

Teoria perturbativa NON dipendente dal tempo

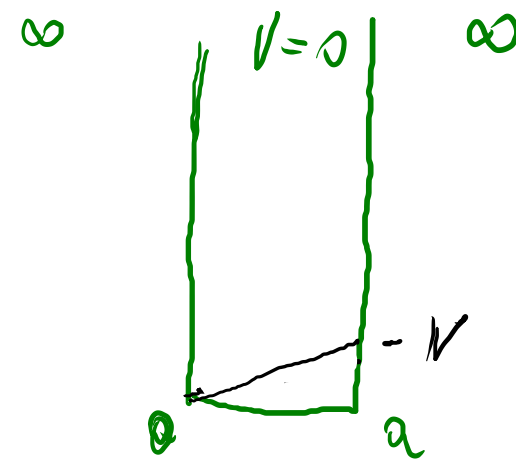
H^0 , hamiltoniana che abbiamo risolto:

$$E_n^0$$

$$\psi_n^0$$

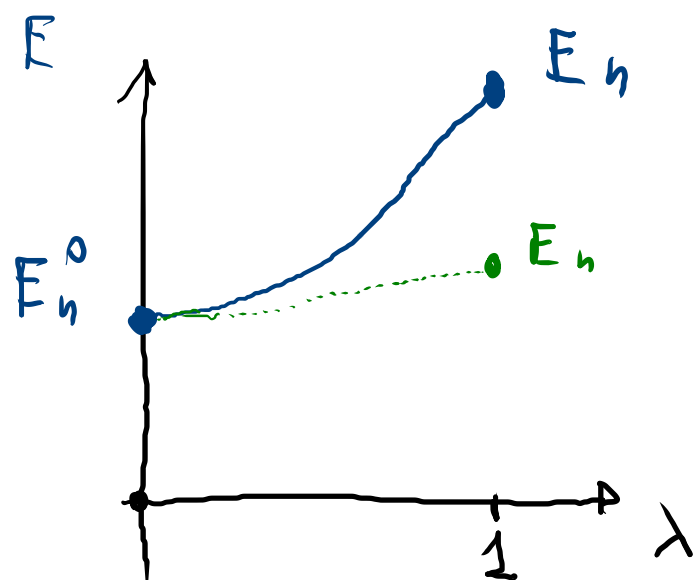
$$: H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$$

Introduco una perturbazione H' di H_0



$$V(x) = \frac{V}{a} x$$

$$H = H_0 + \lambda H' \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$



$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \lambda^3 E_n''' + \dots$$

Approssimazione: se $H' \ll H^0$

$$\hookrightarrow E_n = E_n^0 + \lambda E_n'$$

Allo stesso modo: $\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n' + \lambda^2 \psi_n'' + \dots$

L'equazione agli autovalori per H :

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad \text{diventa:}$$

$$(H^0 + \lambda H')(|\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^1\rangle + \lambda^2|\psi_n^2\rangle + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(|\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^1\rangle + \lambda^2|\psi_n^2\rangle + \dots)$$

Raccogliendo le potenze di λ :

$$H^0|\psi_n^0\rangle + \lambda(H'|\psi_n^0\rangle + H^0|\psi_n^1\rangle) + \lambda^2(\dots) = E_n^0|\psi_n^0\rangle + \lambda(E_n^1|\psi_n^0\rangle + E_n^0|\psi_n^1\rangle) + \lambda^2(\dots)$$

Tengo solo i termini fino al I ordine in λ e pongo $\lambda = 1$

$$\cancel{H^0|\psi_n^0\rangle} + H'|\psi_n^0\rangle + \cancel{H^0|\psi_n^1\rangle} = \cancel{E_n^0|\psi_n^0\rangle} + E_n^1|\psi_n^0\rangle + E_n^0|\psi_n^1\rangle$$

moltiplico per $\langle\psi_n^0|$

$$\langle\psi_n^0|H'|\psi_n^0\rangle + \cancel{\langle\psi_n^0|H^0|\psi_n^1\rangle} = \langle\psi_n^0|E_n^1|\psi_n^0\rangle + \cancel{\langle\psi_n^0|E_n^0|\psi_n^1\rangle} \Rightarrow$$

$$E_n^1 = \langle\psi_n^0|H'|\psi_n^0\rangle$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n'$$

complete.

Devo poter esprimere ψ_n' come combinazione lineare dei ψ_n^0 , in quanto questi sono una base

$$\psi_n' = \sum_{m \neq n} c_m \psi_m^0$$

cioè, se ψ_n' ha componente lungo ψ_n^0 , è inglobato in ψ_n^0 cambiando la costante moltiplicativa. Questo mi è utile dopo:

$$H^0 \psi_n' + H' \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n' + E_n' \psi_n^0$$

$$(H^0 - E_n^0) \psi_n' = -(H' - E_n') \psi_n^0$$

$$\sum_{m \neq n} (H^0 - E_n^0) c_m \psi_m^0 = -(H' - E_n') \psi_n^0$$

$$\sum_{m \neq n} (E_m^0 - E_n^0) c_m \psi_m^0 = -H' \psi_n^0 + E_n' \psi_n^0$$

$$\langle \psi_s^0 | \left(\sum_{m \neq n} (E_m^0 - E_n^0) c_m \psi_m^0 \right) = \langle \psi_s^0 | \left(-H' \psi_n^0 + E_n' \psi_n^0 \right)$$

$$\sum_{m \neq n} (E_m^0 - E_n^0) c_m \langle \psi_s^0 | \psi_m^0 \rangle = -\langle \psi_s^0 | H' | \psi_n^0 \rangle + \langle \psi_s^0 | E_n' | \psi_n^0 \rangle$$

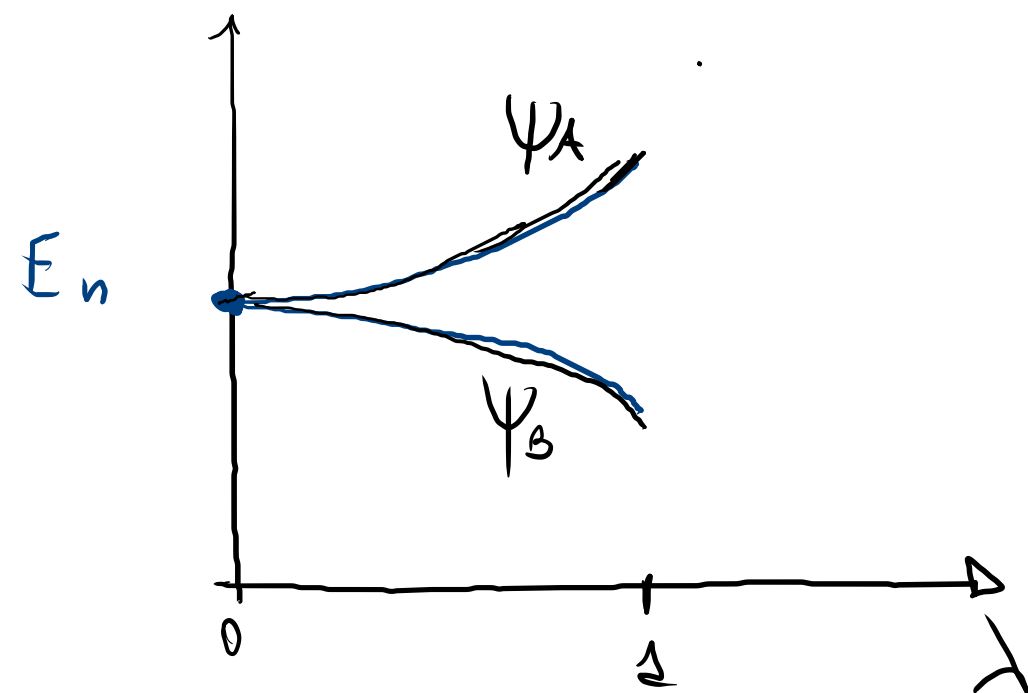
Se $s = n \Rightarrow 0 = -\langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle + E_n'$
 Otengo di nuovo E_n' che già so, scarto

Se $s \neq n \Rightarrow$

$$(E_s^0 - E_n^0) c_s = -\langle \psi_s^0 | H' | \psi_n^0 \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{c_s = \frac{\langle \psi_s^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_s^0}}$$

OK. so costruire ψ' , me solo se
 non ho degenerazione...



TEOREMA per trovare gli stati "buoni"

H_0, H' Se l'operatore hermitiano A , tale che
 $[A, H_0] = [A, H'] = 0$, di cui troviamo autovettori in comune
 con H_0 , $\psi_A \neq \psi_B$ degeneri per H_0 ma non per A

$\Rightarrow$ allora ψ_A e ψ_B sono gli stati che la perturbazione non cambia

S

Se eccendo la perturbazione H' $\rightarrow$ posso considerare ψ_A e ψ_B :

$$E'^A = \langle \psi_A | H' | \psi_A \rangle$$

$$E'^B = \langle \psi_B | H' | \psi_B \rangle$$

(I)

$$H^0 + H'$$

$$\rightarrow E_n' = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle$$

$$E_n = E_n^0 + E_n'$$

(II)

$$H^0 + H'$$

trova le soluzioni di H^0 in modo che siano autostati anche di H'

→ del teorema di Wigner

$$\text{operatore } A \quad \begin{bmatrix} A, H^0 \\ A, H' \end{bmatrix}$$

ψ_n^0 che siano autostati di A

CORREZIONI ALL' HAMILTONIANE dell' ATOMO di H

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

$$E_n^0 = -\frac{m e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

costante di
struttura fine

$$E_n^0 = -\frac{\alpha^2 m c^2}{2} \frac{1}{n^2}$$

$$\propto \alpha^2 m c^2$$

CORREZIONI

Struttura fine

- relativistic
- SPIN-ORBITA

$$\propto \alpha^4 m c^2$$

Lamb shift

$$\propto \alpha^5 m c^2$$

Struttura iperfine

$$\propto \left(\frac{m}{m_p}\right) \alpha^4 m c^2$$

STRUTTURA FINA

1° termine: relativistico

$$T = \frac{p^2}{2m} \rightarrow \frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - mc^2$$

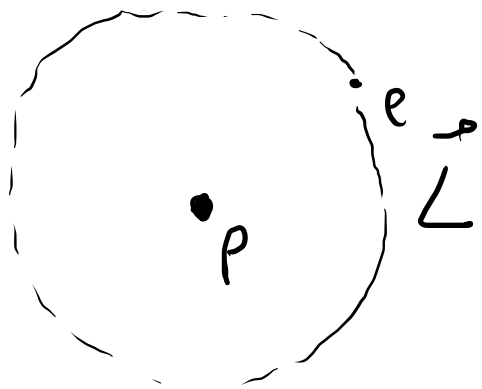
$$p = m\vec{v} \rightarrow \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

$$H'_{\text{rel}} = - \frac{p^4}{8m^3c^2}$$

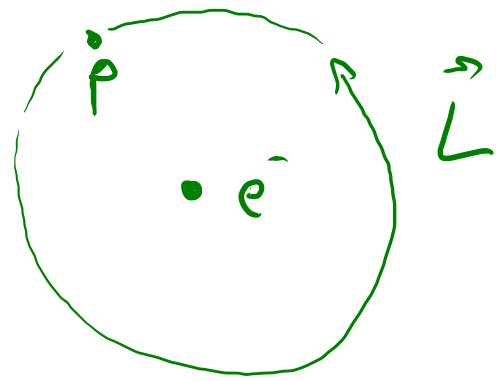
$$E'_{\text{rel}} = \langle n l m_l m_s | H'_{\text{rel}} | n l m_l m_s \rangle = E_n^0 \frac{\alpha^2}{h^2} \left[\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right]$$

2° termine : di Darwin $E'_D = \frac{-E_n^0 \alpha^2}{n}$ solo per $l=0$

3° termine : interazione spin-orbite



Se sono
su e^-



e^- si vede in un campo $\vec{B} \propto \vec{L}$

Mo: e^- ha un $\vec{\mu}_e \propto \vec{S}$

$\Rightarrow H_{so} \propto \vec{S} \cdot \vec{L}$

$$H'_{so} = \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{m^2 c^2 v^3} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

!! $\vec{S} \cdot \vec{L}$ NON commute con L_z
 S_z

commute con L^2, S^2

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

momento angolare totale

$$\boxed{H, J^2, J_z, L^2, S^2}$$

è il CSCO per l'Hamiltoniana con
correzione H_{SO}

$$|n l m_l m_s\rangle \xrightarrow{\text{Clebsch-Gordan}} |n j m_j l s\rangle$$

La struttura fine introduce la conversione del che

$$E_{nj} = - \frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

$n=2$

$2s, 2p$

$2p_{3/2}$

$2p_{1/2}$

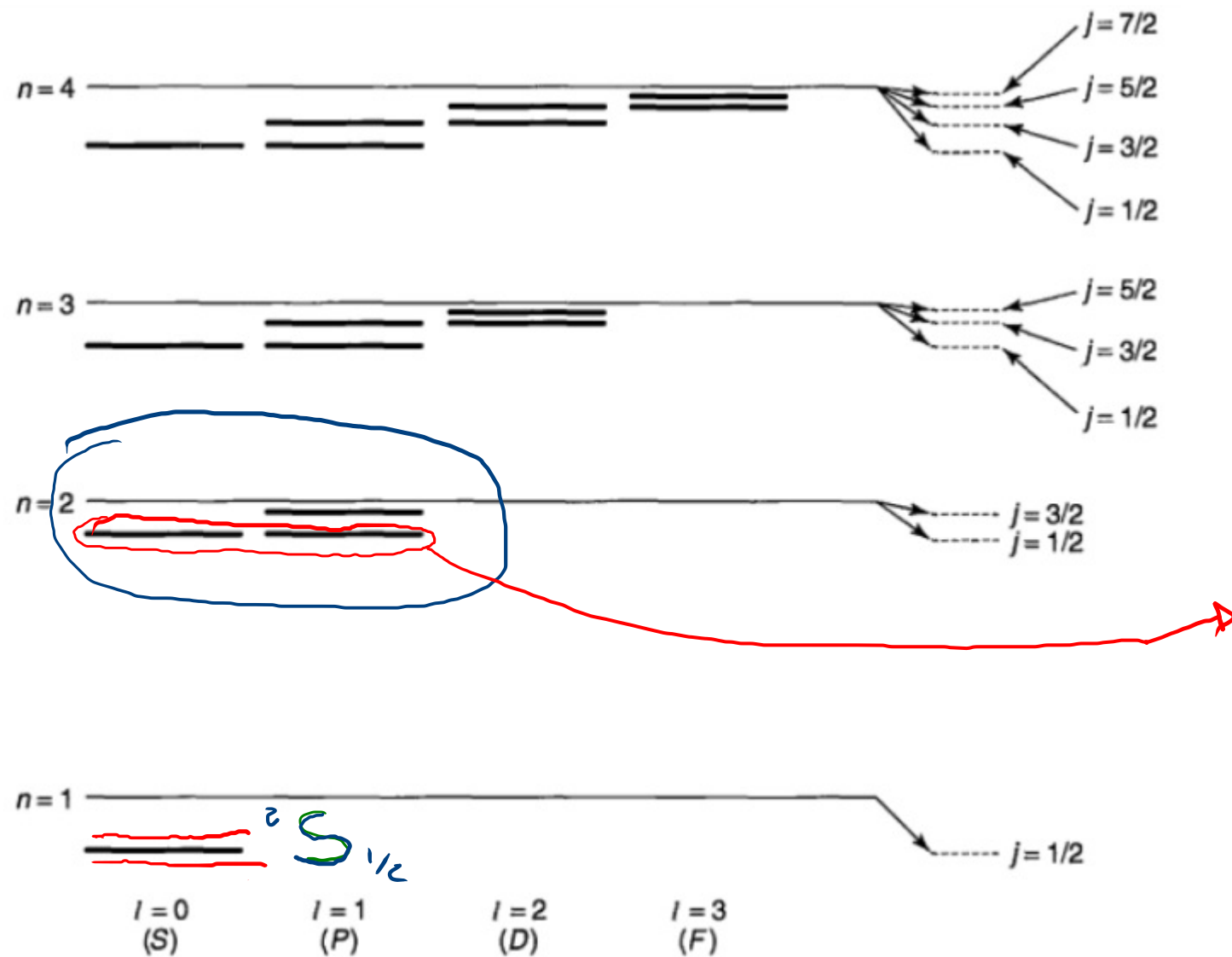
$2s_{1/2}$ $2p_{1/2}$

$2s_{1/2}$ $2p_{1/2}$

H°

TERMINE SPETTROSCOPICO

$2s+1$
 L

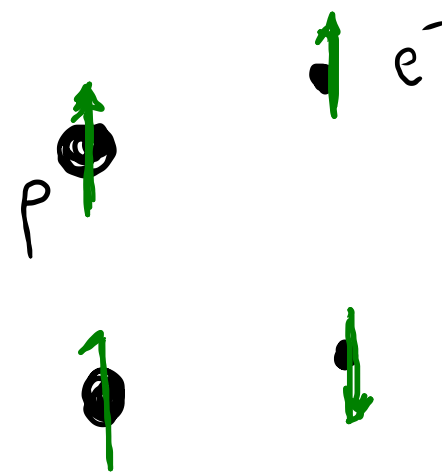


$$\underline{\text{Lamb shift}} \sim \alpha E_n$$

$$\underline{\text{Structure fine}} \sim \frac{m_e}{m_p} \alpha^2 E_n$$

① L_α transition singlet - triplet $p - e^-$
 $\lambda = 21 \text{ cm}$

② !! singlet = 11 triplet = 11



EFFETTO ZEE MAN invertito



→

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_{e,L} &= -\frac{e}{2m} \vec{L} \\ \vec{\mu}_{e,S} &= -\frac{e}{m} \vec{S}\end{aligned}$$

$$V = -\vec{\mu}_{e,L} \cdot \vec{B}$$

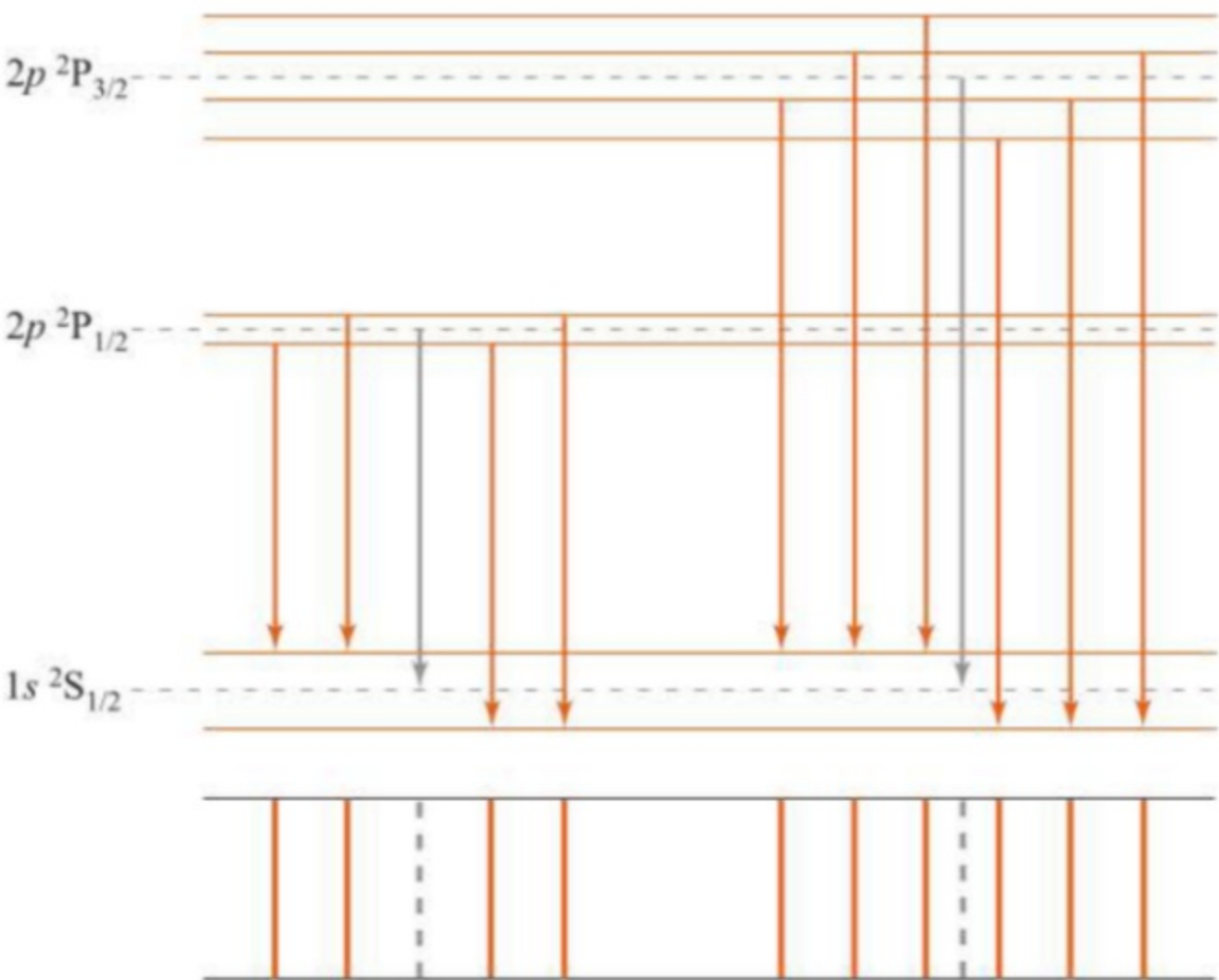
$$\begin{aligned}H' &= -(\vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S) \cdot \vec{B} \\ &= -\frac{e}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}\end{aligned}$$

$$E_z = \langle H' \rangle = \mu_B g_j B_z m_j$$

μ_B = magnetone di Bohr

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)}$$

fattore di Landé



$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta m_j = 0, \pm 1$$

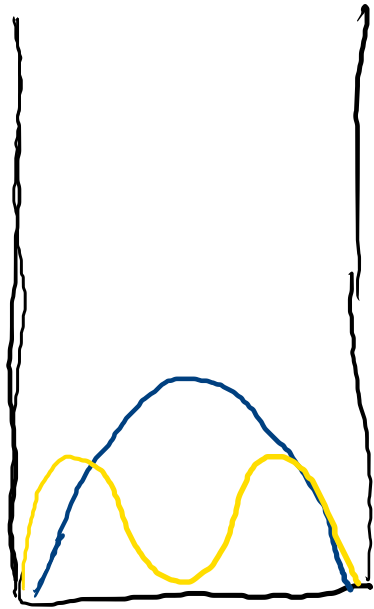
$$\left(\text{mai } j=0 \rightarrow j=0 \right)$$

$$\begin{aligned}
[\vec{L} \cdot \vec{S}, L_x] &= [L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z, L_x] \\
&= [L_x S_x, L_x] + [L_y S_y, L_x] + [L_z S_z, L_x] \\
&= 0 + S_y (i\hbar L_z) + S_z (i\hbar L_y) \neq 0 \\
&= i\hbar (\vec{L} \times \vec{S})_x
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[\vec{L} \cdot \vec{S}, \vec{L}] &= i\hbar (\vec{L} \times \vec{S}) \\
[\vec{L} \cdot \vec{S}, \vec{S}] &= i\hbar (\vec{S} \times \vec{L})
\end{aligned}
\quad \rightarrow \quad
\begin{aligned}
[\vec{L} \cdot \vec{S}, \vec{J}] &= [\vec{L} \cdot \vec{S}, \vec{L} + \vec{S}] \\
&= i\hbar (\vec{L} \times \vec{S} + \vec{S} \times \vec{L}) = 0
\end{aligned}$$

$\downarrow$
 $= -\vec{L} \times \vec{S}$

2 particelle in buca ∞



$\psi_a(x)$ (es. e^-) particella 1

$\psi_b(x)$ (es. Neutrone) particella 2

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_a(x_1) \psi_b(x_2) \quad \text{CASO I } (e^- + n)$$

CASO II

2 neutroni

$$\text{II}_s \quad \psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_a(x_1) \psi_b(x_2) + \psi_b(x_1) \psi_a(x_2) \right)$$

$$\text{II}_a \quad \psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_a(x_1) \psi_b(x_2) - \psi_b(x_1) \psi_a(x_2) \right)$$

$$\text{II}_s \quad \psi(x_2, x_1) = \psi(x_1, x_2) \rightarrow \text{è simmetrica per scambio di particelle}$$

$$\text{II}_a \quad \psi(x_2, x_1) = -\psi(x_1, x_2) \rightarrow \text{è antisimmetrica per scambio di particelle}$$

V postulato QM:

Gl. stati permessi in un sistema di particelle identiche rispettano il principio di Simmetria per scambio di particelle. In particolare sono simmetrici se le particelle hanno spin intero (bosoni); antisimmetrici se hanno spin semintero (fermioni)

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle - 2 \langle x_1 x_2 \rangle$$

PARTICLES DISTINGUISHABLE

$$\langle x_1^2 \rangle = \int x_1^2 |\psi_a(x_1) \psi_b(x_2)|^2 dx_1 dx_2 = \int x_1^2 |\psi_a(x_1)|^2 dx_1 \underbrace{\int |\psi_b(x_2)|^2 dx_2}_{=1}$$

↓
= $\langle x^2 \rangle_a$

$$\langle x_2^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_b, \quad \langle x_1 x_2 \rangle = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b$$

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2 \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b$$

$\Pi_{s/e}$

$$\Rightarrow \langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2 \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \quad \frac{s}{a} \quad 2 |\langle x \rangle_{ab}|^2$$

$$\langle x \rangle_{ab} = \int x \psi_a(x) \psi_b(x) dx$$

$L \sim e$ proportional all'overlap tra i due orbitali

EFFETTO di SCAMBIO,

FORZA di SCAMBIO.

2 e^- , 2 particelle di spin $\frac{1}{2}$

$$\Psi(1,2) = \underbrace{\psi(1,2)}_{\text{spatial}} \underbrace{\chi(1,2)}_{\text{spin}}$$

Se $\chi(1,2)$ è
simmetrica
antisimmetrica

$\Rightarrow$

$\psi(1,2)$ deve essere
antisimmetrica
simmetrica

$\chi(1,2)$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{tripletto} \rightarrow \text{simmetrico} \\ \text{singoletto} \rightarrow \text{antisimmetrico} \end{array} \right.$

$$e_1^- \rightarrow \psi_{1s} |1\rangle$$

$$e_2^- \rightarrow \psi_{1s} |1\rangle$$

$$\psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \pm \psi_{1s}(2) \psi_{1s}(1) = 2 \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2)$$

$$\chi(1,2) = (|11\rangle - |1\bar{1}\rangle)$$

DETERMINANTS of SLATER

Se ho N, e^- e di volerli mettere in N spin-orbitals

Gli spin-orbitals

esempio

$$U_j = \psi_j \chi_j$$

$$\psi_{1s} |1\rangle$$

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} U_1(1) & U_2(1) & & U_N(1) \\ U_1(2) & U_2(2) & & U_N(2) \\ U_1(3) & & & \\ \vdots & & & \\ U_N(N) \end{vmatrix}$$

Per He:

$$U_1 = \psi_{1s} | \uparrow \rangle = \psi_{1s} \alpha$$

$$U_2 = \psi_{1s} | \downarrow \rangle = -\psi_{1s} \beta$$

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(1)\beta(1) \\ \psi_{1s}(2)\alpha(2) & \psi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1s}(1)\alpha(1) \cdot \psi_{1s}(2)\beta(2) - \psi_{1s}(1)\beta(1) \psi_{1s}(2)\alpha(2) \right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \left(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right)$$

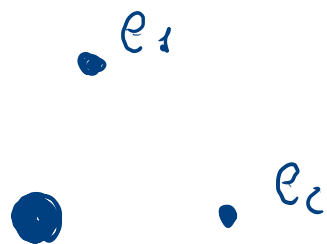
$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \left(| \uparrow \downarrow \rangle - | \downarrow \uparrow \rangle \right)$$

PRINCIPIO di ESCLUSIONE
di PAULI

stato di un sistema $\rightarrow$ configurazione elettronica
stato elettronico

Descriviamo lo stato con una f. onda

ATOMO di ELI@



$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

UNITÀ ATOMICHE

$$m_e = 1$$

$$\text{carica } e = 1$$

$$\text{Momento } \hbar = 1$$

$$\text{Raggio di Bohr} = 1$$

$$\text{Permittività } 4\pi\epsilon_0 = 1$$

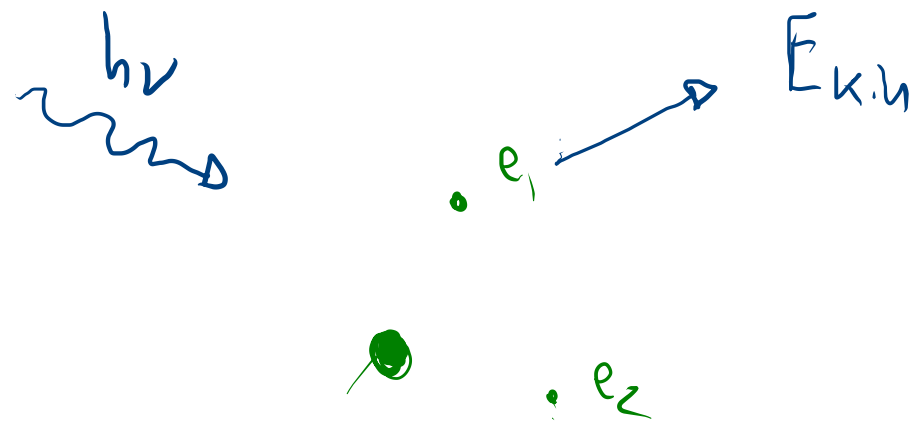
$$H = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

Gli autovetori dell'atomo H

$$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \stackrel{\text{U.E.}}{=} -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2} \text{ Hartree}$$

$$1H = 1E_H = 27.211 \text{ eV} \\ = 2 \cdot R_y$$

Sperimentalmente l'energia di stato fondamentale di He è $E_{\text{exp}} = -2.9033 E_H$



$$E_{\text{binding}} + E_{\text{kin}} = h\nu$$

Energia di prima ionizzazione, $I_1 = 0.9033$

$$\Rightarrow E_{\text{binding}} = -0.9033$$

In He^+ l'elettrone ha energia $E = E_{\text{exp}} + I_1$
 $= -2 E_H$

APPROSSIMAZIONE 0 : ignoro il termine di interazione $\frac{1}{r_{12}}$

→ le soluzioni di H

$$\psi(1, 2) = \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2)$$

L'energia di stato fondamentale sarà: $-2 \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} E_H = -4 E_H$

z^2

APPROSSIMAZIONE 1 : tratto $\frac{1}{r_{12}}$ come perturbazione di $H = H_1^0 + H_2^0$ (H^0 è Hamiltoniano di idrogeno)

Considero $\psi(1,2) = \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2)$

e calcolo $\langle H' \rangle = \langle \frac{1}{r_{12}} \rangle$

⇒ Energia di stato fondamentale

$$E_{\text{app}} = -4 E_H + \langle \psi(1,2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi(1,2) \rangle$$

$$\frac{5}{8} E = \frac{10}{8}$$

$$E_{\text{app}} = -4 + \frac{10}{8} = -2.75 E_H$$

Analendo ad ordini di approssimazione superiori ;

$$E_{\text{eff}} = -4E_H + \frac{5}{8}E - 0.15766 + \frac{0.0087}{7} + \dots$$

Si ottiene

$$E_{\text{eff perturb.}} = -2.9037 E_H$$

