

Il terzo termine è l'interazione spin-orbita, che dal punto di vista classico si può capire ricordando che un elettrone che si muove in un campo elettrico sente un campo magnetico $\vec{B} = \frac{-\vec{v} \wedge \vec{E}}{c}$. Siccome il momento magnetico dell'elettrone è $\vec{\mu}_e = \frac{-e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}$, il contributo all'hamiltoniana sarà:

$$-\vec{B} \cdot \vec{\mu}_e = \frac{\hbar}{2m^2c^2} (\vec{\nabla} V_e \wedge \vec{p}_e) \cdot \vec{\sigma} \quad (3.5a)$$

dove $\vec{\sigma}$ è un vettore che ha per componenti le matrici di Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.5b)$$

Si osservi che le correzioni semiclassiche (3.4) e (3.5) sono leggermente diverse dai corrispondenti termini quantistici (3.2g). I contributi principali dell'equazione di Dirac alle componenti spinoriali producono un ulteriore fattore 3/4 nel termine di Darwin (3.4) e un fattore 1/2 nell'interazione spin-orbita (3.5), giustificando quindi l'espressione (3.2g).

Nel caso in cui si tenga esplicitamente conto dell'interazione spin-orbita l'equazione (3.1) produce un'autofunzione a due componenti $\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$, l'hamiltoniana è un operatore matriciale di ordine due, e l'equazione (3.1) diventa un sistema di equazioni accoppiate: le equazioni di Pauli. Un modo semplice di trattare i contributi relativistici è di trascurarli in prima istanza, e poi introdurli come effetti perturbativi agli ordini opportuni.

3.3 Approssimazione di Born-Oppenheimer

L'equazione di Schrödinger (3.1), ossia:

$$H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \Psi_{nv}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = E \Psi_{nv}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad (3.6)$$

con l'hamiltoniana (3.2) precedentemente descritta, può essere semplificata a forma separabile usando il metodo adiabatico, che consiste nel decomporre la funzione in un prodotto di funzioni più semplici

$$\Psi_{nv}(\vec{r}, \vec{R}) = F_{n,v}(\vec{R}) \psi_n(\vec{R}, \vec{r}), \quad (3.7)$$

dove \vec{R} indica tutte le coordinate nucleari e \vec{r} tutte quelle elettroniche, e nel separare le equazioni in F e ψ .

Sostituiamo la (3.7) nella (3.6) e consideriamo i contributi dei vari termini. Il termine (3.2b) dà

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \Psi_{nv} = -\frac{\hbar^2}{2m} [F_{n,v}(R) \nabla_r^2 \psi_n(R, r)], \quad (3.8)$$

e il termine (3.2c)

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \Psi_{nv} = -\frac{\hbar^2}{2M} [\psi_n(R, r) \nabla_R^2 F_{n,v}(R) + 2 \nabla_R F_{n,v}(R) \nabla_R \psi_n(R, r) + F_{n,v}(R) \nabla_R^2 \psi_n(R, r)]; \quad (3.9)$$

ovvii contribuiti danno gli altri termini. Nella (3.9) si verifica che gli ultimi due termini danno un contributo molto più piccolo del primo (la dipendenza da R è in massima parte inclusa nella $F(R)$). Pertanto essi vengono trascurati come suggerito da Born e Oppenheimer. L'equazione (3.6) diventa allora

$$-\frac{\hbar^2}{2m} F_{n,v}(R) \nabla_r^2 \psi_n(R, r) + (V_{ee} + V_{eN} + C_e^{\text{Rel}}) F_{n,v}(R) \psi_n(R, r) - \frac{\hbar^2}{2M} \psi_n(R, r) \nabla_R^2 F_{n,v}(R) + V_{NN} F_{n,v}(R) \psi_n(R, r) = E F_{n,v}(R) \psi_n(R, r). \quad (3.10)$$

Dividendo per $F_{n,v}(R) \psi_n(R, r)$ si vede che l'equazione è separabile:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\nabla_r^2 \psi_n(R, r)}{\psi_n(R, r)} + V_{ee} + V_{eN} + C_e^{\text{Rel}} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\nabla_R^2 F_{n,v}(R)}{F_{n,v}(R)} + V_{NN} = E. \quad (3.11)$$

I primi quattro termini dell'equazione (3.11) devono essere uguali ad una costante indipendente da r , perché, sommati agli altri termini che dipendono solo da R , devono essere uguali ad una costante. Perciò:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\nabla_r^2 \psi_n(R, r)}{\psi_n(R, r)} + V_{ee} + V_{eN} + C_e^{\text{Rel}} = E_n(\vec{R}), \quad (3.12)$$

da cui, in virtù della (3.11),

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\nabla_R^2 F_{n,v}(R)}{F_{n,v}(R)} + V_{NN} + E_n(R) = E. \quad (3.13)$$

Abbiamo quindi ottenuto due equazioni agli autovalori accoppiate, la (3.12) e la (3.13). Per gli stati elettronici l'equazione in forma esplicita è:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \{\nabla_i^2 \psi_n(R_1 \dots R_I \dots, r_1 \dots r_i \dots)\} + \\ & + \sum_I \left[\frac{-Z_R e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + C_e^{\text{Rel}}(r_i) \right] \psi_n(R_1 \dots R_I \dots, r_1 \dots r_i \dots) = \\ & = E_n(R_1 \dots R_I \dots) \psi_n(R_1 \dots R_I \dots, r_1 \dots r_i \dots). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Per gli stati vibrazionali abbiamo l'equazione esplicita

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2 F_{n,v}(R_1 \dots R_I \dots) + \\
 & + \left[\sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + E_n(R_1 \dots R_I \dots) \right] F_{n,v}(R_1 \dots R_I \dots) = \\
 & = E F_{n,v}(R_1 \dots R_I \dots).
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

L'equazione (3.14) determina gli autostati degli elettroni in funzione della posizione dei nuclei. Le equazioni (3.15), per ogni autostato elettronico n , determinano gli autostati dei moti dei nuclei (vibrazioni).

Si noti che l'energia degli elettroni $E_n(\vec{R})$ compare come contributo al potenziale per il moto dei nuclei; aggiunta alla repulsione internucleare essa costituisce infatti il potenziale della (3.15).

Lo stato fondamentale del cristallo sarà quello a più bassa energia, per cui il potenziale

$$V_n(\vec{R}) = E_n(R) + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \tag{3.16}$$

è costituito da curve che hanno un minimo in corrispondenza alle posizioni di equilibrio dei nuclei.

3.4 Elettroni indipendenti

L'equazione di Schrödinger a molti corpi (3.14) non è evidentemente risolubile in modo esatto, e il problema è quello di trovare un'approssimazione ragionevole con significato fisico. Tale approssimazione consiste nel supporre che la funzione degli elettroni sia separabile nel prodotto antisimmetrizzato dalle funzioni di un solo elettrone, il che può essere espresso scrivendo la funzione in forma di determinante di Slater:

$$\psi(r_1 r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \psi_2(r_1) \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1) \psi_N(r_2) & \dots & \psi_N(r_n) \end{vmatrix}, \tag{3.17}$$

da cui si osserva subito che gli elettroni devono ubbidire al principio di esclusione di Pauli altrimenti la funzione si annullerebbe (qui per semplicità pensiamo di includere lo spin nella coordinata generica r_i).

Questa semplificazione è detta "degli elettroni indipendenti" perché essa sarebbe rigorosamente giustificata se non esistesse il termine di interazione interelettronica nell'equazione (3.14). In realtà tale termine è importante per molti scopi