{15} GeV$ ($10^{27} K$) cui corrispondono distanze caratteristiche di $\sim 10^{-31} m$ e tempi, $\sim 10^{-36} sec$. A questo tempo le interazioni elettrodeboli e quelle forti si sussumono in un'unica forza tra quark e leptoni cui e' associata la non conservazione del numero barionico, che e' all'origine dell'asimmetria cosmica tra materia ed antimateria.

Barioni (a spin $\frac{1}{2}$) sono tra l'altro il protone (due quark u (up) e uno d (down)) e il neutrone (due quark d e uno u). Una conferma sperimentale della teoria della *g.u.* sarebbe la rivelazione del decadimento del protone (vita media ipotizzata $\sim 10^{32} \div 10^{34}$ anni).

Nessun nuovo fenomeno fisico fino a $10^{-11} sec$ dopo il big bang (ipotesi del grande deserto) fino alla temperatura di $10^{15} K$ ($10^2 GeV$) quando si ha la

differenziazione tra la forza elettromagnetica e quella debole (e la creazione della luce) fino a $10^{12} K$ ($10\mu sec$) quando si ha il confinamento dei quark in adroni (mesoni con $S = 0, 1$ e barioni con $S = \frac{1}{2}$).

Incomincia la cosiddetta “epoca della radiazione” con la nucleosintesi primordiale (protoni e neutroni si combinano in nuclei di deuterio, che a loro volta, si combinano per formare nuclei di elio) . La radiazione, disaccoppiata dalla materia, si e’ raffreddata fino a costituire un fondo cosmico con distribuzione da corpo nero alla temperatura di $2.73 K$, rilevata dal satellite CoBE nel 1992.

Dopo i primi 3 *minuti* ($T < 10^5 K$), e^- e protoni formano atomi di idrogeno. Raffreddandosi ulteriormente l’Universo, si formano gli elementi piu’ pesanti.

In laboratorio:

- Acceleratore ad anello e^+e^- : LEP (CERN, Ginevra) ha raggiunto nel 1996 l’energia massima ($100 GeV$ per fascio (un tunnel circolare di 27 Km di lunghezza).
- $p\bar{p}$: CERN: $540 GeV$ per fascio;
Tevatron (FNAL, Batavia, Illinois) , $1 TeV$ per fascio;
LHC (CERN) previsti $7 TeV$ per fascio (a partire dal 2004 ?);
- Acceleratori per la fisica nucleare (protoni e ioni pesanti). ($\sim MeV$)
- Reattori per la fusione termonucleare:
 $D + D \rightarrow T (E_{cin} = 1.01 MeV) + p(3.03 MeV)$
 $D + D \rightarrow {}^3He (0.82 MeV) + n(2.45 MeV)$
 $D + T \rightarrow {}^4He (3.52 MeV) + n(14.06 MeV)$
dove $D = deuterio = {}^2_1H$, $T = trizio = {}^3_1H$, (Bransden pg. 572)

Scale atomiche usate da noi:

- massa equivalente dell’elettrone : $mc^2 = 0.5 MeV$
- scattering di elettroni da raggi X duri ($h\nu \sim 10^5 eV$) da’ luogo alla lunghezza d’onda Compton dell’elettrone:

$$\lambda_C = \frac{\hbar}{mc} = 0.0242 \text{ \AA} \quad (3)$$

- raggio di Bohr (dell'atomo di idrogeno):

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.5 \text{ \AA} (0.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}) \quad (4)$$

dove m, e sono la massa e carica dell'elettrone.

- Energia di ionizzazione dell'atomo di idrogeno:

$$E_H = \frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \equiv \frac{e^2}{2a_B} = 13.6 \text{ eV} \quad (5)$$

- campo elettrico generato da un elettrone, alla distanza di 1 \AA :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{(1\text{\AA})^2} = 14.37 \text{ V/\AA} \quad (6)$$

- periodo di rotazione dell'elettrone nell'atomo di Bohr:

$$2\pi \omega_B^{-1} = 2\pi\hbar / \frac{e^2}{2a_B} \equiv \frac{4\pi\hbar^3}{me^4} = 2.78 \cdot 10^{-16} \text{ sec} \quad (7)$$

- soglia raggi $X \rightarrow$ ultravioletto: $\lambda \sim 40 \text{ \AA} \rightarrow \omega = 2\pi c/\lambda = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ sec}^{-1}$.

- un tubo contenente idrogeno nello stato fondamentale non assorbe luce nel visibile, ma soltanto nell'estremo ultravioletto. Ad es. la linea di assorbimento di maggior λ corrisponde alla transizione $1s \rightarrow 2p$:

$\lambda = 1216 \text{ \AA}$ di frequenza $\nu = c/\lambda \approx 2.47 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ ed energia 10.2 eV (*serie di Lyman*).

- La linea della serie di Balmer di λ maggiore e' la H_α con $\lambda = 6564.7 \text{ \AA}$, nel visibile, della transizione $n = 2 \rightarrow n = 3$ di frequenza $\nu = 0.46 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ ed energia 1.89 eV (*serie di Balmer*).

- onde radio emesse dall'atomo di idrogeno nelle nubi di gas interstellari per interazione iperfina:

circa una volta ogni 10 milioni di anni, lo spin \vec{S} dell'elettrone $1s_{1/2}$ cambia verso: da parallelo allo spin del protone del nucleo \vec{I} , (stato

a $F = 1$), ad antiparallelo (stato a $F = 0$ che e' lo stato fondamentale: $\vec{F} = \vec{L} + \vec{S}$). Ogni volta che questo avviene l'atomo emette alla frequenza $\nu \sim 1420 \text{ MHz}$ corrispondenti alla lunghezza d'onda radio $\lambda = 21 \text{ cm}$ e all'energia pari a $\sim 5.88 \mu\text{eV}$ (Bransden pg.343).

- *Equivalenze*

$$1\text{eV}/h = 2.4180 \cdot 10^{14} \text{ Hz (o } \text{sec}^{-1} \text{)}$$

$$1\text{eV}/hc = 8065 \text{ cm}^{-1}$$

$$1\text{eV}/k_B = 1.1604 \cdot 10^4 \text{ K}$$

2 L'atomo di elio

Un generico momento angolare \vec{J} ha la regola di commutazione

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad (8)$$

e analoghe per permutazione ciclica. Inoltre $[J^2, J_a] = 0$. Detto \vec{L} il momento orbitale dell'elettrone e \vec{S} il suo momento di spin, l'hamiltoniana di elettroni nel potenziale centrale dovuto al nucleo atomico e' tale che $[H, L^2] = [H, L_z] = 0$. Inoltre, siccome le interazioni non dipendono dallo spin : $[H, S^2] = [H, S_z] = 0$. Conseguenza che gli autostati di H possono essere contemporaneamente autostati di L^2, L_z, S^2, S_z , tutti operatori che commutano tra loro e con H , e li rappresenteremo $|L^2 S^2, L_z S_z\rangle$ (non si includono termini che accoppiano spin ad orbita). Nell'atomo di elio $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$ e, analogamente, $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$.

La funzione d'onda corrispondente allo stato deve essere antisimmetrica per scambio delle due particelle ($(\vec{r}_1, \mu_1) \rightarrow (\vec{r}_2, \mu_2)$ dove μ e' una variabile a due valori che rappresenta la variabile di spin di particelle a $s = 1/2$). L'antisimmetrizzazione e' possibile se, come nel caso dell' atomo di idrogeno, fattorizziamo la funzione d'onda in parte orbitale e parte di spin. Cio', per atomi a piu' elettroni, non sara' piu' possibile: se si tenta scrivendo

$$\psi((\vec{r}_1, \mu_1) \dots (\vec{r}_N, \mu_N)) = f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \times \chi(\mu_1, \dots, \mu_N) \quad (9)$$

e si impone l'antisimmetrizzazione:

$$\Psi((\vec{r}_1, \mu_1) \dots (\vec{r}_N, \mu_N)) = \mathcal{A} \{ \psi((\vec{r}_1, \mu_1) \dots (\vec{r}_N, \mu_N)) \} = \sum_P (-1)^P \psi((\vec{r}_{1P}, \mu_{1P}) \dots (\vec{r}_{NP}, \mu_{NP})). \quad (10)$$

(dove \sum_P e' la somma su tutte le permutazioni e 1_P e' la prima variabile nella permutazione P), allora il risultato e' una somma di fattori, e non un semplice prodotto.

Nel caso dell'elio e' ancora possibile scrivere:

$$|L^2 S^2, L_z S_z\rangle = |L^2 L_z\rangle |S^2 S_z\rangle \quad (11)$$

2.1 Lo stato di spin dell'elio

Studiamo i possibili stati di spin dell'elio.

Gli spin dei due elettroni sono $s_i = 1/2$, $s_i^z = \pm (i = 1, 2)$. Sono rappresentabili in termini di matrici di Pauli $\hat{\vec{s}} = \frac{1}{2}\hbar\hat{\vec{\sigma}}$:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

Sono anche utili gli operatori di scala, \hat{s}_\pm , e $\hat{1}$, che e' la matrice identica nello spazio 2×2 :

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Questi operatori agiscono sugli stati

$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Si trova: $\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\hat{1}$. Abbiamo omesso, nella notazione degli stati $s = 1/2$.

La base di stati completa dello spazio prodotto diretto dei due spin puo' scriversi come $|s_1^z, s_2^z\rangle: |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle$. Lo spin totale e' $\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{s}}_1 + \hat{\vec{s}}_2$. E' possibile trovare gli autovalori e gli autostati dell'operatore $\hat{S}^2 = 3/2\hat{1}_1\hat{1}_2 + 2\hat{s}_1^z\hat{s}_2^z + \hat{s}_1^+\hat{s}_2^- + \hat{s}_1^-\hat{s}_2^+$ diagonalizzando la sua rappresentazione in questa base:

$$\hat{S}^2 = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

L'equazione secolare, $(2 - \lambda)^2[(1 - \lambda)^2 - 1] = 0$, ha soluzioni $\lambda = 2$ (3 volte degenere) e $\lambda = 0$ (una volta degenere). Poiché l'autovalore di \hat{S}^2 è $S(S+1)$, consegue che nel primo caso è $S = 1$ e nel secondo $S = 0$.

I corrispondenti autostati sono:

$$\begin{aligned} |S = 1\rangle &= c_1 |\uparrow\uparrow\rangle + c_2 |\downarrow\downarrow\rangle + c_3 (|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle) \\ |S = 0\rangle &= c_3 (|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle), \end{aligned} \quad (16)$$

con c_1, c_2, c_3 arbitrari. Richiedendo che gli autostati siano anche autostati normalizzati di S_z si ottiene:

$$\begin{cases} |S = 1S_z = 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \\ |S = 1S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle) \\ |S = 1S_z = -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \\ |S = 0S_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle), \end{cases} \quad (17)$$

ovvero gli stati di tripletto e lo stato di singoletto. Ovviamente lo stesso risultato si ottiene, anche più agevolmente, dalla composizione dei due spin (momenti angolari) e dall'uso degli operatori di scala.

Mentre gli stati di tripletto sono simmetrici nello scambio dei due spin, lo stato di singoletto è antisimmetrico.

Le corrispondenti funzioni d'onda di spin si scrivono usando la base: $\alpha(\mu), \beta(\mu)$, dove, se μ prende i valori u (up) e d (down) nello spinore si ha:

$$\chi_{(s=\frac{1}{2}s_z=\uparrow)} \equiv \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{(s=\frac{1}{2}s_z=\downarrow)} \equiv \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (18)$$

$$\begin{cases} \chi_{S=1S_z=1}(\mu_1\mu_2) = \alpha(\mu_1)\alpha(\mu_2) \\ \chi_{S=1S_z=0}(\mu_1\mu_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(\mu_1)\beta(\mu_2) + \beta(\mu_1)\alpha(\mu_2)) \\ \chi_{S=1S_z=-1}(\mu_1\mu_2) = \beta(\mu_1)\beta(\mu_2) \\ \chi_{S=0S_z=0}(\mu_1\mu_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(\mu_1)\beta(\mu_2) - \beta(\mu_1)\alpha(\mu_2)), \end{cases} \quad (19)$$

2.2 Lo stato orbitale

L'hamiltoniana dell'atomo di elio si divide in una parte nucleare ed una parte elettronica $H = H_{nucl} + H_{el}$ ($Z = 2$) :

$$H_{nucl} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2$$

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1,2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{i=1,2} \frac{Ze^2}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} . \quad (20)$$

La separazione di variabili e' discussa sugli appunti EM. Noi considereremo il limite $M \rightarrow \infty$ in cui il nucleo e' considerato una particella classica, immobile e centrata nell'origine. La soluzione dell'equazione di Schrödinger per hamiltoniana H_{el} non e' in forma analitica. Svolgeremo alcune considerazioni generali.

Dalla richiesta di antisimmetria della funzione d'onda prodotto di parte orbitale e di spin consegue che il singoletto va moltiplicato per una parte orbitale simmetrica nello scambio delle posizioni $r_1 \leftrightarrow r_2$, mentre i tripletti vanno moltiplicati per una parte orbitale antisimmetrica.

$$\Psi_{para}((\vec{r}_1, \mu_1), (\vec{r}_2, \mu_2)) = f_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \chi_{S=0, S_z=0}(\mu_1, \mu_2)$$

$$\Psi_{ortho}((\vec{r}_1, \mu_1), (\vec{r}_2, \mu_2)) = f_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \chi_{S=1, S_z}(\mu_1, \mu_2) \quad (21)$$

I metodi piu' semplici per dare una forma approssimata alle funzioni di parte orbitale sono:

1. approssimazione di campo centrale e valutazione perturbativa dell'interazione e-e.
2. metodo variazionale
3. risoluzione numerica (vedi Clementi : Tavole atomiche)

Piu' istruttivi sono i primi due. In particolare il primo metodo e' estendibile ad atomi a piu' elettroni e giustifica la struttura della tavola periodica con poche eccezioni.

approssimazione di campo centrale

Parte dalla considerazione che l'hamiltoniana e' scrivibile come (mettiamo $R = 0$ e pensiamo a $Z = 2$):

$$\begin{aligned} H_{el} &= h_1 + h_2 + H_{e-e} \\ h_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i|}; \\ H_{e-e} &= +\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}. \end{aligned} \quad (22)$$

L'approssimazione di ordine zero e' di ignorare H_{e-e} : l'hamiltoniana e' separabile e la funzione d'onda sara' un prodotto di autofunzioni di h_i che sono tra l'altro uguali. Esse hanno forma idrogenoide:

$$\begin{aligned} h(\vec{r}) \varphi_{nlm}(\vec{r}) &= \epsilon_n \varphi_{nlm}(\vec{r}) \\ \varphi_{nlm}(\vec{r}) &= R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega) \end{aligned} \quad (23)$$

L'energia totale dei due elettroni sara' corrispondentemente la somma delle due:

$$E_{n_1, n_2} = \epsilon_{n_1} + \epsilon_{n_2} \quad (24)$$

le $\varphi_{nlm}(\vec{r})$ sono quelle dell'atomo di idrogeno, salvo che per la sostituzione $a_B \rightarrow a = a_B/Z$ e le energie

$$\epsilon_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Ze^2}{2a} \frac{1}{n^2} \quad (25)$$

(nella seconda espressione bisogna ricordarsi che la carica del nucleo e' Ze).

(convenzione: energie di singola particella hanno sempre lettere minuscole; energie totali, lettere maiuscole).

Nel caso dello stato fondamentale "para" (di singoletto) che e' anche quello ad energia piu' bassa la funzione d'onda orbitale sara' 1^1S (da $n^{2S+1}L$ con $S = 0, L = 0$):

$$\phi_{1^1S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi a^3} e^{-(r_1+r_2)/a} \quad (26)$$

La correzione perturbativa $\langle 1^1S | H_{e-e} | 1^1S \rangle$ e' calcolata in B6.5 o EM e da' un'energia totale per lo stato fondamentale:

$$E_{1^1S} = -\frac{e^2}{2a_B} \left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z \right). \quad (27)$$

(confronta con la eq.[6,66] del Bransden (nel seguito: B[6,66]) in unita' atomiche).

Per lo spettro energetico, vedi B6.3 fig.6.2. Osserva che 1^3S e' assente per il principio di Pauli. Importanti le considerazioni in B6.4-6.5 sulle forze di scambio.

E' interessante notare che per H^- si potrebbe procedere altrettanto, ma con $Z = 1$ ed in questo caso la correzione $e - e$ non e' una perturbazione piccola e l'approssimazione e' pessima. E' incapace di restituire il carattere di stato legato di H^- (cioe' $E_{H^-} < E_H$) che ha una piccola energia di ionizzazione $H^- \rightarrow H + e^-$ (0.75 eV) ma molto importante perche' H^- rende conto dell'opacita' dell'atmosfera solare e di altre stelle piu' calde.

metodo variazionale

La cosa piu' semplice e' scegliere la forma di funzione d'onda di eq.23 assumendo a come parametro variazionale.

Per lo stato fondamentale:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_a^0 | h | \varphi_a^0 \rangle &= \langle \varphi_a^0 | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \varphi_a^0 \rangle - \langle \varphi_a^0 | \frac{Ze^2}{r} | \varphi_a^0 \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2ma^2} - \frac{Ze^2}{a} = -\frac{e^2}{2a_B} \left(2Z \frac{a_B}{a} - \frac{a_B^2}{a^2} \right); \\ \langle \varphi_a^0 | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \varphi_a^0 \rangle &= \frac{5}{4} \frac{e^2}{2a}. \\ \mathcal{E}[\varphi_a^0] &= -2 \frac{e^2}{2a_B} \left(2Zx - x^2 - \frac{5}{8} x \right) \end{aligned} \quad (28)$$

con $x = a_B/a$. La minimizzazione rispetto ad x da' $x = (Z - 5/16)$ e la stima dell'energia dello stato fondamentale per atomi idrogenoidi e':

$$\begin{aligned} E_{var}^0 &= -2 \frac{e^2}{2a_B} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \\ \text{con } E_{var}^0 &= E_{pert}^0 - \frac{25}{128} \frac{e^2}{2a_B} < E_{pert}^0. \end{aligned} \quad (29)$$

La forma dell'energia variazionale suggerisce un miglioramento dell'approssimazione di campo centrale in cui si ponga in h una carica efficace $Z(r)$ risultato dello *schermaggio medio* sul singolo elettrone in istudio, prodotto dagli altri elettroni.