

Chimica Fisica II

P. Decleva

April 29, 2014

Contents

1	Breve tour sulla struttura della materia	4
2	Nota Storica	9
2.1	La situazione pre Meccanica Quantistica	9
2.2	Brevissima cronologia dello sviluppo della Meccanica quantistica	10
2.3	La radiazione del Corpo Nero	12
2.4	Effetto Fotoelettrico	16
2.5	Spettri atomici e il problema della stabilita' dell'atomo.	18
2.5.1	Spettri Atomici	18
2.5.2	Struttura dell'atomo	19
2.6	L'atomo di Bohr	21
2.7	Aspetti ondulatori della materia. Formula di de Broglie.	23
2.8	Il principio di indeterminazione	24
2.9	Prime conclusioni	25
3	Comportamento quantistico	27
3.1	Esperimento delle due fenditure	27
3.2	Fotoni polarizzati	35
4	Meccanica Quantistica	44
4.1	Aspetti di base	44
4.2	I postulati della Meccanica Quantistica	57
4.3	Aspetti elementari dell'evoluzione temporale	66
5	La descrizione dei sistemi quantistici	71
5.1	Gli stati di una particella classica	71
5.1.1	Caso unidimensionale	71
5.1.2	Caso tridimensionale	75
5.2	Proprieta' generali delle soluzioni	77
5.3	separazione delle variabili	91
5.4	Particella nella scatola	93
5.5	Parita'	97
5.6	Scatola tridimensionale	99
6	Soluzioni approssimate dell'equazione ad autovalori	102
6.1	Proprieta' variazionali	103
6.2	Struttura a multipletti	104

7	Oscillatore armonico	107
7.1	Autofunzioni dell'oscillatore armonico	117
7.2	L'oscillatore armonico multidimensionale	119
8	Momento angolare	121
8.1	Coordinate polari	131
8.1.1	Armoniche sferiche	133
8.1.2	armoniche sferiche reali	134
8.1.3	Sviluppo in onde parziali	138
9	Spin	139
9.1	Descrizione dello spin	140
9.2	Momento angolare in campo magnetico statico	142
9.3	Esperimento di Stern e Gerlach	145
10	Sistemi a simmetria sferica	148
10.1	Atomo idrogenoide	153
10.1.1	Separazione del moto del baricentro	157
10.1.2	Struttura fine e iperfine	158
10.1.3	Oscillatore armonico isotropo tridimensionale	163
11	Sistemi a molte particelle	165
11.1	Costruzione degli stati per un sistema di particelle	166
11.2	Particelle Identiche	167
11.3	Accoppiamento di momenti angolari	173
11.3.1	La regola di composizione per L	177
11.4	Modello a particelle indipendenti	179
12	Struttura Atomica	184
12.1	Struttura atomica e Tavola Periodica	188
12.2	Effetti dell'interazione bielettronica	196
12.2.1	Violazioni dell'aufbau	196
12.2.2	Struttura di multipletto	202
13	Struttura Molecolare	218
13.1	Approssimazione di Born-Oppenheimer	218
13.2	Superfici di energia potenziale	222
13.3	Livelli vibrorotazionali per la molecola biatomica	236
13.3.1	Il rotatore rigido	238

13.3.2	L'oscillatore armonico	240
13.4	Struttura elettronica molecolare	245
13.4.1	Approccio LCAO	247
13.4.2	Il problema secolare 2×2	250
13.4.3	La molecola H_2^+	252
13.4.4	Molecole polielettroniche	258

1 Breve tour sulla struttura della materia

La materia e' fatta di atomi. Questa affermazione, che oggi diamo per scontata (gli atomi si possono quasi "vedere"), ancora agli inizi del 1900 non era universalmente accettata, nonostante l'accumulo dell'evidenza schiacciante, in primis dalle leggi ponderali della chimica. Nel corso di Chimica Generale abbiamo imparato il grande potere di spiegazione dell'ipotesi atomica: gli atomi si legano a formare le molecole con ben determinate strutture e proprieta' (il modello a palle e bastoncini), ma si riarrangiano con facilita' nel corso delle reazioni chimiche. Così' anche le proprieta' macroscopiche dei corpi, i differenti tipi di solidi, gli stati di aggregazione, solidi, liquidi e gas, e le relative trasformazioni di fase, si spiegano con la disposizione degli atomi o molecole costituenti, e l'aumentare del moto delle particelle all'aumentare della temperatura. Molte di queste cose sono state studiate qualitativamente. L'obbiettivo della Chimica Fisica e' duplice:

- andare piu' a fondo
- spiegare le proprieta' osservate quantitativamente

Osserviamo che la chimica emerge dalle nebbie dell'alchimia per costituirsi come scienza quando comincia a pesare, cioe' a misurare. Lavoisier determina la costanza, o come diciamo oggi, la conservazione della massa, nelle reazioni chimiche. Poco piu' avanti, con la legge delle proporzioni definite, nasce l'ipotesi atomica: nelle reazioni chimiche gli atomi si conservano. Assieme alla conservazione della carica elettrica, queste conservazioni sono alla base di tutta la stechiometria: bilanciamento delle reazioni, pesi atomici e molecolari, relazioni ponderali.

Diamo allora una prima occhiata all'atomo (anticipando alcune cose che sono qualitativamente note). Come sappiamo l'atomo e' costituito da una particella pesante, detta nucleo, e da particelle molto piu' leggere, gli elettroni, che gli girano intorno. Se assumiamo come unita' di misura il valore assoluto della carica dell'elettrone, e , il nucleo ha carica positiva, $+Ze$, (Z intero, detto numero atomico) e l'elettrone carica negativa, $-e$. La dimensione dell'atomo e' dell'ordine dell'Å (10^{-10} m), mentre quella del nucleo e' dell'ordine di alcuni fm (fermi, 10^{-15} m), quindi $10^{-4} - 10^{-5}$ volte piu' piccolo (figura 1). La materia e' quasi tutta vuota! L'atomo quindi e' un oggetto composto, l'energia necessaria per strappare un elettrone dall'atomo e' detta potenziale di ionizzazione, ed e' dell'ordine di 10 eV (vedremo piu' avanti

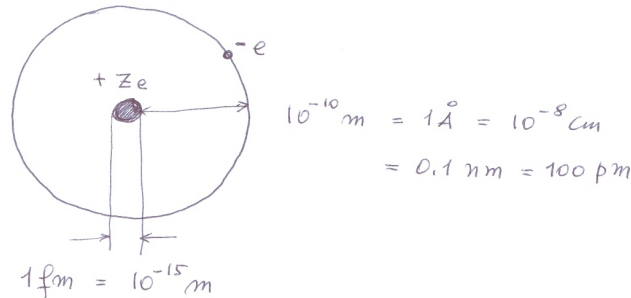


Figure 1: struttura dell'atomo

le unita' di misura). Anche il nucleo e' un oggetto composto: e' costituito da Z protoni, di carica $+1$ (in unita' di e), e da N neutroni, molto simili al protone, ma privi di carica. Si definisce numero di massa $A = Z + N$ la somma di protoni e neutroni, e' un numero intero, molto vicino alla massa del nucleo misurata in unita' della massa del protone. Quindi anche nel nucleo i nucleoni (cioe' protoni e neutroni) possono trovarsi in stati diversi, e in particolare il nucleo, come l'atomo, ha livelli energetici discreti e distinti, il piu' basso e' lo stato fondamentale, poi il primo stato eccitato, e cosi' via, e un'energia di legame, che si possono rivelare ad esempio facendo della spettroscopia con fotoni molto energetici (raggi γ). La scala delle energie e' pero' molto piu' grande, di circa un fattore 10^5 , cioe' dell'ordine dei MeV (10^6 eV). Il risultato fondamentale e' che alle energie in gioco nei processi chimici il nucleo si trova sempre nello stato fondamentale, non viene mai eccitato, e si comporta quindi come una particella elementare, al pari dell'elettrone.

Per quel che ne sappiamo l'elettrone e' una particella elementare, cioe' priva di struttura interna, che si puo' descrivere come un punto materiale, ed e' completamente caratterizzato dalla sua massa, dalla carica, e dallo "spin", che e' un momento angolare caratteristico di ogni particella, una proprieta' che non ha analogo classico (di cui parleremo diffusamente piu' avanti). Analogamente possiamo caratterizzare completamente il nucleo con la sua massa, carica e spin (essendo un oggetto composto, la sua distribuzione di carica interna puo' dar luogo ad ulteriori momenti multipolari elettromag-

netici, di cui il piu' importante e' quello di quadrupolo elettrico, Q_N , che danno origine a piccole energie di interazione con campi e.m. esterni inhomogenei, e sono rilevabili spettroscopicamente, ma hanno influenza trascurabile sulla struttura atomica e molecolare). Avremo quindi

	massa	carica	spin	altro
elettrone	m_e	$-e$	s	—
nucleo	M_N	Ze	I	$Q_N, \dots$

(lo spin dell'elettrone ha valore fisso $s = \frac{1}{2}$, in opportune unita', quello dei nuclei si indica con I e varia da nucleo a nucleo ($I = 0, 1/2, 1, \dots$))

La forza che tiene insieme l'atomo, e in generale responsabile di tutta la struttura della materia, e' l'interazione elettromagnetica tra particelle cariche. L'interazione elettromagnetica tra cariche in moto e' complicata, ma la parte di gran lunga dominante a livello atomico e molecolare e' la semplice interazione Coulombiana statica, che descrive la forza tra particelle ferme. Ha la forma semplicissima

$$F_C = k \frac{q_1 q_2}{R^2}$$

dove q_1 e q_2 sono le cariche delle due particelle, e R e' la loro distanza. k e' una costante che dipende dal sistema di unita' di misura adoperato. Di fatto gli effetti elettromagnetici trascurati (e in genere tutti gli effetti relativistici) costituiscono solo una piccola correzione, che per quanto interessante e importante ha un'influenza assai limitata sulla struttura della materia. Ricordiamo che alla forza corrisponde il potenziale coulombiano

$$V_C = k \frac{q_1 q_2}{R}$$

In realta' sappiamo che oltre all'interazione elettromagnetica ci sono altre forze di carattere fondamentale. E' ben nota l'interazione gravitazionale, che e' quella dominante su larga scala, che ha la stessa forma dell'interazione coulombiana, solo che e' sempre attrattiva, e al posto delle cariche compaiono le masse delle particelle.

$$F_G = G \frac{m_1 m_2}{R^2}$$

G e' la costante di gravitazione universale. Di fatto la forza gravitazionale e' assolutamente trascurabile a paragone di quella elettromagnetica. Consideriamo il rapporto tra le forze coulombiana, F_C e gravitazionale F_G tra un

elettrone e un protone a distanza R . E'

$$\frac{F_G}{F_C} = \frac{Gm_1m_2/R^2}{kq_1q_2/R^2} = \frac{Gm_1m_2}{kq_1q_2} \simeq 10^{-39}$$

adoperando i valori per le costanti fondamentali (vedi Tabella). Ci sono ancora le cosiddette forze nucleari, note come forza (o interazione) forte e forza debole. E' chiaro che ci deve essere una forza piu' forte dell'interazione e.m. che tiene assieme il nucleo, altrimenti i protoni, carichi positivamente, si allontanerebbero immediatamente. Di fatto si puo' mettere in scala l'intensita' di queste forze come segue:

1	:	10^{-2}	:	10^{-12}	:	10^{-40}
forte		e.m.		debole		grav.

Quindi la forza forte e' ~ 100 volte piu' intensa della forza e.m., che e' circa 10^{10} volte piu' intensa della forza debole. La forza debole e' responsabile di alcuni processi nucleari, come il decadimento β del neutrone, e in genere i decadimenti β dei nuclei radioattivi. Le forze nucleari hanno pero' un raggio d'azione molto corto, dell'ordine di alcuni fermi, cioe' di un paio di diametri nucleari, e decrescono esponenzialmente, cosicche' sono completamente trascurabili sulle distanze tipiche dell'atomo.

Abbiamo cosi' il quadro teorico fondamentale:

Tutta la struttura della materia puo' essere completamente descritta come un insieme di nuclei ed elettroni, che interagiscono tra loro attraverso l'interazione coulombiana.

Questo e' il livello fondamentale di descrizione. Da una parte significa che, come abbiamo detto, non dobbiamo occuparci di strutture a livello piu' basso, dall'altra che ogni aspetto della struttura atomica, molecolare e macroscopica e' riconducibile a questo. Osserviamo in particolare che nella descrizione delle molecole e delle loro interazioni facciamo ricorso a molti tipi di forze: le forze covalenti relative ai legami chimici, forze intermolecolari come ad es. le forze di van der Waals, o le interazioni dipolari, o i legami idrogeno. Tutte queste non sono forze nuove, ma semplicemente risultanti dell'interazione coulombiana delle particelle costituenti. E cosi' pure tutte

le forze macroscopiche (eccetto la gravitazione), le forze muscolari, quelle prodotte da macchine, etc.

Come e' noto, su scala atomica (e subatomica) la Meccanica Classica (MC) cade in difetto, e la teoria che descrive in tutti i dettagli il comportamento di atomi e di molecole e' la Meccanica Quantistica (MQ). Di fatto la MC e' un'approssimazione di MQ, che diventa accurata su scala macroscopica. La MQ e' caratterizzata da una costante fondamentale, la costante di Planck h . Di fatto nella teoria e' spesso piu' comodo usare la costante

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

che si legge "h tagliato", detta anche costante di Planck ridotta, il cui valore e' approssimativamente

$$\hbar \simeq 1 \times 10^{-34} \text{ Joule secondo}$$

La MQ si riduce alla MC quando il valore di $\hbar$ diventa trascurabile rispetto alla scala del problema, formalmente possiamo scrivere $MQ \rightarrow MC$ per $\hbar \rightarrow 0$

Non e' semplice esprimere praticamente questa condizione. Una condizione equivalente e' la seguente. Ad ogni particella si puo' associare una lunghezza d'onda caratteristica λ , detta lunghezza d'onda di de Broglie (ne parleremo piu' diffusamente piu' avanti), associata al momento lineare $p = mv$ della particella, definita come

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Si puo' dire che la MC va benissimo quando la lunghezza d'onda associata alla particella e' piccolissima rispetto alle dimensioni spaziali del problema, o piu' esattamente alle lunghezze su cui il potenziale in cui si muove varia significativamente. La ragione si puo' intuire dalla stretta somiglianza con quanto accade nell'ottica (le equazioni sono formalmente molto simili). Quando la lunghezza d'onda della luce (radiazione) e' molto piu' piccola delle dimensioni fisiche del problema, la luce si comporta come un fascio di particelle che si propagano di moto rettilineo, rimbalzano su una superficie seguendo le leggi dell'urto, lasciano un'ombra netta se intercettate da un corpo opaco etc., esattamente come si muovono le particelle classiche. Se pero' incontrano ostacoli di dimensioni comparabili alla lunghezza d'onda, si verificano

i classici comportamenti ondulatori, generando figure di diffrazione e interferenza. Questo, come vedremo, e' il tipico comportamento delle particelle quantistiche.

Dall'espressione per l'energia cinetica $E = 1/2 mv^2 = p^2/2m$ si scrive anche $p = \sqrt{2mE}$, e per la lunghezza d'onda associata $\lambda = h/\sqrt{2mE}$. Per energie tipiche, attorno all'eV, la λ associata a un elettrone e' dell'ordine di alcuni Å, e quindi comparabile alle dimensioni atomiche. All'interno della materia, l'elettrone e' sempre una particella quantistica. Cio non toglie che su scala piu' grande, ad esempio un fascio di elettroni in un tubo catodico, oppure nell'anello di un sincrotrone, si comportino come oggetti perfettamente classici. Viceversa, alla stessa energia, la λ di un nucleo, di massa circa 10^4 volte quella dell'elettrone, e' piu' piccola di un fattore 100, e quindi in molte condizioni il suo comportamento si avvicina a una particella classica. Così' ad esempio il moto delle molecole di H_2O in un bicchiere si descrive bene con la MC, anche se la loro struttura e le loro interazioni si possono derivare solo dalla MQ.

2 Nota Storica

Queste noterelle hanno un valore puramente informativo, e sono state assemblate alla buona. Si consiglia di non spenderci molto tempo.

2.1 La situazione pre Meccanica Quantistica

- Ipotesi atomica. Sorge naturalmente dalle leggi ponderali della chimica: conservazione della massa nelle reazioni chimiche (Lavoisier, 17xx?), legge delle proporzioni definite (Proust, 1799), legge delle proporzioni multiple (Dalton, 1808), legge sui rapporti semplici in volumi di gas (Gay-Lussac(1808), ipotesi di Avogadro (1811), leggi di Faraday sull'elettrolisi (1833)). Un nuovo apporto viene dalla teoria cinetica dei gas (D. Bernoulli 1738, Maxwell e Boltzmann 1850-1900). Prima stima quantitativa del numero di Avogadro N_A (Loschmidt, 1865). Ancora all'inizio del 1900 un certo numero di scienziati rifiuta l'ipotesi atomica (Mach, Ostwald). Studi sul moto browniano (Einstein, Smoluchowski, 1905) confermano l'ipotesi atomica, e permettono una determinazione precisa di N_A (Perrin, 1908)

- Scariche nei gas rarefatti, raggi catodici, raggi canale, raggi X (W.Roentgen, 1895), radioattività naturale (Bequerel, M. Curie). Scoperta dell'elettrone (J.J.Thompson, 1897) e determinazione del rapporto e/m per l'elettrone e successivamente gli ioni. Sviluppo dello spettrografo di massa (Aston)
- Carica dell'elettrone (Millikan, 1906).
- Effetto fotoelettrico (Hertz, 1887, Hallwachs, Lenard, 1902, ne misura le leggi)
- Spettri atomici, formula di Balmer (1885) per l'atomo di idrogeno, costante di Rydberg, effetto Zeeman (1886), principio di combinazione di Ritz (1905).

All'inizio del 1900 Lord Kelvin puo' affermare che la fisica ha raggiunto un grado di sviluppo perfettamente armonioso ed essenzialmente completo. Due sole piccole nubi nere appaiono all'orizzonte, il risultato negativo dell'esperimento di Michelson e Morley sul "vento d'etere" che porterà alla teoria della relatività (A. Einstein, 1905) e il fallimento della teoria classica nella spiegazione dello "spettro del corpo nero", che aprirà la via alla teoria quantistica (M. Planck, 1900)

2.2 Brevissima cronologia dello sviluppo della Meccanica quantistica

- 1900. Planck deriva la formula per la distribuzione spettrale del corpo nero, in completo accordo con l'esperimento, postulando una discontinuità negli scambi di energia tra radiazione e materia, che avvengano in quanti indivisibili, legati alla frequenza della radiazione da una nuova costante universale, la "costante di Planck" h : $\Delta E = h\nu$.
- 1905. Einstein spiega l'effetto fotoelettrico, postulando una natura corpuscolare della radiazione come fascio di particelle (fotoni), ciascuna dotata di energia $E = h\nu$.
- 1907. Einstein spiega l'andamento del calore specifico dei solidi a basse temperature, descrivendo il solido come un insieme di oscillatori armonici quantizzati.

- 1911. Rutherford, da esperimenti di diffusione di particelle α (da lui già' identificate come atomi di elio ionizzati) da parte di atomi, propone il "modello planetario" dell'atomo. Max von Laue formula la teoria della diffrazione di raggi X da cristalli, che permette di misurarne la lunghezza d'onda
- 1913. N. Bohr propone la prima teoria quantistica della struttura dell'atomo, attraverso la quantizzazione del momento angolare dell'elettrone. Spiega quantitativamente la stabilità e lo spettro dell'atomo di Idrogeno, interpreta il principio di combinazione di Ritz, la formula di Balmer e la costante di Rydberg.
- 1914. Franck e Hertz confermano sperimentalmente l'esistenza di stati di energia discreti negli atomi, da esperimenti di collisione con un fascio di elettroni. Moseley studia l'emissione di raggi X da tutti gli atomi conosciuti, e scopre che le linee discrete K mostrano frequenze date da $\nu = \nu_0(n - a)^2$, con ν_0 e a costanti. Identifica n con la carica del nucleo e chiarisce immediatamente l'ordine della tavola periodica e gli elementi mancanti.
- 1916. Millikan misura accuratamente l'effetto fotoelettrico e conferma il valore della costante di Planck
- 1921. Stern e Gerlach osservano direttamente la quantizzazione del momento magnetico in fasci di atomi a guscio aperto (Li, Ag)
- 1922. Compton osserva che la variazione di lunghezza d'onda di raggi X diffusi dalla materia segue le leggi dell'urto tra le particelle coinvolte, elettrone e fotone, confermando la natura corpuscolare della radiazione.
- 1924 de Broglie propone che il dualismo onda particella sia una caratteristica universale della materia, e lo estende alle particelle materiali con la formula $\lambda = h/p$. Thompson e Davisson e Germer osservano figure di diffrazione di elettroni da cristalli, con la lunghezza d'onda in accordo con la formula di de Broglie.
- 1925. Ulenbeck e Goudsmit ipotizzano l'esistenza dello spin dell'elettrone (momento angolare di valore $1/2$) per spiegare i doppietti negli spettri degli atomi dei metalli alcalini. Dall'esame degli spettri atomici (mancanza di termini previsti) Pauli formula il "Principio di Esclusione"

- 1925-1926. Nasce la Meccanica Quantistica: "meccanica delle matrici" di Heisenberg, "meccanica ondulatoria" di Schrödinger. Equazione di Schrödinger. Statistica di Fermi-Dirac.
- 1927-1928. Schrödinger dimostra l'equivalenza delle diverse formulazioni e Dirac ne fornisce l'impostazione generale, la MQ. Ancora Dirac scopre la corretta equazione relativistica dell'elettrone (Equazione di Dirac, interpreta in modo naturale lo spin dell'elettrone e il fattore g , e la struttura fine dello spettro di H). Ancora quantizzazione del campo elettromagnetico, e spiegazione del fenomeno dell'emissione spontanea.
- 1929 Dirac scrive: "The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble."
- 1948-50. (Feynmann, Schwinger, Tomonaga) Nasce l'Elettrodinamica Quantistica, formulazione relativistica completa dell'interazione elettromagnetica. Tutti i dettagli fini degli spettri sono spiegati quantitativamente (Lamb shift, fattore g dell'elettrone). E' a disposizione una teoria completa delle particelle interagenti col campo e.m. e quindi della struttura atomica e molecolare in tutti i suoi dettagli.
- Si sviluppa la Teoria Quantistica dei Campi (QFT, formulazione relativistica completa della MQ), e lo studio delle interazioni deboli (unificazione con l'interazione e.m., Glashow, Salam, Weinberg) e dell'interazione forte (Cromodinamica Quantistica). Resiste agli sforzi l'unificazione di MQ e Relativita' generale (Teoria quantistica della gravitazione). Il resto e' storia di oggi: Supersimmetria, teoria delle Stringhe, fin qui senza risultati convincenti.

2.3 La radiazione del Corpo Nero

La superficie di un corpo materiale mantenuto ad una certa temperatura T emette luce di tutte le lunghezze d'onda. La quantita' che si osserva e'

$$I(\lambda) = \frac{\partial^3 E}{\partial t \partial A \partial \lambda}$$

cioe' la quantita' di energia emessa per unita' di tempo, di area e di lunghezza d'onda. $I(\lambda) \rightarrow 0$ per $\lambda \rightarrow 0$ e $\lambda \rightarrow \infty$, e in generale $I(\lambda)$ ha un singolo massimo, a λ_{max} che dipende da T . La posizione di λ_{max} e $I_{tot} = \int I(\lambda)d\lambda$ sono, molto grossolanamente, uguali per ogni superficie materiale. Una superficie che assorba tutta la radiazione incidente e' chiamata "corpo nero". Si dimostra, in base a considerazioni termodinamiche molto generali (Kirchhoff 1859) che il rapporto tra potere emissivo e potere assorbente (frazione dell'energia incidente che viene assorbita) di un corpo dipende solo dalla sua temperatura e dalla lunghezza d'onda, e non dalla natura particolare del corpo.

E' quindi una funzione universale, che per il corpo nero (potere assorbente uguale a uno) coincide con il suo potere emissivo $I(\lambda)$. In pratica, un piccolo foro nella parete di una cavit  appare simile alla superficie di un corpo nero, in particolare se le pareti sono ruvide e annerite. Questo perche' ogni radiazione incidente dall'esterno sara' riflessa in modo diffuso all'interno, e questo molte volte, perdendo ad ogni riflessione una frazione considerevole di intensita', e solo una frazione piccolissima della radiazione incidente riuscir  a uscire di nuovo attraverso il foro (vedi figura 2). In altre parole, un fotone che entra nella cavit  ha una probabilita' piccolissima di uscire di nuovo attraverso il foro.

Misurando quindi la radiazione emessa da un piccolo foro in una cavit  refrattaria tenuta in un forno ad alta T , si osserva il grafico di $I(\lambda, T)$ come in figura 3. Il massimo λ_{max} dipende da T in maniera molto semplice (Legge di Wien, 1893)

$$\lambda_{max}T = C_0 \quad (C_0 \simeq 0.2898 \text{ cm K})$$

Alla fine dell'800 erano disponibili misure piuttosto precise di $I(\lambda, T)$. Il principale problema teorico era dedurre un'espressione per $I(\lambda, T)$ da principi primi (essendo una curva universale). Il fatto che il foro emetta radiazione non e' per se sorprendente: si sapeva che i costituenti della materia sono carichi, e le vibrazioni termiche dei costituenti delle pareti conducono naturalmente all'emissione di energia radiante nella cavit . Questa radiazione puo' anche essere assorbita dalle pareti e se esse sono mantenute a una temperatura costante si stabilira' un equilibrio termodinamico tra l'energia radiante nella cavit  e le pareti, cioe' l'energia emessa e assorbita nell'unita' di tempo e di area saranno uguali. Il problema e' percio' dedurre un'espressione per la densita' di energia radiante nella cavit  in funzione di λ e T . L'applicazione della meccanica statistica classica aveva pero' condotto a una legge in accordo

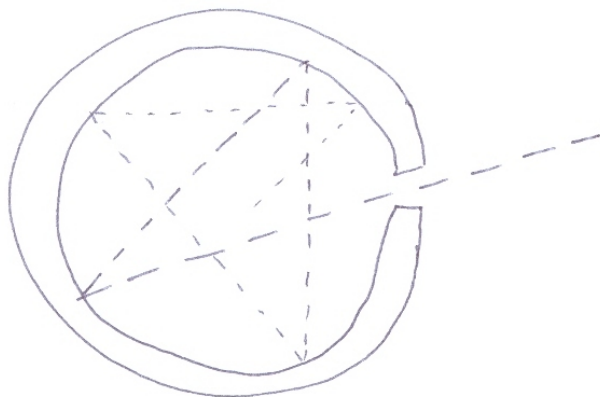


Figure 2: cavita' che realizza il corpo nero

con l'esperimento a λ molto grandi, (legge di Rayleigh-Jeans, tratteggiata in figura 3)

$$I(\lambda, T) = 8\pi kT/\lambda^4 = 8\pi kT\nu^2/c^3$$

ma che cresceva indefinitamente a λ piccole, cosicche' l'intensita' totale (l'integrale) diventa infinita, il che significa che la radiazione non possa mai essere in equilibrio termico con la materia ad ogni temperatura, un risultato manifestamente assurdo, noto come "catastrofe ultravioletta", per il divergere dell'energia emessa alle piccole λ . Il 14 dicembre 1900 Max Planck presento' una deduzione della legge del corpo nero in una riunione della societa' Tedesca di Fisica di Berlino, che segna la data di inizio della teoria quantistica [M. Planck, "Über das Gesetz der Energieverteilung in Normalspektrum, Annalen der Physik, 4 (1901) 553]. Nella sua deduzione dell'espressione teorica dell'intensita' della radiazione in funzione di λ e T , Plank introdusse un'ipotesi radicale: un oscillatore di frequenza propria ν puo' assorbire o cedere energia solo in "pacchetti" di valore $E = h\nu$, dove h e' una nuova costante fondamentale della natura. Con questo arrivo' alla legge:

$$I(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp hc/\lambda kT - 1}$$

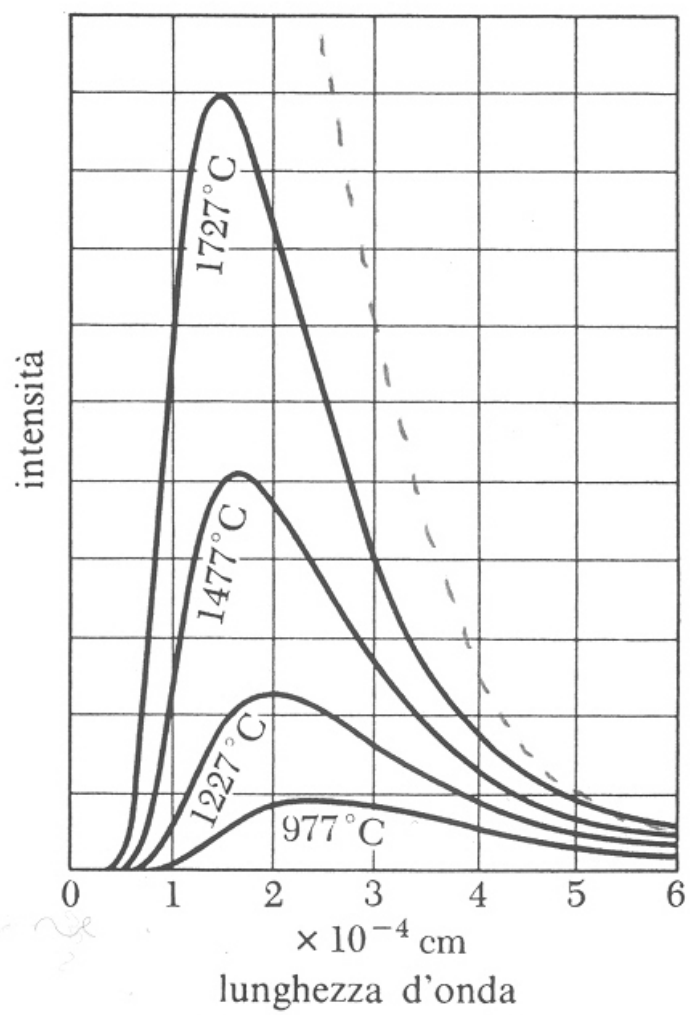


Figure 3: radiazione emessa dal corpo nero

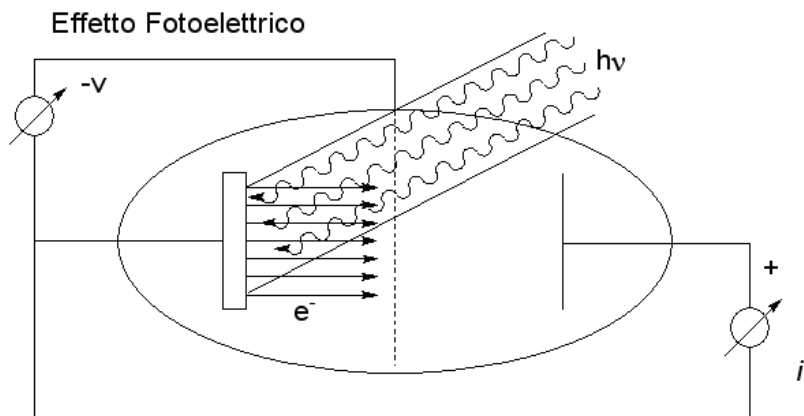


Figure 4: effetto fotoelettrico

o

$$I(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp h\nu/kT - 1}$$

espressa in frequenza (attenzione $\partial/\partial\nu = c/\nu^2 \partial/\partial\lambda$). Da un confronto con i dati sperimentali si puo' ricavare il valore di h , e anche di k (in particolare si trova $\lambda_{max}T = 0.2014hc/k$), e quindi anche, attraverso $R = kN_A$, il numero di Avogadro. Il valore di k che Planck ottenne in questo modo e' solo circa il 2.5 % minore di quello corrente.

2.4 Effetto Fotoelettrico

Superfici metalliche investite da radiazione di frequenza sufficientemente alta emettono elettroni (Hertz, 1887). Questo si puo' studiare con un dispositivo come schematizzato in figura 4. Una ampolla sotto vuoto trasparente alla radiazione (quarzo) contiene la superficie metallica (catodo), una placca che raccoglie gli elettroni emessi (anodo, a potenziale positivo), e una griglia intermedia, il cui potenziale (negativo) puo' essere variato rispetto al catodo. Quando la radiazione colpisce il catodo, si misura la corrente che passa attraverso l'anodo. Si puo' misurare l'energia cinetica massima degli elettroni aumentando il potenziale negativo delle griglia fino a inibire il passaggio di

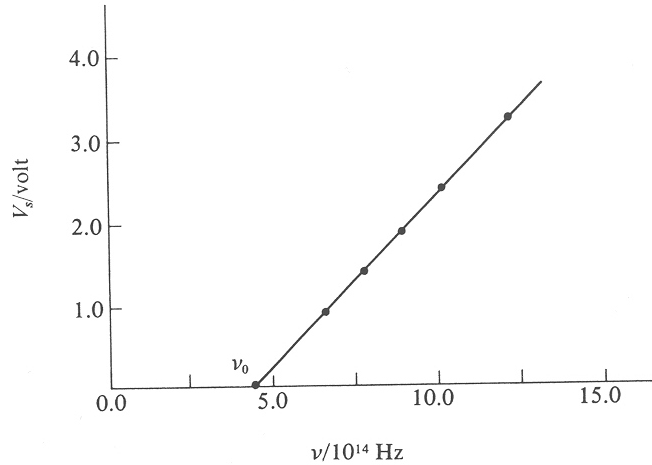


Figure 5: energia in funzione della frequenza

corrente. Questo avviene quando l'energia cinetica massima degli elettroni eguaglia l'energia elettrostatica necessaria a superare la griglia,

$$E_{max} = 1/2 m v_{max}^2 = e \Delta V$$

Sperimentalmente si trova che:

- Sotto a una certa frequenza di soglia ν_0 non si ha emissione, per quanto alta sia l'intensita' della luce.
- E_{max} e' indipendente dall'intensita' della luce, ma varia linearmente con la frequenza $E_{max} = cost(\nu - \nu_0)$.
- La corrente i (numero di elettroni emessi) e' proporzionale all'intensita' della luce.
- In particolare, anche con intensita' debolissime, l'emissione avviene istantaneamente.

La dipendenza dalla frequenza (figura 5) e' inspiegabile con la teoria ondulatoria ben consolidata della radiazione: gli elettroni sono messi in moto dal campo elettrico, tanto piu' quanto piu' alto e' il valore del campo, cioe'

l'intensità della radiazione, finché acquistano sufficiente energia da superare la barriera di potenziale che li tiene confinati dentro il metallo (lavoro di estrazione W). Per radiazioni sufficientemente intense, e tempi di irraggiamento sufficientemente lunghi, si dovrebbe avere sempre emissione, e anche l'energia massima dovrebbe dipendere dall'intensità e dal tempo di irraggiamento. Il fenomeno fu spiegato correttamente da Einstein riprendendo gli argomenti di Planck, ma portandoli più avanti fino a ipotizzare che la radiazione stessa consista di un fascio di corpuscoli (verranno detti più tardi "fotoni") ciascuno con energia legata alla frequenza dalla legge di Planck $E = h\nu$. Osserviamo il contrasto con tutti gli esperimenti ben noti di diffrazione e interferenza che dimostrano la natura ondulatoria della radiazione. Quando un fotone colpisce un elettrone, gli cede di colpo tutta la sua energia. Parte di questa viene spesa per il lavoro di estrazione, e il rimanente si manifesta come energia cinetica dell'elettrone

$$E_{max} = h\nu - W$$

Misure precise furono eseguite da Millikan nel 1916, che determinarono accuratamente per questa via il valore di h .

2.5 Spettri atomici e il problema della stabilità dell'atomo.

2.5.1 Spettri Atomici

Gli atomi eccitati (fiamma, scariche elettriche) emettono radiazioni di diversa frequenza, discrete, precisamente determinate, caratteristiche dell'atomo considerato e indipendenti dal modo di eccitazione: $\nu_1, \nu_2, \dots$. Vale il **Principio di Combinazione di Ritz**: Se si osservano due frequenze ν_1 e ν_2 , spesso si osservano esattamente anche le frequenze somma e differenza $\nu_1 + \nu_2$ e $\nu_1 - \nu_2$. Questo porta a costruire una sequenza di numeri, detti **Termini Spettrali**: $T_1, T_2, \dots$, in numero molto minore delle frequenze osservate, tali che tutte le frequenze possano esprimersi come differenze di due termini (figura 6):

sarà

$$\nu_{ij} = T_j - T_i$$

Questa regola è precisamente verificata, ma resta del tutto fenomenologica, e' una sistematizzazione dei dati sperimentali. I termini sono numeri senza un preciso significato. In particolare lo studio dell'atomo di idrogeno, che risulta il più semplice, permette di esprimere i termini con una forma

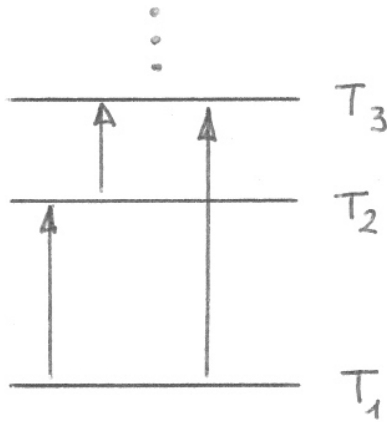


Figure 6: Termini spettrali e principio di Ritz

analitica molto semplice:

$$T_n = Ry/n^2$$

dove Ry è una costante, detta costante di Rydberg, che può venir misurata con grande precisione dagli spettri, e $n = 1, 2, \dots$ copre tutti i numeri interi. In realtà, fino al lavoro di Bohr, sono note solo le transizioni corrispondenti ai termini $T_2 - T_n$, che forniscono la serie di Balmer $\nu = Ry(1/2^2 - 1/n^2)$. Studi spettroscopici immediatamente successivi scoprono le serie corrispondenti alle transizioni dal livello fondamentale $n = 1$ (Serie di Lyman, nell'UV) e dai livelli più alti, $n = 2, 3, \dots$ (Serie di Paschen, Brackett, Pfund, nell'IR).

2.5.2 Struttura dell'atomo

Nel 1911, da esperimenti di diffusione di particelle $\alpha = He^{++}$ (nuclei di elio) sulla materia (sottili foglie d'oro) Rutherford propone il modello nucleare, o a "sistema planetario" dell'atomo. L'atomo è composto da un nucleo, carico positivamente e praticamente puntiforme, in cui è concentrata quasi tutta la massa dell'atomo, e da elettroni che gli ruotano attorno, molto più leggeri. Il nucleo ha carica $+Ze$, e ci sono Z elettroni di carica $-e$, così

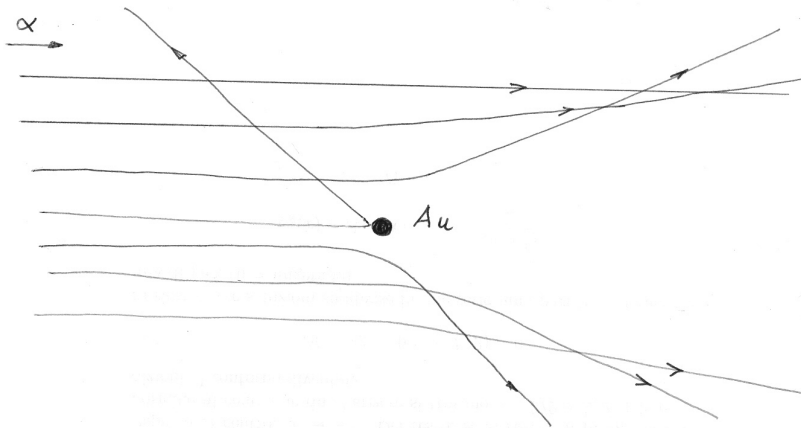


Figure 7: Diffusione di particelle α da nuclei di oro

l'atomo e' globalmente neutro. Questo e' dedotto dall'osservazione che un piccolo numero di particelle e' deflesso ad angoli molto grandi, fino a 180° : deve esistere un piccolissima "biglia" massiccia capace di far rimbalzare le particelle α , che sono molto piu' pesanti degli elettroni (figura 7). Rutherford esamina quantitativamente il fenomeno, ed e' in grado di calcolare il numero di particelle diffuse in funzione dell'angolo di deflessione, assumendo il moto classico di particelle soggette alla repulsione coulombiana tra He^{++} e il nucleo $+Z$ (in unita' di e), ottenendo un ottimo accordo con l'esperimento.

Se la materia fosse stata distribuita uniformemente all'interno dell'atomo, le particelle α l'avrebbero attraversata quasi senza deflessione, essendo molto energetiche. Ricordiamo che il modello atomico di Thompson, allora prevalente, ipotizzava l'atomo come una sorta di anguria, con la materia carica positivamente distribuita uniformemente, e gli elettroni come semi immersi al suo interno. Rutherford esprime il suo stupore alla scoperta di grandi angoli di deflessione di alcune particelle, dicendo: e' come se uno sparasse un proiettile d'artiglieria contro un foglio di carta, e ogni tanto il proiettile rimbalzasse indietro. In realta' questo modello dell'atomo apriva una serie di problemi: il modello prevedeva un equilibrio dinamico per l'atomo, con la forza coulombiana controbilanciata dall'accelerazione centrifuga, come per i pianeti attorno al sole. Infatti per un insieme di particelle cariche si puo' dimostrare che non esiste alcuna configurazione di equilibrio statico. Proprio

per questo era stato proposto il modello ad anguria: la distribuzione continua di carica positiva avrebbe permesso un equilibrio statico del sistema. Tuttavia le leggi dell'elettromagnetismo prevedono che cariche in movimento accelerato irraggino radiazione elettromagnetica, perdendo quindi costantemente energia. Un calcolo mostra che in tal caso l'elettrone dovrebbe cadere sul nucleo con una traiettoria a spirale in un tempo dell'ordine di 10^{-8} secondi, irraggiando energia di uno spettro continuo di frequenze. Come si poteva spiegare allora l'assoluta stabilit  degli atomi? E inoltre, come spiegare l'esistenza di frequenze discrete della radiazione emessa o assorbita dagli atomi, del tutto indipendente dalle condizioni iniziali?

2.6 L'atomo di Bohr

Bohr propose un modello basato sulla combinazione delle leggi classiche e di un'ipotesi di quantizzazione ad hoc, che non solo spiegava la stabilit  dell'atomo, ma era in grado anche di spiegare le frequenze osservate, e di esprimere la costante di Rydberg in termini delle costanti fondamentali. Inoltre prevede la presenza di altre serie di righe spettrali che furono immediatamente confermate. Si basa su queste assunzioni:

- Stabilit  dell'atomo: L'atomo puo' esistere solo in particolari stati, detti stati stazionari, in cui e' indefinitamente stabile. Gli stati stazionari sono descritti da orbite circolari determinate dalla condizione di quantizzazione per il momento angolare $L = mvr$:

$$L = n\hbar$$

Assume cioe' che gli unici valori permessi per L siano multipli interi di $\hbar$.

L'accelerazione centrifuga

$$a = v^2/r$$

e' bilanciata dalla forza elettrostatica

$$F = e^2/r^2$$

quindi

$$mv^2/r = e^2/r^2$$

e moltiplicando per mr^3 otteniamo

$$m^2 v^2 r^2 = m e^2 r$$

$$n^2 \hbar^2 = m e^2 r$$

da cui

$$r_n = n^2 \hbar^2 / m e^2 = n^2 a_0$$

dove

$$a_0 = \hbar^2 / m e^2$$

e' detto raggio di Bohr

($r_1 = a_0$, e' il raggio della prima orbita nell'atomo di idrogeno). Otteniamo ancora per l'energia del livello piu' basso, $n = 1$

$$E = 1/2 m v^2 - e^2/r = -1/2 e^2/r = -1/2 m e^4 / \hbar^2$$

e in generale per il livello n-esimo

$$E_n = -\frac{1}{2} E_0 \frac{1}{n^2}$$

dove $E_0 = m e^4 / \hbar^2$ e' un'energia, che verra' adoperata come unita' di misura (unita' atomiche) e la costante di Rydberg (in unita' di frequenza) e' $Ry = 1/2 E_0 / h$

- Transizioni sono possibili tra stati stazionari con emissione o assorbimento di radiazione elettromagnetica, cioe' fotoni con frequenza data dalla "regola di Bohr"

$$\Delta E = h\nu, \quad \Delta E = |E_f - E_i|$$

dove E_i e E_f sono le energie degli stati stazionari iniziale e finale.

In definitiva spiega:

1. Stabilita' dell'atomo.

2. Spettro, principio di Ritz, formula di Balmer, $\Delta E = h\nu$.
3. Valore sperimentale della costante di Ry in termini di m , e , h .

Osserviamo che quest'ultimo punto e' quello piu' impressionante. In un certo senso la teoria e' costruita in modo da riprodurre lo spettro discreto, ma non e' affatto ovvia la coincidenza del valore numerico della costante di Ry (cioe' delle frequenze delle righe spettrali) con le costanti fondamentali m , e , h .

2.7 Aspetti ondulatori della materia. Formula di de Broglie.

Basandosi sull'analogia tra caratteristiche ondulatorie e corpuscolari della radiazione, riassunte nella relazione

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

de Broglie ipotizza che il dualismo onda-particella sia una caratteristica universale della natura, valida tanto per la radiazione quanto per le particelle materiali. Per i fotoni (particelle senza massa) la teoria dell'elettromagnetismo associa un momento lineare legato all'energia attraverso la relazione

$$p = E/c = h\nu/c = h/\lambda$$

de Broglie ipotizza che tale relazione $p = h/\lambda$ valga anche per le particelle materiali. Quasi subito dopo esperienze di diffrazione di elettroni da cristalli, che mostrano le caratteristiche figure di interferenza confermano questa ipotesi e la correttezza della formula di de Broglie (si ha una corretta corrispondenza tra lunghezza d'onda associata all'elettrone e spaziatura del reticolo cristallino). Osserviamo ancora come l'ipotesi di de Broglie fornisca una suggestiva interpretazione della condizione di quantizzazione $L = n\hbar$ postulata da Bohr. Gli stati stazionari vengono fatti corrispondere a quelle orbite per le quali il numero di lunghezze d'onda contenute in un'orbita e' un numero intero, condizione che corrisponde classicamente alla formazione di onde stazionarie di una corda (figura 8):

$$n\lambda = 2\pi r$$

da $p = h/\lambda$ e' $nh/p = 2\pi r$ cioe'

$$L = pr = n\hbar$$

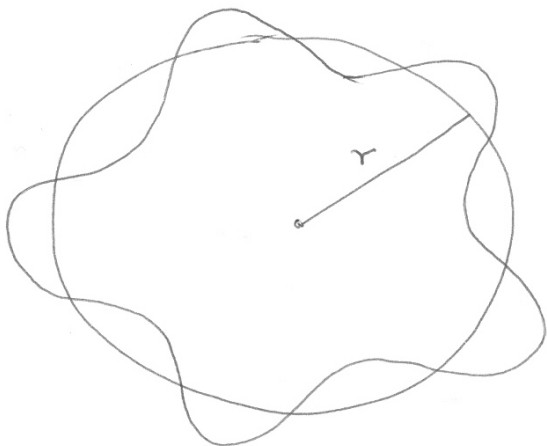


Figure 8: formazione di onde di de Broglie stazionarie

2.8 Il principio di indeterminazione

Subito prima di dare inizio alla formulazione moderna della MQ, Heisenberg (1925) si rende conto che la perturbazione ineliminabile che accompagna l'interazione tra due particelle, che non può essere resa arbitrariamente piccola per l'esistenza della quantizzazione, nega di fatto la possibilità di osservare contemporaneamente, con precisione grande quanto si vuole, la coordinata e il momento di una particella. Precisamente, dallo studio di alcuni esperimenti ideali, adoperando anche la cosa più delicata a disposizione, un fascio di luce, deduce un limite inferiore alle incertezze relative a una misura simultanea di posizione e momento, enunciando la famosa formula

$$\Delta x \Delta p > h$$

nota come principio di indeterminazione. Questo mina alla radice la posizione della MC, in cui tale misura è sempre possibile con accuratezza arbitraria, e lo stato della particella è descritto dalla posizione e momento (o velocità) ad ogni istante. Cade così il concetto di traiettoria della particella. Da qui la necessità di cambiare radicalmente la definizione dello stato di un oggetto

quantistico: tale stato sara' determinato dalla misura delle sole grandezze compatibili, cioe' che non producono indeterminazione.

2.9 Prime conclusioni

Riassumiamo alcuni punti importanti

- Ogni sistema presenta aspetti corpuscolari o ondulatori a seconda dell'esperimento a cui viene sottoposto. Le relazioni quantitative tra i due fenomeni sono racchiuse nelle equazioni

$$E = h\nu \quad \text{e} \quad p = h/\lambda$$

dove h e' la costante di Planck

- Alcune importanti grandezze del sistema sono quantizzate, cioe' assumono solo certi valori discreti, ad es. l'energia, E_n , ma anche il momento angolare L , etc. Altre invece non sono quantizzate, ad es. posizione, momento, e assumono qualunque valore reale.
- In particolare, dal principio di conservazione dell'energia, otteniamo la **regola di Bohr** per una transizione tra due livelli energetici E_i e E_f causata da assorbimento o emissione di radiazione elettromagnetica (1 fotone) :

$$\Delta E = h\nu, \quad \Delta E = |E_f - E_i|$$

- Non tutte le grandezze fisiche sono misurabili simultaneamente con precisione arbitraria. In particolare sono soggette a indeterminazione coordinata e momento. Considerazioni analoghe su Energia e tempo, portano a una espressione simile, in definitiva

$$\Delta x \Delta p > h \quad \Delta E \Delta t > h$$

anche se quest'ultima ha un significato un po' diverso.

- Da ultimo osserviamo che queste semplici relazioni hanno suggerito la struttura della MQ, che le ingloba in una formulazione piu' generale. E' utile pero' tenerle presenti, perche' si prestano spesso a veloci stime di ordini di grandezza. In particolare nel principio di indeterminazione,

non si prenda il valore di h come preciso, essendo stato stimato da esperimenti concettuali. Vedremo la formulazione piu' precisa nell'ambito della MQ.

A questo punto, vedere le appendici.

3 Comportamento quantistico

Il comportamento degli oggetti su scala molto piccola e' completamente differente da quello degli oggetti macroscopici, percio' e' difficile spiegarlo in termini di proprieta' intuitive di questi ultimi. La cosa importante e' che tutti, elettroni e fotoni o qualunque altro tipo di particelle, si comportano allo stesso modo. Pero' non si comportano ne' come particelle classiche (sferette indistruttibili), ne' come onde (ad es. le onde sull'acqua), ma con caratteristiche di entrambe. Potremmo chiamarle "ondicelle", o "partonde". Di fatto la descrizione matematica del loro comportamento e' precisa e non ambigua, ed e' facile imparare a descrivere matematicamente cosa succede. L'unica difficolta' compare se si cerca di farsene un'immagine intuitiva "macroscopica", ad es. l'elettrone come una piccola biglia che gira su se' stessa, che segue una traiettoria precisa nello spazio, etc. Possiamo pero' imparare a farci un'idea del comportamento quantistico esaminando un paio di esperimenti che illustrano il comportamento quantistico tipico.

3.1 Esperimento delle due fenditure

(da Feynman Lectures on Physics, vol III, cap 1. Esperimento delle due fenditure)

1. Consideriamo il seguente esperimento ideale (figura 9). Una mitragliatrice spara proiettili (che assumiamo indistruttibili) contro una corazza che presenta due fori, attraverso cui i proiettili possono passare. I proiettili che attraversano le due fenditure sono fermati da uno schermo finale (che li assorbe, ad es. uno spesso strato di legno), dove c'e' un opportuno rivelatore che li raccoglie (ad es. un recipiente pieno di sabbia, per evitare rimbalzi). Una volta posizionato il rivelatore, la mitragliatrice spara i proiettili (un numero costante nell'unita' di tempo), con una certa dispersione angolare, e dopo un certo tempo si puo' svuotare il rivelatore e contare quanti proiettili sono arrivati in quella posizione dello schermo. Il rivelatore puo' essere spostato su e giu', e alla fine dell'esperimento abbiamo la distribuzione dei proiettili che arrivano sui vari punti dello schermo. E' una distribuzione di probabilita', che possiamo chiamare P_{12} (entrambe le fenditure 1 e 2 aperte), che ha la forma di una campana attorno all'asse dell'esperimento, come mostrato in figura. Possiamo ripetere l'esperimento chiudendo la fenditura 2. Otterremo allora la distribuzione di probabilita' P_1 (solo 1 aperta), e lo stesso per P_2 chiudendo 1 (solo 2 aperta), come illustrato in figura 9. Si ottiene che

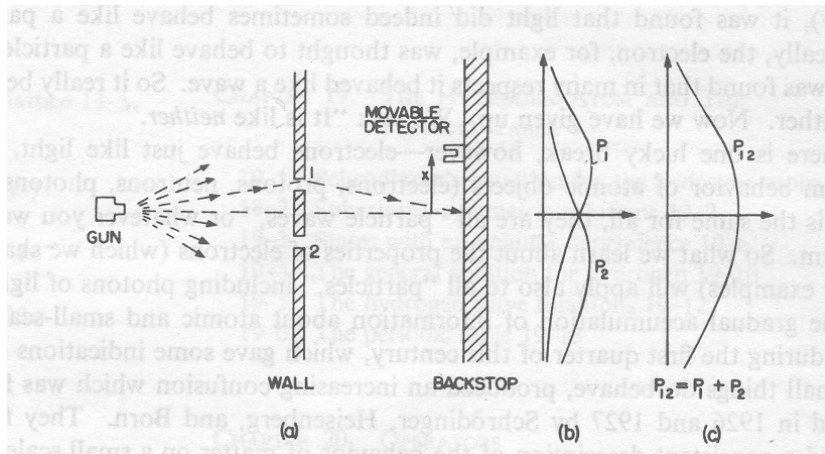


Figure 9: esperimento con i proiettili

$P_{12} = P_1 + P_2$, come atteso.

Riassumiamo la situazione con i proiettili:

- I proiettili arrivano sempre in unita' discrete, tutte uguali. Ogni pallottola arriva o non arriva, e arriva in un punto preciso. Nel rivelatore non troviamo mai una frazione di proiettile. Se il tiro e' molto basso, ad ogni istante o non arriva niente, o arriva uno e un solo proiettile, e la dimensione dei proiettili rivelati non dipende certamente dall'intensita' del tiro, ma solo il loro numero. Diciamo: i proiettili arrivano sempre in pezzi identici e localizzati.
- Misuriamo la probabilita' di arrivo con la sola fenditura 1 aperta, P_1 , oppure 2, P_2 , oppure entrambe, P_{12} e troviamo $P_{12} = P_1 + P_2$. Le probabilita' sono additive: l'effetto con entrambe le fenditure aperte e' la somma degli effetti relativi a una sola delle fenditure aperte. Diciamo che questo risultato "non mostra interferenza".

I proiettili arrivano in pezzi interi e la loro probabilita' di arrivo non mostra interferenza

2. Ripetiamo adesso l'esperimento con una sorgente di onde in uno stagno, ad esempio una bacchetta che va su e giu' nell'acqua, e produce onde circolari (figura 10). Di nuovo abbiamo un primo schermo con due fenditure, e un

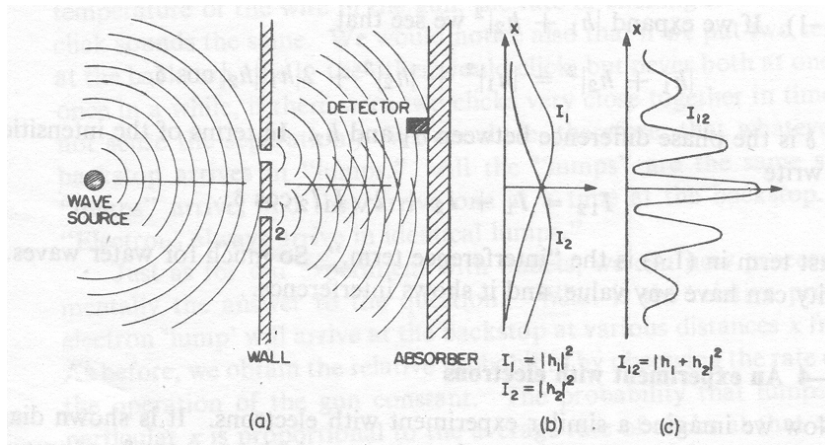


Figure 10: esperimento con le onde

secondo schermo assorbente (ad esempio una striscia di sabbia su cui le onde in arrivo si smorzano). Ancora abbiamo un rivelatore, un piccolo galleggiante che si sposta su e giù, e di cui possiamo misurare l'entità dello spostamento che ci fornisce la misura dell'ampiezza dell'onda in quel punto. Ricordiamo che l'intensità dell'onda (la densità di energia che trasporta) è il quadrato dell'ampiezza.

- La prima cosa che notiamo è che l'intensità può avere qualunque grandezza. Se la sorgente è molto debole, allora il rivelatore riceve giusto una piccolissima quantità di energia, quando è più intensa la quantità di energia è maggiore. L'intensità dell'onda varia con continuità, può avere qualunque valore. Due rivelatori vicini rivelano contemporaneamente la presenza dell'onda. Non diremmo che ci sia alcuna granularità nell'intensità dell'onda, niente di discreto né localizzato. La distribuzione I_{12} ottenuta con entrambe le fenditure aperte mostra un andamento molto curioso che si conosce dalla teoria delle onde: l'onda originale è diffratta dai due fori, e da ciascuno di essi si diffondono nuove onde circolari. Se tappiamo un foro alla volta otteniamo le curve più semplici I_1 e I_2 . Certamente $I_{12} \neq I_1 + I_2$. Diciamo per questo che c'è "interferenza" tra le due onde. In alcuni punti (dove I_{12} ha i suoi massimi) le onde sono in fase, e i picchi si sommano per dare una grande ampiezza, e quindi una grande I . Diciamo che in queste posizioni le onde "interferiscono costruttivamente". Questo succederà quando la distanza del rivelatore dalle due fenditure differisce di un multiplo intero

della lunghezza d'onda λ . In quelle posizioni dove le onde arrivano con una differenza di fase di π (sono fuori fase) il moto ondoso risultante sarà la differenza delle due ampiezze. Le onde "interferiscono distruttivamente", e otteniamo un valore basso per l'intensità dell'onda. Questo avviene quando le distanze differiscono per un numero dispari di mezze λ . La descrizione è come segue:

$$I = A^2, \text{ dove } A = a \cos \delta$$

$$I_1 = A_1^2 \quad I_2 = A_2^2$$

$$I_{12} = (A_1 + A_2)^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1I_2} \cos \delta_{12}$$

dove $\delta_{12} = \delta_1 - \delta_2$ è la differenza di fase. L'ultimo termine è il termine di interferenza.

L'intensità dell'onda varia con continuità, non è localizzata o discreta, e mostra interferenza

3. Con gli elettroni. - arrivano sempre discreti, come unità uguali, indivisibili. Il rivelatore conta sempre 1 elettrone, mai una frazione. - Come spostiamo il rivelatore la frequenza di conteggio sale o scende, ma l'ampiezza del singolo conteggio è sempre la stessa - Se mettiamo due rivelatori separati, sempre o rivela uno, oppure l'altro, ma mai entrambi contemporaneamente (eccetto se registriamo due eventi vicinissimi). - Gli elettroni arrivano casualmente, non con continuità. Solo mediando su tempi lunghi possiamo parlare di intensità media. Concludiamo dicendo che gli elettroni arrivano sempre come "pezzi interi", tutti uguali, e localizzati, esattamente come i proiettili. - Se adesso ci chiediamo qual'è la probabilità che un elettrone arrivi su un punto dello schermo, facciamo l'esperimento, e osserviamo la figura di interferenza (figura 11).

Proviamo ad analizzare questo comportamento. Poiché gli elettroni arrivano sempre in un pezzo unico, localizzato, viene spontaneo da dire che ogni elettrone è passato o per il foro 1 o per il foro 2. Scriviamo quest'affermazione

Proposizione A: ciascun elettrone passa attraverso il foro 1 o il foro 2.

Per la Proposizione A possiamo dividere gli elettroni in due classi: (1) quelli che sono passati per il foro 1 e (2) quelli che sono passati per il foro

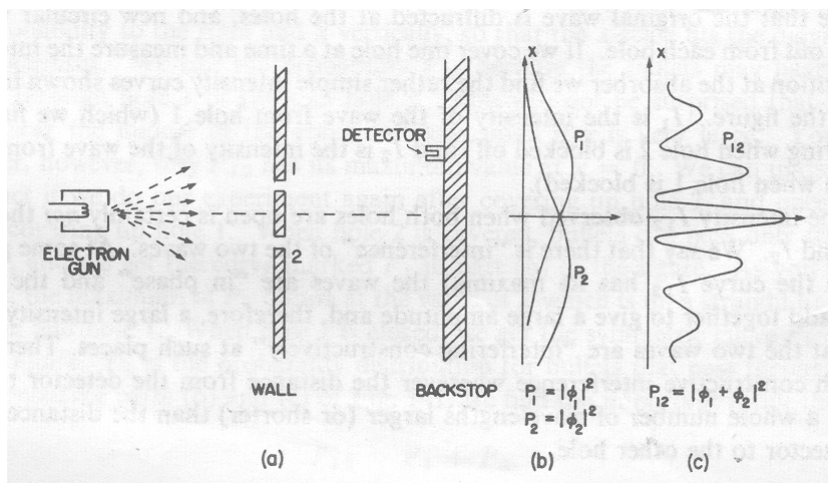


Figure 11: esperimento con gli elettroni

2. Vediamo: contiamo quelli che passano per il foro 1 chiudendo il foro 2. Otteniamo la curva P_1 , molto ragionevole. Analogamente chiudendo 1 otteniamo P_2 . Il risultato però è che $P_{12} \neq P_1 + P_2$. Diciamo che c'è interferenza. Com'è possibile? In qualche modo sembra che l'elettrone che passa per 1 senta la presenza o meno del foro 2. Si dovrebbe immaginare qualche complicata traiettoria per cui l'elettrone passi per entrambi i fori. Osserviamo che ci sono punti in cui $P_{12} < P_1$ o P_2 , cioè chiudendo un buco, aumenta la probabilità che passi per l'altro. Viceversa, al centro, $P_{12} > P_1$ o P_2 . In questo caso, chiudendo un buco, diminuisce la probabilità che passi per l'altro. Nessuno è mai riuscito a spiegare in modo convincente P_{12} in termini di complicate traiettorie di un elettrone tra i due fori. Eppure la matematica che collega P_1 e P_2 è semplicissima: P_{12} è esattamente come la curva I_{12} delle onde. Quello che arriva allo schermo può essere descritto da due ampiezze complesse $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x)$.

$$P_1 = |\psi_1|^2, \quad P_2 = |\psi_2|^2 \quad \text{ma} \quad P_{12} = |\psi_1 + \psi_2|^2$$

che dà interferenza. La matematica è la stessa che per le onde nell'acqua! È difficile immaginare come si potrebbe ottenere un risultato così semplice da un gioco complicato di elettroni che viaggiano avanti e indietro attraverso il diaframma in qualche strana traiettoria. Concludiamo:

gli elettroni arrivano a pezzi interi, come particelle, e la proba-

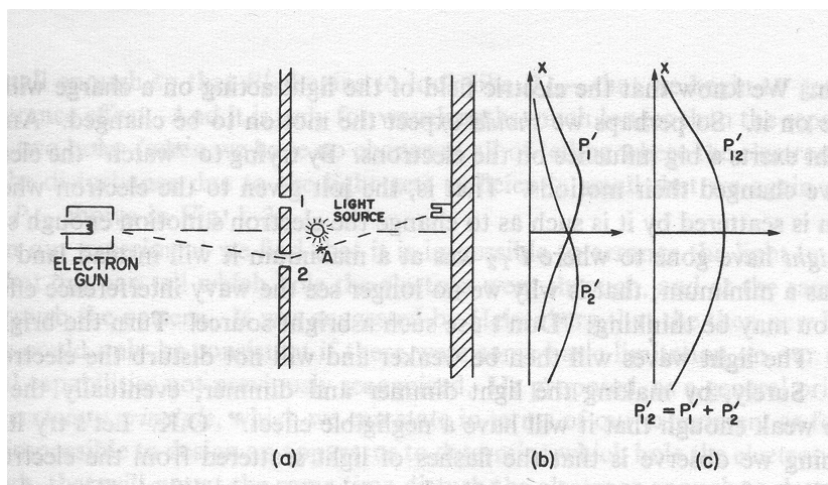


Figure 12: osservazione dell'elettrone

bilità di arrivo di questi pezzi e' distribuita come l'intensità di un'onda.

E' in questo senso che si comportano "qualche volta come particelle e qualche volta come onde". Questo e' essenzialmente tutto:

$$P = |\psi|^2 \quad \psi = \psi_1 + \psi_2$$

Dobbiamo quindi concludere che la Proposizione A e' falsa: non e' vero che un elettrone passa o attraverso 1 o attraverso 2? Vediamo meglio. Aggiungiamo all'esperimento una forte sorgente luminosa, in grado di rivelare, diffondendo la luce, da che parte e' passato l'elettrone (figura 12)

Osserviamo: Ogni volta che un elettrone arriva al rivelatore, vediamo un lampo di luce o vicino al foro 1, o vicino al foro 2, ma mai entrambi contemporaneamente. Questo indipendentemente dalla posizione del rivelatore. Quindi, se andiamo a vedere sperimentalmente, la Proposizione A e' vera: ogni elettrone, individualmente, passa o dal foro 1 o dal foro 2. Allora, cosa c'e' di sbagliato nell'argomento contro la Proposizione A? Perche' $P_{12} \neq P_1 + P_2$? Vediamo meglio cosa succede nell'esperimento. Per ogni posizione x , ogni volta che il rivelatore rivela una particella, annotiamo in una tabella 2 righe: 1 e 2 a seconda che l'elettrone sia passato per 1 o per 2. Sommando i numeri nella riga 1 otteniamo P'_1 e quelli nella riga 2 P'_2 .

foro 1		1	1	1		1	1		1	1	1	1	1	1	1	1		P1'	

foro 2			1	1	1	1	1		1	1	1		1		1	1	1		P2'

Osserviamo che dopo molte misure P'_1 e P'_2 sono come P_1 e P_2 . Quindi non c'è alcun comportamento complicato degli elettroni attraverso i fori. Quando li osserviamo gli elettroni passano attraverso i fori esattamente come ci aspettiamo. Che i fori siano aperti o chiusi, quelli che arrivano attraverso il foro 1 sono distribuiti allo stesso modo indipendentemente se il foro 2 è aperto o chiuso.

Ma che cosa succede adesso per la probabilità totale? Cioè quella che un elettrone arrivi al rivelatore da qualsiasi cammino? Quest'informazione l'abbiamo già. Se ignoriamo i lampi, basta semplicemente sommare i risultati delle 2 righe: sommiamo i numeri. Otteniamo quindi semplicemente $P_{12} = P_1 + P_2$. Abbiamo distrutto l'interferenza. Se spegnamo la luce, la riaccendiamo. Quindi: se osserviamo da che foro passa l'elettrone la distribuzione sullo schermo è differente che se non la osserviamo. (È successo che la diffusione della luce da parte dell'elettrone ne ha modificato lo stato, non c'è modo di osservarlo senza perturbarlo, questa è una manifestazione del principio di indeterminazione. Ai fini dell'analisi, questo è tuttavia irrilevante, il punto centrale è che se il dispositivo sperimentale permette di osservare da che fenditura passa l'elettrone, l'interferenza viene distrutta) Cos'è successo della Proposizione A? La risposta che abbiamo ottenuto dall'esperimento è che dobbiamo ragionare in un modo particolare per evitare inconsistenze, o fare previsioni sbagliate. Dobbiamo dire che se l'apparato permette di determinare se l'elettrone passa dal foro 1 o dal foro 2, allora possiamo dire che passa da 1 o da 2. Ma se non siamo in grado di determinare se l'elettrone passa da 1 o da 2, allora non possiamo dire che l'elettrone passa da 1 o da 2. Se lo facciamo, e traiamo conclusioni da questo, faremo errori nell'analisi. (Perché non vediamo la figura di interferenza con proiettili veri? Perché la lunghezza d'onda associata è estremamente piccola, e siamo nei limiti dell'ottica geometrica).

Questo comportamento è generale. Quando rappresentiamo l'elettrone nell'atomo di idrogeno come una nuvola di puntini, con densità pari alla densità di probabilità di trovare l'elettrone in un punto, questo significa esattamente che se andassimo ad osservare la posizione dell'elettrone in un certo istante (ad es. facendolo diffondere luce di lunghezza d'onda sufficientemente corta, raggi X) e ripetessimo questo esperimento molte volte,

nelle identiche condizioni, troveremmo una distribuzione di probabilita' come quella disegnata. Osserviamo che questo non significa che l'elettrone occupi una posizione precisa nello spazio, e la distribuzione di probabilita' sia semplicemente il risultato di una traiettoria caotica che non conosciamo. Dopo ogni determinazione della sua posizione, quell'atomo di idrogeno e' distrutto, l'elettrone schizza via per l'impatto con il fotone, quindi non si puo' seguire la sua traiettoria all'interno dell'atomo passo dopo passo. La distribuzione di probabilita' si ottiene ripetendo la misura molte volte su un insieme di atomi di idrogeno, tutti preparati nello stesso modo. Quindi l'elettrone nell'atomo non e' un'entita' localizzata, ma occupa contemporaneamente tutto lo spazio, come un'onda. E' solo quando si effettua una misura di posizione che l'elettrone si localizza (distruggendo il suo stato precedente). Cosi' ad esempio la domanda: dato un elettrone in uno stato 2p, che ha un piano nodale, come fa a passare da una parte all'altra, supposto che a un dato istante stia in uno dei due lobi? Non ha senso, per il fatto che l'elettrone e' contemporaneamente da entrambe le parti, se lo localizzassi da un lato avrei con questo distrutto lo stato 2p (cioe' il suo stato prima della misura). Questi effetti di non localita' possono assumere forme drammatiche. Consideriamo ad esempio una molecola di idrogeno, H_2 , che viene ionizzata per impatto con un fotone energetico, perde un elettrone fornendo lo ione H_2^+ , in uno stato dissociativo (esperimento perfettamente fattibile). Lo ione H_2^+ si dissocia, la funzione d'onda, e cosi' la densita' di probabilita' dell'elettrone residuo, rimangono completamente simmetriche, mentre i due nuclei si allontanano, fino a distanze macroscopiche, con probabilita' di trovare l'elettrone uguale a 1/2 sul nucleo A e 1/2 sul nucleo B. E' solo quando i due frammenti sono rivelati in un rivelatore che l'elettrone e' costretto a localizzarsi: ad es. il rivelatore di sinistra rivela un protone H^+ e quello di destra un atomo di idrogeno neutro H :

$$Riv_1 \leftarrow H_A^+ \quad \leftarrow (H_A - - - H_B)^+ \rightarrow \quad H_B \rightarrow Riv_2$$

In conclusione abbiamo visto:

- Dualismo onda-particella: gli oggetti quantistici mostrano caratteristiche sia delle particelle (granularita', localizzazione) che delle onde (interferenza e diffrazione, distribuzione continua nello spazio).
- Principio di sovrapposizione: gli stati quantistici sono descritti nel modo piu' semplice da ampiezze. Se due stati ψ_1 e ψ_2 sono possibili,

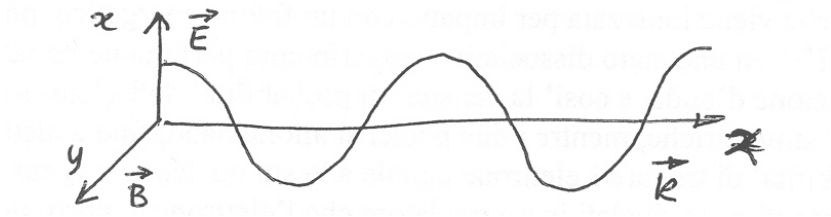


Figure 13: onda elettromagnetica polarizzata linearmente

allora anche lo stato $\psi_1 + \psi_2$ e' un possibile stato del sistema. Le probabilita' sono legate al quadrato delle ampiezze, per questo mostrano interferenza.

3.2 Fotoni polarizzati

La radiazione elettromagnetica si propaga come un'onda caratterizzata da una direzione di propagazione k , tale che E , B , k formino una terna destrorsa. La polarizzazione della radiazione e' definita dal vettore campo elettrico E . Se il campo elettrico oscilla in un piano fisso ben definito, la luce si dice polarizzata linearmente (figura 13). Ricordiamo ancora che l'intensita' della radiazione e' proporzionale al quadrato del campo: $I = |E|^2 = \langle E, E \rangle$. Indichiamo ancora con v il versore del campo E .

Un polarizzatore P (figura 14) e' un dispositivo (una lamina di un particolare materiale) che presenta una direzione preferenziale rispetto alla polarizzazione, definita anch'essa da un vettore v , di modulo 1. Quando su di esso incide una radiazione linearmente polarizzata, di intensita' I_0 e versore v_0 , se il vettore $E \parallel v$, il fascio passa inalterato, se $E \perp v$ il fascio viene completamente assorbito, e piu' in generale, per E qualunque, che forma un angolo θ con v , viene trasmessa la frazione di intensita' data da

$$I/I_0 = \langle v, v_0 \rangle^2 = \cos^2 \theta$$

In ogni caso qualunque sia la radiazione incidente il fascio che emerge dal polarizzatore e' completamente polarizzato lungo v .

Un secondo dispositivo interessante e' il Prisma di Nicol N (costituito da un cosiddetto cristallo birifrangente, es. calcite). Anche questo dispositivo presenta un asse preferenziale per la polarizzazione, che descriviamo al solito

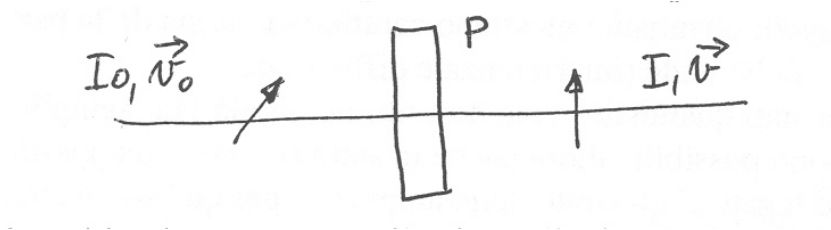


Figure 14: comportamento del polarizzatore

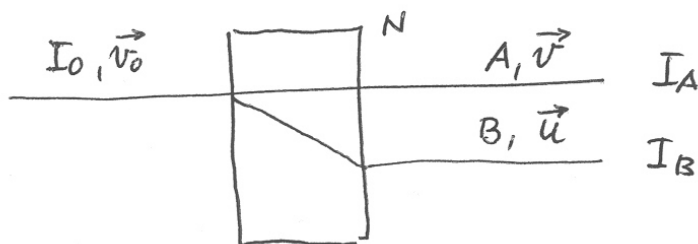


Figure 15: comportamento del Nicol

con un versore v . Sia anche u un versore perpendicolare a v . Se ora della radiazione polarizzata linearmente incide su N , si suddivide in due raggi come in figura 15.

Un primo raggio A (detto raggio ordinario) prosegue normalmente, ma risulta polarizzato lungo v , e con intensita' ridotta esattamente come nel caso del polarizzatore: $I_A = I_0 \langle v, v_0 \rangle^2 = I_0 \cos^2 \theta$, dove θ e' l'angolo tra il vettore della radiazione incidente E e l'asse di polarizzazione v . Un secondo raggio B (detto raggio straordinario) subisce rifrazione, viene deviato ed emerge parallelo al raggio incidente, ma spostato, con polarizzazione u , e intensita' $I_B = I_0 \langle u, v_0 \rangle^2 = I_0 \sin^2 \theta$. Quindi $I_A + I_B = I_0$, il raggio incidente si separa in due componenti, con intensita' totale uguale a quella incidente, e polarizzate lungo v e u rispettivamente. Osserviamo che se blocchiamo il raggio B , il prisma N agisce come un polarizzatore P (Figura 16).

Cominciamo ad esaminare due situazioni tipiche:

1) Con luce non polarizzata, figura 17 (come quella che emerge da una sorgente ad incandescenza, la cui polarizzazione e' distribuita statisticamente), l'intensita' I che passa attraverso il Polarizzatore P e' la meta' di quella inci-

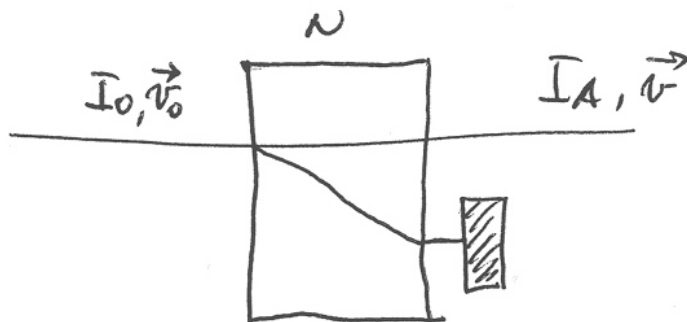


Figure 16: Nicol usato come polarizzatore

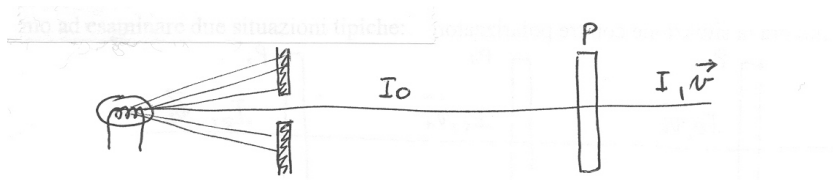


Figure 17: luce non polarizzata

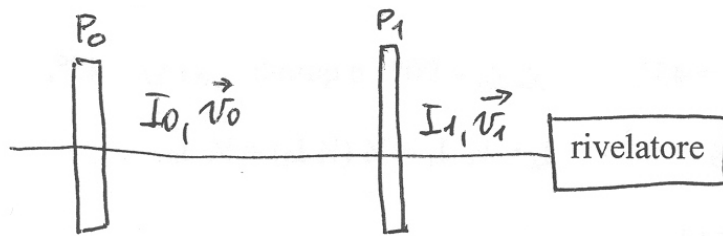


Figure 18: esperimento con 2 polarizzatori

dente $I = 1/2 I_0$, per qualunque orientazione di P . Possiamo vedere questo risultato sia considerando la luce non polarizzata come un miscuglio 1 : 1 di luce polarizzata lungo v e lungo la direzione perpendicolare u , oppure anche distribuita a caso, col che avremo

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta d\theta = \frac{1}{2}$$

2) Per esaminare cosa succede con la polarizzazione, dobbiamo quindi "preparare" per prima cosa un fascio di luce polarizzata inserendo un primo polarizzatore P_0 , e poi analizzare il fascio risultante con un secondo polarizzatore, P_1 , come in figura 18.

Al rivelatore arriva l'intensita' $I_1 = I_0 \langle v_1, v_0 \rangle^2 = I_0 \cos^2 \theta$

Il rivelatore conta l'intensita' (numero di fotoni) della radiazione trasmessa.

Possiamo adesso ridurre l'intensita' del fascio luminoso fino a far arrivare un fotone alla volta. Il rivelatore fara' "click" quando arriva un fotone, poi niente, poi "click", etc. Al solito, calando I , ci accorgiamo della natura corpuscolare della radiazione: i fotoni arrivano tutti interi, come unita' discrete, non con continuita' come un'onda. Se mandiamo un fotone alla volta, qualche volta passa, e qualche volta no, in modo completamente casuale. Se N_0 sono i fotoni inviati e N_1 quelli trasmessi, avremo una distribuzione statistica, che nel limite di molti fotoni riproduce il risultato classico:

$$N_1/N_0 \rightarrow I_1/I_0 \text{ per } N_0 \rightarrow \infty$$

Cosa succede pero' al singolo fotone e' del tutto imprevedibile, possiamo dire solo che ha una probabilita' $p_1 = \langle v_1, v_0 \rangle^2$ di passare, e una probabilita' $p_2 = 1 - p_1$ di essere assorbito. Solo le probabilita', e quindi le medie su grandi numeri, sono ben definite.

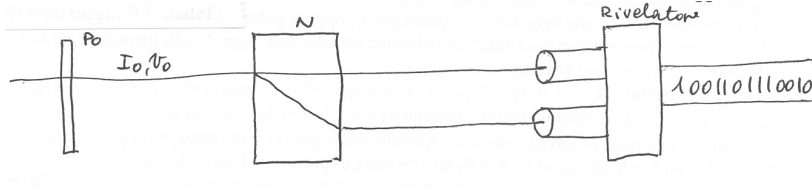


Figure 19: rivelazione dei singoli fotoni attraverso il Nicol

Analogamente con un prisma di nicol N , e un rivelatore che conta i fotoni che arrivano sul raggio A (canale 0) e sul raggio B (canale 1)

Il rivelatore produce una stringa di numeri 0 e 1 del tutto casuale. Questo significa che se si sottopone questa serie numerica a qualunque test statistico, non si trova alcuna correlazione tra i singoli risultati. Solo le probabilita' che il fotone esca in A , con polarizzazione lungo v : $p_A = N_A/N_0$, o in B , con polarizzazione lungo u : $p_B = N_B/N_0$, sono ben definite, nel limite di N_0 molto grande (cioe' il limite per $N_0 \rightarrow \infty$ e' ben definito), e coincidono con i risultati classici,

$$p_A = I_A/I_0 = \cos^2 \theta, \text{ e } p_B = I_B/I_0 = \sin^2 \theta.$$

3) Consideriamo ora la situazione con tre polarizzatori (figura 20)

Dopo P_0 il fotone e' polarizzato v_0 , dopo P_1 e' polarizzato v_1 , e dopo P_2 e' v_2 . Abbiamo

$$I_1 = I_0 < v_1, v_0 >^2, \quad I_2 = I_1 < v_2, v_1 >^2$$

Quando ha passato P_1 , e' polarizzato lungo v_1 . Se ora misuro P_2 , ho il solito risultato $I_2/I_1 = < v_2, v_1 >^2$, assolutamente indipendente dal risultato di P_0 , v_0 . Quindi, se $v_2 \parallel v_1$ il fotone, che emerge da 1, passa con certezza, se $v_2 \perp v_1$ viene assorbito con certezza, e in generale la probabilita' di attraversamento e' $< v_2, v_1 >^2$. Il fotone ha completamente dimenticato cosa e' successo in 0. Il risultato della misura di P_2 , cioe' I_2/I_1 , e' completamente indipendente dall'orientazione di P_0 . Se tolgo P_0 il rapporto I_1/I_0 non cambia, anche se I_1 sara' maggiore.

Consideriamo adesso la situazione

$$\widehat{v_1 v_0} = 45^\circ, \quad \widehat{v_2 v_0} = 90^\circ \text{ e quindi } \widehat{v_1 v_2} = 45^\circ$$

$$| < v_1, v_0 > |^2 = 1/2, \quad | < v_2, v_1 > |^2 = 1/2 \quad I_2 = 1/2 I_1 = 1/2(1/2 I_0) = 1/4 I_0$$

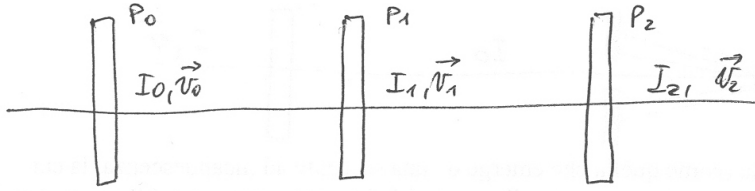


Figure 20: esperimento con 3 polarizzatori

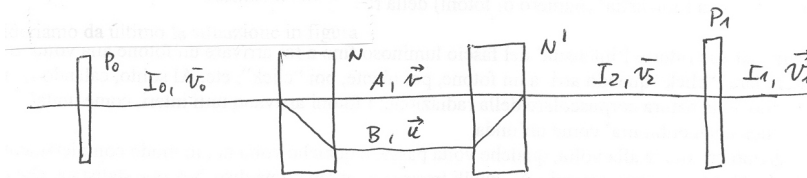


Figure 21: doppio Nicol inserito tra 2 polarizzatori

Se ora togliamo P_1 e' $I_2 = I_0 | \langle v_0, v_2 \rangle |^2 = 0!$

Quindi, inserire P_1 tra P_0 e P_2 aumenta il numero di fotoni che passano, nonostante nel secondo caso il numero di fotoni che arrivano su P_2 sia la meta' di prima.

Consideriamo da ultimo la situazione in figura 21.

Situiamo un secondo nicol N' dopo il primo. Se N' e' allineato con N , il sistema $N - N'$ si comporta come un oggetto trasparente, che non influenza la polarizzazione. Il fascio emergente si comporta esattamente come quello incidente: $I_2 = I_0$, $v_2 = v_0$.

Sia ora $v_1 || v_0 \Rightarrow I_1 = I_0$ per qualunque orientazione di v di $N - N'$ intermedio.

Supponiamo adesso v a 45° con $v_0 \Rightarrow I_A = 1/2 I_0$ e $I_B = 1/2 I_0$.

Viene naturale da dire che ogni fotone o passa per A , oppure passa per B .

Posso adesso sperimentare cosa succede se blocco uno dei due raggi A o B , inserendo sul suo percorso, tra N e N' , uno schermo opaco. Quando blocchiamo B ,

$$v_2 = v, \quad I_2 = 1/2 I_0 \Rightarrow I_1 = | \langle v_1, v_2 \rangle |^2 I_2 = | \langle v_1, v_2 \rangle |^2 | \langle v, v_0 \rangle |^2 I_0 = 1/4 I_0$$

Quando blocchiamo A analogamente abbiamo

$$v_2 = u, \quad I_2 = 1/2 I_0, \quad I_1 = 1/4 I_0$$

Abbiamo quindi per l'intensita' totale I_1 : $I(\text{fotone passa per } A) + I(\text{fotone passa per } B) = 1/2 I_0 \neq I_0$. Se invece non rivelo (bloccando A o B) da che parte e' passato il fotone, $I_1 = I_0$. Quindi non posso dire che o passa per A o passa per B : passa per entrambi, se cerco di decidere per dove e' passato, cambio il risultato. Passare per A e B e' diverso che passare per A o B .

Riassumiamo questi risultati. Se partiamo da una sorgente non polarizzata, prima di una misura di polarizzazione con P la polarizzazione del fotone non e' definita. Dopo l'attraversamento del primo polarizzatore, P_0 , la polarizzazione e' definita ed e' uguale a v_0 . Questo significa che se introduciamo un secondo P_1 , con $v_1 || v_0$, un fotone che arriva da P_0 passa con certezza (probabilita' $p = 1$) attraverso P_1 . Se $v_1 \perp v_0$, la probabilita' di passare P_1 e' $p = 0$. Se $\langle v_1, v_0 \rangle = \cos \theta$, il comportamento dei fotoni e' del tutto casuale, qualche volta passano, qualche volta no, ma la frazione di quelli che passano,

$$N_1/N_0 \rightarrow p_1 = \cos^2 \theta$$

nel limite di un gran numero N_0 di fotoni.

Per quanto riguarda la polarizzazione possiamo dire che:

1. Una misura di polarizzazione puo' fornire solo un numero discreto di risultati (due, 0 o 1 nel caso del nicol). Si dice che i possibili risultati (valori della variabile) sono quantizzati. Questi possibili valori si dicono autovalori della variabile.
2. Esistono stati di polarizzazione del fotone tali che una misura di polarizzazione dia con certezza ($p = 1$) uno di questi risultati: le polarizzazioni $v_0 = v$ e $v_0 = u$ nel caso del nicol. Questi stati si dicono autostati della variabile considerata. Per ogni altro stato di polarizzazione il risultato e' casuale: puo' fornire il valore 0 o il valore 1, con probabilita' $p_0 = \cos^2 \theta$ e $p_1 = \sin^2 \theta$.
3. Osserviamo come gli autostati della misura siano mutuamente esclusivi (il sistema viene a trovarsi in uno o l'altro di essi a seconda del valore misurato) e completi (rappresentano complessivamente tutti e soli i possibili stati in cui puo' trovarsi il sistema dopo quella misura).

4. Dopo una misura, lo stato del sistema e' caratterizzato dal risultato ottenuto e non dallo stato precedente. Ogni informazione sul valore della stessa variabile nello stato precedente e' andato perso. Ad es. nel caso di tre polarizzatori, P_0, P_1, P_2 , il valore della polarizzazione dopo P_1 e' v_1 , indipendentemente dallo stato v_0 iniziale. Qualsiasi misura successiva (P_2) da' risultati che dipendono solo da v_1 , ogni memoria di v_0 e' andata perduta, lo stato precedente alla misura P_1 non influenza in alcun modo i risultati delle misure successive.
5. Osserviamo quindi come il risultato della misura di P_1 (il fotone e' passato attraverso il polarizzatore) ci dia un'informazione sullo stato del fotone dopo la misura, non ci dice niente sul suo stato prima della misura (se non che non si trovava nello stato ortogonale). In particolare non si puo' dire nulla sullo stato di un sistema singolo, ma solo su un insieme statistico. E' solo se siamo in grado di generare un gran numero di fotoni tutti con identiche caratteristiche (nello stesso stato iniziale) attraverso un procedimento di "preparazione" ben definito, che possiamo dire qualcosa sul loro stato di polarizzazione da misure su questo insieme. Ad esempio possiamo distinguere uno stato v_0 a 45° da uno stato non polarizzato.
6. Ci sono variabili che non possono assumere contemporaneamente valori ben definiti, ad es. le polarizzazioni lungo due assi v_0 e v_1 obliqui: la misura dell'una distrugge l'informazione sull'altra. Variabili di questo tipo si dicono incompatibili o complementari. Non tutte le variabili sono di questo tipo. Ad es. la misura (e l'informazione) sul momento k del fotone non viene disturbata da una misura di polarizzazione, e resta ben definita. Variabili di questo tipo si dicono compatibili.
7. In definitiva, possiamo dire che in MQ il valore di una variabile dinamica non e' definito se non e' misurata. Così' ad es. la posizione della particella nell'esperimento delle due fenditure, o dei due nicoli: se assumiamo che la particella abbia comunque sempre una posizione definita, e quindi una traiettoria, passi quindi da una o l'altra fenditura, per uno o l'altro dei due cammini ottici, otteniamo risultati contraddittori. La domanda "da che parte e' passato" in MQ non ha significato fisico finche' non lo misuro. MQ dice semplicemente che il fotone (o l'elettrone) e' qualcosa di piu' complicato (diverso) da una particella o

un'onda classica. E' descritto da un'ampiezza $\psi(x)$ che fornisce la probabilita' che una misura di posizione lo trovi in x . Quando la misura trova la particella in x , $\psi(x)$ e' istantaneamente azzerata in ogni altro punto.

8. Osserviamo il radicale distacco dalla fisica classica. In quest'ultima tutti i valori delle variabili sono misurabili contemporaneamente senza disturbare lo stato del sistema, e quindi sono sempre ben definiti. Inoltre noto lo stato del sistema, il risultato di ogni misura e' predetto con certezza. Al contrario in MQ non tutte le variabili sono misurabili simultaneamente, a causa del disturbo che la loro misura causa al sistema, e il carattere delle predizioni della MQ e' intrinsecamente probabilistico. Anche quando lo stato del sistema e' perfettamente conosciuto, attraverso la misura di opportune grandezze (stato di polarizzazione lungo una direzione), il risultato della misura di una variabile incompatibile non puo' essere predetto che in termini di probabilita'.
9. Infine il risultato positivo piu' importante e' il principio di sovrapposizione: se due stati del sistema sono individualmente possibili, anche ogni stato ottenuto per sovrapposizione (combinazione lineare, passa per entrambe le fenditure, per entrambi i raggi) e' un possibile stato del sistema. L'insieme dei possibili stati ha una struttura lineare.
10. Da ultimo ricordiamo che attualmente non c'e' risultato in cui le previsioni della MQ siano violate (ed e' stata testata molto a fondo).

4 Meccanica Quantistica

4.1 Aspetti di base

Aspetti fisici generali

Sistema Fisico: ogni porzione di mondo oggetto di studio e di osservazione. In genere si suppone che le sue interazioni con l'ambiente circostante siano riducibili a piacere, tranne che in situazioni ben controllate.

Strumento di misura: un oggetto così grande da essere ben descritto dalla meccanica classica, i suoi stati sono ben definiti classicamente.

Misura: è un'interazione tra il sistema fisico e lo strumento di misura in virtù della quale lo strumento si porta in uno stato ben definito (ad es. posizione di una lancetta su un quadrante, annerimento di un punto di una lastra fotografica, segnale in un rivelatore di particelle, attraversamento di una fenditura con valori ben definiti delle coordinate, ecc.). La condizione definita dallo strumento è il valore che la grandezza fisica, associata alla misura, assume nel sistema.

Osservabili: sono le grandezze fisiche misurabili, cioè definibili attraverso un processo di misura.

La MQ riconosce che l'interazione tra lo strumento di misura e il sistema non può essere resa piccola a piacere, e quindi il processo di misura causa una perturbazione ineliminabile sul sistema che non può essere trascurata, come avveniva in MC. Da qui il fatto che eseguire una misura su un sistema in generale ne altera lo stato, e in particolare causa la perdita dell'informazione (o parte di essa) precedente sullo stato del sistema.

In MC, trascurando l'interazione, si assume di poter definire i valori di tutte le grandezze fisiche del sistema, perciò in MC lo stato di un sistema equivale alla specifica di tutte le grandezze fisiche indipendenti.

In MQ, non tutte le grandezze sono misurabili contemporaneamente, nel senso che misurate due grandezze A e B in immediata successione, la misura di B può conservare l'informazione ottenuta dalla misura di A , o causarne la perdita. Nel primo caso si dice che le osservabili A e B sono **compatibili**, nel secondo che sono **incompatibili**, o complementari.

L'analisi dei risultati delle misure mette in luce il carattere statistico ineliminabile della misura in MQ. Questo significa che, per quanto accuratamente venga preparato il sistema prima della misura, i risultati di misure ripetute sullo stesso sistema, preparato nelle identiche condizioni, forniscono generalmente una distribuzione statistica di risultati (figura 22).

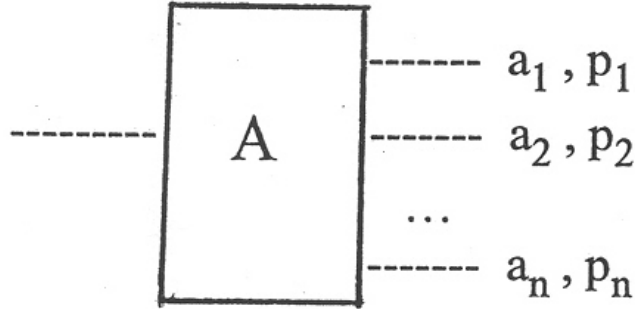


Figure 22: distribuzione statistica dei risultati della misura

Inoltre l'insieme $\{a\}$ di tutti i possibili risultati delle misure dell'osservabile A su qualunque sistema, in generale non copre tutto l'asse reale, ma può essere discreto e in particolare ridursi a un insieme finito di valori $\{a_1, \dots, a_n\}$ oppure coprire uno o più intervalli, o parte discreto e parte continuo. Diremo tale insieme $\{a\}$ **spettro** di A , e i singoli valori **autovalori** di A (anticipando il linguaggio per i corrispondenti operatori). La misura ripetuta di A su un sistema preparato nello stesso modo fornisce i valori a_i dello spettro, con probabilità p_i . Questo significa che se si ripete la misura N volte, si troverà N_1 volte il risultato a_1 , N_2 a_2 , ecc. Per N che diventa molto grande

$$\frac{N_i}{N} \rightarrow p_i$$

limiti ben definiti, che definiscono le probabilità p_i . In particolare, se si esegue una singola misura, non si ha alcun modo per predire quale dei risultati a_i si otterrà nel caso particolare. Solo nel limite di un gran numero di misure, le p_i diventano ben definite. In particolare il valor medio dei risultati,

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_i N_i a_i \rightarrow \sum_i p_i a_i$$

è ben definito. (rivedere ad esempio la misura della polarizzazione dei fotoni). Di fatto, molto spesso, invece di ripetere più volte la stessa misura sul sistema preparato in modo identico, si esegue la misura su un gran numero di sistemi non interagenti, tutti preparati allo stesso modo. Così, ad

esempio, invece di lanciare un fotone alla volta, si lancia un flusso di fotoni e si registrano le intensita' (probabilita') dei vari eventi e il valore medio.

Vi sono pero' situazioni particolari in cui la misura di A produce con certezza un ben determinato risultato a_i (cioe' $p_i = 1$ e $p_j = 0 \quad \forall j \neq i$). Quando questo accade, si dice che lo stato del sistema e' un **autostato** di A relativo all'autovalore a . Gli autostati esistono sempre, basta considerare la ripetizione della misura di A dopo un intervallo temporale Δt , $\Delta t \rightarrow 0$.

$$- - - - A - \underbrace{\frac{a}{\Delta t}} - A - \frac{a}{\Delta t} - - -$$

Per continuita' temporale, se la prima misura ha fornito il valore a , una misura della stessa grandezza, ripetuta immediatamente, deve fornire lo stesso risultato. Da questo si deduce anche che immediatamente dopo una misura di A il sistema si trova in autostato di A , relativo all'autovalore di a , qualunque fosse lo stato precedente. Si dice che l'effetto della misura di A sul sistema ha l'effetto di "**precipitare**" il sistema in autostato di A . La misura quindi provoca una transizione brusca e acausale dallo stato iniziale del sistema all'autostato di A relativo all'autovalore a_i osservato. Acausale significa che, pur conoscendo lo stato iniziale del sistema non e' possibile predire in quale autostato si trovera' dopo la misura, lo si sa solo dopo aver effettuato la misura e aver ottenuto il particolare autovalore.

Consideriamo adesso la misura di due grandezze A e B in successione. Possono darsi due situazioni

$$1) \quad - - - - A - \frac{a}{\Delta t} - B - \frac{b}{\Delta t} - A - \frac{a}{\Delta t} - - -$$

$$2) \quad - - - - A - \frac{a}{\Delta t} - B - \frac{b}{\Delta t} - A - \frac{a_i, p_i}{\Delta t} - - -$$

In entrambi i casi, dopo la prima misura di A , il sistema e' in autostato a di A , e dopo la misura di B che fornisce il risultato b , il sistema e' in autostato b di B . Nel primo caso, succede che una nuova misura di A produce con certezza il risultato a , questo significa che la misura di B non ha cambiato il carattere di autostato a di A dello stato del sistema. Dopo la misura di B , lo stato e' contemporaneamente autostato a di A e autostato b di B . Nel secondo caso, invece, la successiva misura di A mostra carattere statistico. Ripetendo l'esperimento si ottengono diversi autovalori a_i con probabilita' p_i . L'autostato b di B non e' piu' un autostato definito di A : la misura di

B ha distrutto l'informazione sul valore di A . Nel primo caso avremo che A e B sono **compatibili**, nel secondo che sono **incompatibili**. Il discorso resta identico scambiando i ruoli di A e B (si verifica sperimentalmente). Nel primo caso, dopo la seconda misura di A , se si misurasse di nuovo B , si otterrebbe con certezza l'autovalore b . Quindi, nel caso di variabili compatibili indipendenti, dopo la misura di B , successiva a quella di A , lo stato del sistema e' piu' definito, in quanto e' simultaneamente autostato a di A e b di B , cioe' sia A che B hanno valori ben definiti.

Precisiamo meglio il concetto di variabili indipendenti. Dire che B e' **indipendente** da A , significa che c'e' qualche autovalore a di A , tale che una misura di A che fornisca il valore a , non e' sufficiente a predire con certezza il risultato b di una misura di B . Consideriamo le due situazioni:

$$1) \quad - - - A - \overset{a}{-} - B - \overset{b}{-} -$$

Per ogni a si ottiene con certezza un risultato b per B .

$$2) \quad - - - A - \overset{a}{-} - B - \overset{b_i, p_i}{-} -$$

Esistono a per cui la misura di B da' un risultato statistico.

Nel primo caso ad ogni a corrisponde un ben determinato b , $b = f(a)$, diciamo allora che B e' funzione di A (il suo valore e' completamente determinato da quello di A), $B = f(A)$. Ad esempio la variabile A^2 e' banalmente funzione di A , ogni autostato di A relativo all'autovalore a e' autostato di A^2 con autovalore a^2 . Cosi' se consideriamo le tre componenti del momento p_x, p_y, p_z e l'energia cinetica $T = p^2/2m$, T e' funzione dei momenti. Nel secondo caso non basta conoscere il valore a per predire con certezza il valore di B , B e' indipendente da A . In questa situazione, dopo la misura di B , se abbiamo ottenuto il valore b_1 , lo stato sara' autostato a di A e b_1 di B . Se abbiamo ottenuto il valore b_2 sara' autostato a di A e b_2 di B . In questo caso si dice che l'autovalore a e' **degenere**. Cioe' a e' degenere se esiste un'osservabile compatibile B tale che esistano piu' coppie di autovalori comuni (a, b_1) ; (a, b_2) ; ecc. con lo stesso a ma b diversi. Cosi' ad esempio p_x e p_y sono indipendenti, una particella puo' avere una determinata componente del momento lungo x , e diverse componenti lungo y , corrispondenti a stati diversi.

Diremo che un **insieme di variabili compatibili** $\{A, B, C, \dots\}$ e' **completo (CSCO)** se non esistono ulteriori variabili compatibili indipendenti. Questo vuol dire che dopo una misura simultanea di tutte le variabili

$$- - - - A - \overset{a}{-} - B - \overset{b}{-} - C - \overset{c}{-} - \dots$$

lo stato finale, che indicheremo con $|abc\dots\rangle$, che e' autostato simultaneo di tutte le variabili, e' sempre **non degenero**. Ovvero, la misura di qualsiasi altra variabile Z compatibile con $A, B, C, \dots$ fornisce con certezza un risultato ben determinato z che e' quindi funzione di $(a, b, c, \dots)$

$$- \overset{abc}{-} - Z - \overset{z}{-} - \quad z = f(a, b, c, \dots)$$

e quindi anche la variabile Z e' funzione delle corrispondenti osservabili $Z = f(A, B, C, \dots)$. Diciamo per questo che e' un insieme completo di variabili compatibili indipendenti (CSCO). La misura simultanea di un CSCO definisce quindi lo stato del sistema nel modo piu' completo possibile in MQ: la misura di una qualunque altra grandezza, o e' compatibile, e allora e' funzione delle precedenti, e non fornisce ulteriori informazioni, oppure e' incompatibile, e allora distrugge l'informazione gia' presente per almeno una delle variabili del CSCO.

La misura di un CSCO e' detta "**osservazione massima**", e definisce completamente lo stato del sistema. Ovviamente, per uno stesso sistema, ci possono essere tanti CSCO diversi. Ad esempio, per un elettrone, potremo avere le 3 coordinate e la componente z dello spin (x, y, z, s_z) , oppure i tre momenti e s_z : (p_x, p_y, p_z, s_z) , o ancora una qualunque combinazione tipo (p_x, y, z, s_x) o ancora energia, quadrato del momento angolare, sua componente lungo z , e spin (E, l^2, l_z, s_z) ecc. Quale sia un CSCO per un dato sistema, e in particolare se un insieme $\{A, B, \dots\}$ di variabili compatibili sia completo o no, e' un problema che deve essere risolto sperimentalmente cercando se ci sono ulteriori variabili compatibili e indipendenti, o, il che e' lo stesso, se c'e' degenerazione tra gli autostati comuni di $\{A, B, \dots\}$. Così' ad esempio per l'elettrone lo spin e' stato ipotizzato dall'esistenza di una degenerazione addizionale negli spettri atomici, non spiegabile con le sole variabili spaziali (x, y, z) ovvero (E, l^2, l_z) , e poi confermata con l'esperimento di Stern e Gerlach, che risolve in due componenti un fascio in cui e' gia' specificato (p_x, y, z) . Se un'insieme di variabili compatibili sia completo o no dipende anche dal tipo di esperimento considerato. Così', se si misurano solo osservabili dipendenti dalle coordinate spaziali, si puo' trascurare lo spin. In generale, se un certo ambito di esperienze non altera gli autostati di alcune

variabili, queste possono essere omesse (il sistema non si muove mai fuori dal sottospazio invariante caratterizzato dagli autovalori iniziali di quelle variabili). Così, nel caso atomico e molecolare, i nuclei atomici si considerano completamente caratterizzati da (x, y, z, I_z) (coordinate del centro di massa, proiezione lungo z dello spin, cioè del momento angolare totale del nucleo), perché alle energie in gioco i gradi di libertà interni del nucleo (cioè dei protoni e neutroni costituenti) non vengono mai eccitati, il nucleo, cioè, resta sempre nel suo stato fondamentale. Il nucleo sarà anche caratterizzato da massa e carica, più eventualmente i suoi momenti multipolari elettromagnetici, se ci sono interazioni che li accoppiano, ma queste sono in tal caso costanti, non variabili dinamiche, finché il nucleo non è eccitato.

Quindi in MQ un sistema è "**preparato**" in uno stato ben definito attraverso un'osservazione massima. A questo punto possiamo precisare meglio il carattere statistico ineliminabile della misura: anche se lo stato del sistema viene specificato in modo completo, e quindi preparato attraverso un'osservazione massima, la misura di un'osservabile incompatibile con le precedenti produrrà una distribuzione statistica di risultati. Questa è intrinseca del carattere della misura, e non dipende dal fatto che semplicemente lo stato prima della misura non sia completamente specificato, e che quindi tale distribuzione statistica rifletta una nostra ignoranza sullo stato iniziale del sistema prima della misura.

Va osservato a questo punto che anche in MQ può darsi il caso che lo stato del sistema non sia completamente definito, perché le operazioni iniziali di preparazione del sistema non costituiscono un'osservazione massima. Ad esempio, un fascio di elettroni emessi da un filamento riscaldato, anche se collimati da una fenditura, avranno una distribuzione statistica di energie e momenti, e così pure statistica sarà l'orientazione dello spin. Si parla in questo caso di stati "**incompletamente specificati**", che vanno trattati con i metodi della statistica classica, cioè come una media statistica, con pesi opportuni, di un'insieme di stati compatibili con la preparazione del sistema. In questo caso, la distribuzione statistica delle misure sarà la sovrapposizione della distribuzione tipicamente quantistica e della distribuzione statistica dovuta alla incompleta preparazione iniziale. Avremo quindi ovviamente anche una meccanica statistica dei sistemi quantistici, "Meccanica Statistica Quantistica".

Ricapitoliamo ancora brevemente la differenza tra MC e MQ. In MC la misura non disturba le proprietà del sistema. Per questo

- Tutte le grandezze fisiche sono simultaneamente misurabili.
- Le grandezze fisiche sono proprieta' "oggettive" del sistema, il sistema possiede sempre valori ben definiti di tutte le grandezze fisiche, anche se queste non sono state misurate, e difatti possono venir misurate in qualunque momento senza alterare lo stato del sistema.
- Lo stato del sistema e' univocamente definito dalla specifica di tutte le variabili indipendenti, a questo punto ogni altra variabile e' una loro funzione.

In MQ la proprieta' fisica viene definita attraverso la misura sul sistema, che in generale ne altera lo stato. Quindi

- Il valore della grandezza fisica e' indeterminato prima della misura, il suo valore viene "creato" dalla misura stessa, non e' una proprieta' del sistema, indipendente dalla misura. Quindi sono ben definite, "esistono", solo le grandezze che sono state misurate.
- Non tutte le variabili sono compatibili.
- Lo stato del sistema e' univocamente definito dalla misura di un CSCO. In tale stato i valori delle altre variabili incompatibili non sono definiti, non "esistono". Questo vuol dire che non e' che abbiano una distribuzione statistica, a noi ignota, ma proprio che non hanno un valore definito sul sistema in esame. Ad esempio sappiamo che una misura di posizione dell'elettrone distrugge l'informazione sul momento. Questo non significa che l'elettrone continui ad avere un momento, ma noi non lo conosciamo, significa che non ha piu' un momento definito. Se l'avesse avrebbe senso una traiettoria ben definita, cosa che e' negata ad esempio dall'esperimento di diffrazione da 2 fenditure, e in generale dal "dualismo onda-particella".

Come gia' menzionato questa interpretazione risolve ad esempio paradossi del tipo: in uno stato $2p$ dell'atomo di idrogeno, c'e' un piano nodale per la funzione d'onda, e quindi probabilita' zero di trovare l'elettrone su questo piano. Allora se l'elettrone avesse coordinata ben definita (anche se ignota) e ad un certo istante si trovasse da una delle 2 parti del piano, come farebbe a passare dall'altra parte? Dal punto di vista della MQ, poiche' lo stato $2p$ non e' autostato della variabile coordinata (di qui la distribuzione di

probabilità) l'elettrone semplicemente non ha una coordinata ben definita, e' diffuso su tutto lo spazio. Se misurassimo la sua coordinata ad un dato istante, localizzandolo, distruggeremmo lo stato $2p$ creando al suo posto un autostato della coordinata. Analogamente nell'effetto tunnel: come fa una particella ad attraversare una barriera di potenziale, in cui la sua energia cinetica diventa negativa? La risposta e' che negli stati stazionari, ad energia ben definita, la particella e' diffusa su tutto lo spazio, ai due lati della barriera e anche nella regione della barriera. Se la particella e' localizzata da una parte della barriera, il suo stato non e' autostato dell'energia, e la sua energia quindi non e' definita.

Questo modo di vedere e' parte dell'interpretazione comunemente accettata della MQ, detta "interpretazione di Copenhagen", perche' dovuta principalmente a Bohr e ai suoi discepoli. Non e' stata condivisa da molti grandi fondatori, ad esempio Einstein, de Broglie e Schrodinger, pero' non ha mai generato contraddizioni, si e' dimostrata fin qui coerente, e soprattutto nessuna delle alternative proposte si e' dimostrata praticabile. L'analisi delle questioni di interpretazione, distinte dalle previsioni della MQ, che sono fin qui completamente convalidate, e' piuttosto difficile ed e' tutt'ora oggetto di ricerca.

Vediamo ancora alcuni dettagli

- Se un sistema si trova in un autostato a della variabile A , una misura di A sul sistema lascia lo stato inalterato. Sappiamo gia' che non cambia il valore di a , ma potrebbe portare da uno stato degenero, diciamo ab_1 , ad un altro stato degenero, ab_2 :

$$- \frac{ab_1}{-} - A - \frac{ab_2}{-} - ?$$

Questo non e' possibile, perche' la degenerazione, come visto, e' conseguenza dell'esistenza di una variabile compatibile B che distingue gli stati. Ma essendo B compatibile, la misura di A non ne altera il valore, e dunque non puo' alterare lo stato iniziale.

- Abbiamo sempre ipotizzato misure ideali, cioe' strumenti di misura fatti nel modo visto (figura 23)

Il sistema entra nello strumento A ed esce in uno degli autostati relativo all'autovalore misurato. Si assume che l'efficienza sia perfetta, cioe' lo strumento non dia statisticamente risultati falsi. Ad esempio

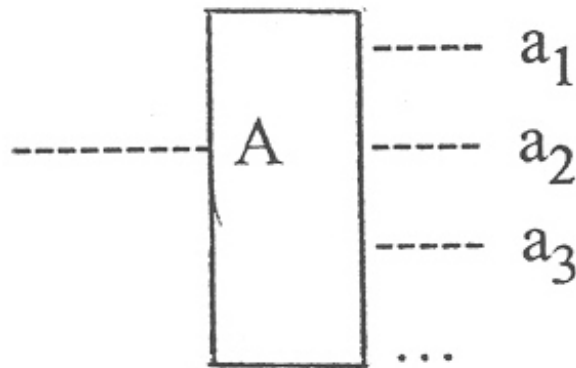


Figure 23: Misura ideale

un filtro polarizzatore lascia passare il 100% dei fotoni polarizzati lungo il suo asse, e blocca il 100% di quelli polarizzati perpendicolarmente. Inoltre assumiamo che lo strumento sia privo di distorsione, cioè dopo la misura di A lo stato sia autostato comune di A , e di tutte le altre variabili B compatibili con A precedentemente misurate. Ad esempio in un apparecchio di Stern e Gerlach per la misura dello spin, il fascio di particelle viene deviato, e quindi il momento, variabile compatibile con la misura dello spin, viene in realtà cambiato di direzione; lo stesso per una misura del modulo del momento attraverso la deflessione di particelle cariche in campi elettrici o magnetici, etc. E' chiaro che queste distorsioni possono essere in linea di principio compensate con arrangiamenti più complicati. Ad esempio Feynman propone un apparecchio di Stern e Gerlach del tipo in figura 24.

O semplicemente, si può tener conto della distorsione nella descrizione dell'esperimento.

Ancora ad esempio la misura di polarizzazione con un filtro distrugge il sistema nella polarizzazione ortogonale, e lo stesso un rivelatore di particelle nel momento in cui ne rivela la posizione. Del resto anche la preparazione del sistema in uno specifico autostato implica la separazione di tutti i sistemi su cui la misura dà autovalori diversi, come

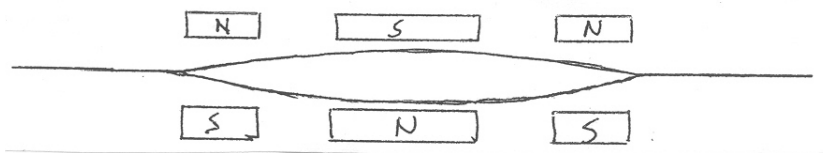


Figure 24: Compensazione delle deflessioni nella misura dello spin

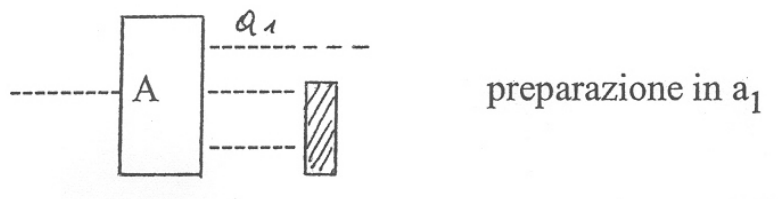


Figure 25: Preparazione dello stato attraverso misura

ad esempio nella situazione (figura 25)

- Un'ulteriore precisazione va fatta nel caso che la variabile abbia uno spettro continuo. In tal caso l'apparecchio di misura non può mai selezionare un singolo valore (il che corrisponderebbe a una risoluzione infinita, e del resto un punto, sull'asse reale, ha lunghezza zero, o come si dice, ha misura nulla), ma solo un intervallo $\Delta = [a, a + \Delta a]$, con ampiezza Δa piccola a piacere, ma sempre finita. Così ad esempio una misura di posizione, tramite l'attraversamento di una fenditura, definisce una particella con coordinata tra x e $x + \Delta x$. Se la particella inizialmente non aveva coordinata ben definita, e aveva una distribuzione di probabilità associata a una certa funzione d'onda, l'effetto della misura è di localizzare la particella, tagliando via le code della funzione d'onda fuori da $[x, x + \Delta x]$ (figura 26). La stessa situazione per un fascio di radiazione che attraversa un monocromatore, in uscita si ha sempre un fascio relativo a un intervallo di frequenze $[\nu, \nu + \Delta \nu]$, con $\Delta \nu$ piccolo quanto si vuole, ma sempre finito.

In questo senso l'effetto della misura è anche detto "**riduzione del**

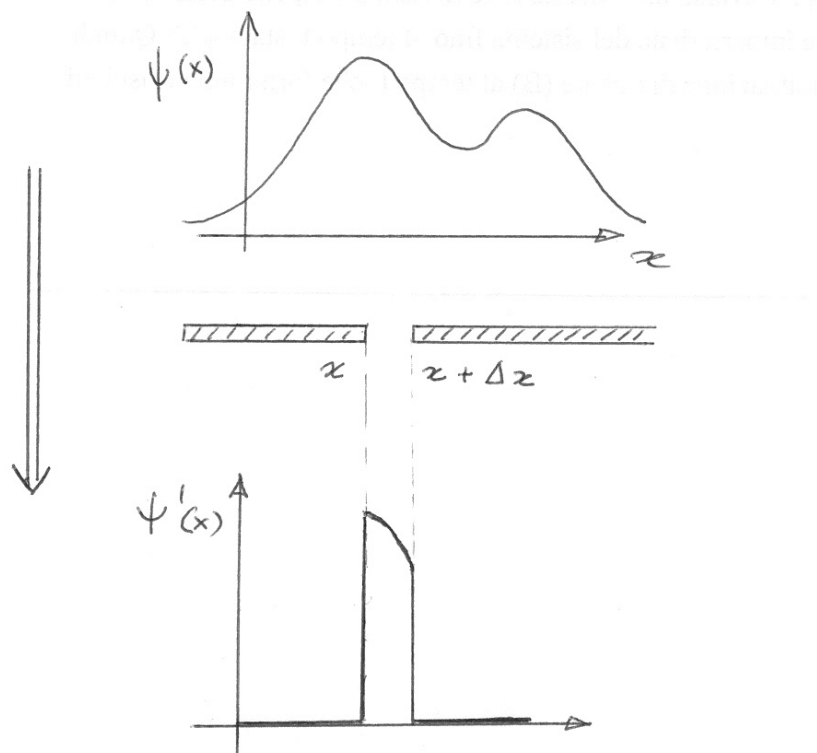


Figure 26: Localizzazione di una particella

pacchetto d'onda".

- Da ultimo abbiamo considerato misure successive simultanee, cioè separate da intervalli di tempo tendenti a zero. Questo non è strettamente necessario, nel senso che se le separazioni temporali sono finite, gli stati evolveranno tra una misura e l'altra, ma possiamo tenerne conto e modificare la descrizione dell'esperimento di conseguenza, esattamente come nel caso della distorsione degli stati per effetto della misura.

Evoluzione Temporale

Fin qui abbiamo considerato proprieta' degli stati e delle misure ad un unico istante di tempo. Generalmente lo stato del sistema, lasciato indisturbato, evolve nel tempo, come in MC. Questo significa che se prepariamo il sistema in un certo stato all'istante iniziale, attraverso la misura di un CSCO, e poi lo lasciamo evolvere indisturbato, i valori medi, e le distribuzioni statistiche di qualunque osservabile (comprese quelle del CSCO), cambiano nel tempo. Ovvero, preparato il sistema nello stesso stato iniziale, ed effettuata una seconda misura dopo un intervallo di tempo variabile, si ottengono risultati generalmente diversi

$$\begin{array}{c} \text{---} A \underbrace{\text{---}^a\text{---}}_{\Delta t_1} R \text{---} \text{---}^{r_i, p_i, \langle R \rangle}\text{---} \text{---} \\ \text{---} A \underbrace{\text{---}^a\text{---}}_{\Delta t_2} R \text{---} \text{---}^{r_i, p'_i, \langle R \rangle'}\text{---} \text{---} \end{array}$$

Riassumiamo questo comportamento dicendo che lo stato del sistema ψ varia nel tempo

$$\psi = \psi(t)$$

L'esperienza mostra che questa evoluzione libera e' strettamente causale, o deterministica, nel senso che lo stato del sistema all'istante t , diciamo $\psi(t)$, e' completamente determinato dallo stato iniziale a t_0 , $\psi(t_0)$. Ovvero, se si ripete piu' volte lo stesso esperimento, partendo sempre dallo stesso stato iniziale, dopo lo stesso intervallo di tempo si trova sempre lo stesso stato finale. Inoltre, fissati t e t_0 , la corrispondenza tra stati iniziale e finale e' sempre biunivoca, nel senso che ogni stato finale e' il corrispondente di un ben determinato stato iniziale, ovvero due stati iniziali diversi non danno mai lo stesso stato finale. Quindi in linea di principio l'evoluzione e' reversibile:

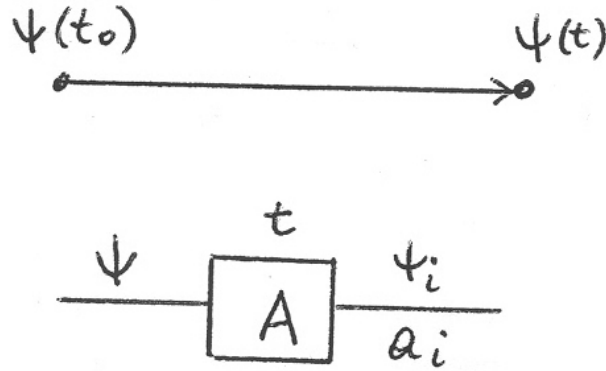


Figure 27: evoluzione imperturbata (sopra), transizione dovuta a misura (sotto)

partendo da un certo stato finale, e invertendo lo stato di moto, (ovvero invertendo il senso del tempo, "inversione temporale") il sistema ritraccia gli stati percorsi, ritornando dopo lo stesso intervallo temporale allo stato iniziale. Ancora l'evoluzione temporale libera non fa salti bruschi, cioè è continua e differenziabile.

Da ultimo, l'evoluzione temporale conserva la sovrapposizione degli stati: se

$$\psi_1(t_0) \rightarrow \psi_1(t), \quad \psi_2(t_0) \rightarrow \psi_2(t)$$

allora

$$\psi(t_0) = c_1\psi_1(t_0) + c_2\psi_2(t_0) \rightarrow \psi(t) = c_1\psi_1(t) + c_2\psi_2(t)$$

Abbiamo quindi due tipi di evoluzione temporale del sistema: quella imperturbata, continua e strettamente causale, e quella dovuta alle misure, brusca e acausale, probabilistica (figura 27).

- Imperturbata, $\psi(t)$ è funzione di t , determinata da $\psi(t_0)$, continua e differenziabile.

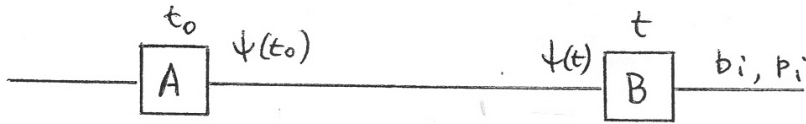


Figure 28: Evoluzione imperturbata tra due misure

- Misura al tempo t , cambiamento brusco e probabilistico da ψ a un autostato ϕ_i di A , quello relativo all'autovalore a_i osservato.

L'evoluzione generale del sistema sarà quindi una successione di evoluzioni temporali libere, continue, inframmezzate dai salti bruschi dovuti alle misure. Lo schema tipico di un esperimento è come in figura 28.

Preparazione del sistema all'istante t_0 attraverso un'osservazione massima $\{A\}$, che definisce lo stato iniziale $\psi(t_0)$. Quindi evoluzione imperturbata del sistema fino al tempo t , stato $\psi(t)$. Quindi analisi dello stato $\psi(t)$ attraverso l'effettuazione di misure $\{B\}$ al tempo t , che forniranno i risultati b_i, p_i .

4.2 I postulati della Meccanica Quantistica

È possibile inquadrare gli aspetti fisici che abbiamo esaminato in uno schema formale che permette di descrivere in modo preciso e quantitativo i fenomeni osservati. Avremo regole che istituiscono una corrispondenza tra grandezze fisiche e enti matematici che le descrivono, e regole che definiscono la struttura degli enti matematici, e quindi le relative regole di calcolo. Quindi in linea di principio sarà possibile impostare la descrizione di un problema fisico associando ad esso la corrispondente descrizione matematica, da questa calcolare le conseguenze, e interpretare di nuovo fisicamente queste ultime, fornendo previsioni teoriche verificabili sperimentalmente.

1. Gli stati di un sistema fisico sono rappresentati da vettori $\{\psi\}$ di uno spazio vettoriale V su C , dotato di prodotto scalare.

STATI $\leftrightarrow$ VETTORI

La natura della corrispondenza è tale che 2 vettori ψ_1 e ψ_2 corrispondono allo stesso stato se e solo se $\psi_1 = c\psi_2$, $c \neq 0$. Il vettore nullo non

rappresenta nessuno stato.

Questo postulato formalizza il principio di sovrapposizione: se ψ_1 e ψ_2 rappresentano due stati del sistema, allora anche $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ rappresenta un possibile stato del sistema. Poiche' un coefficiente moltiplicativo non ha alcun significato fisico, questo permette di adoperare (per comodita') vettori normalizzati:

$$\psi \rightarrow \psi' = \frac{\psi}{\|\psi\|} \quad \|\psi'\| = 1$$

Adesso ψ' e' normalizzato. Ricordiamo pero' che resta ancora possibile moltiplicarlo per un numero complesso di modulo 1 (fattore di fase $e^{i\phi}$, $\phi \in R$) senza cambiare lo stato. Si dice che il vettore che rappresenta lo stato e' determinato a meno di un fattore di fase. Osserviamo ancora che un fattore di fase globale (cioe' che moltiplica tutti i vettori per lo stesso fattore) e' completamente irrilevante, ma i fattori di fase relativi di due vettori sono essenziali, ad es.

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 = c_1(\psi_1 + \frac{c_2}{c_1}\psi_2)$$

per cui c_1 e c_2 singolarmente sono irrilevanti, ma il loro rapporto e' fondamentale. Quindi, se si moltiplicano ψ_1 e ψ_2 per due fattori di fase diversi $\psi'_1 = e^{i\phi_1}\psi_1$ e $\psi'_2 = e^{i\phi_2}\psi_2$, il vettore

$$\psi' = c_1\psi'_1 + c_2\psi'_2 = e^{i\phi_1}(c_1\psi_1 + e^{i(\phi_2-\phi_1)}c_2\psi_2) \neq c\psi$$

Si puo' anche dire che la corrispondenza e' biunivoca tra stati fisici e "raggi" dello spazio V , dove per raggi si intendono i sottospazi monodimensionali generati da un singolo vettore

$$\langle \psi \rangle = \{c\psi\}$$

solo che e' piu' scomodo operare con i raggi che con i vettori.

Osserviamo da ultimo che generalmente il V che descrive gli stati della MQ ha dimensione infinita. Spesso anche gli si attribuisce una struttura matematica precisa per cui e' detto "spazio di Hilbert", noi non ce ne occuperemo a questo livello.

2. Le osservabili del sistema sono rappresentate da operatori lineari hermitiani A su V , dotati di un insieme completo di autovettori.

OSSERVABILI $\leftrightarrow$ OPERATORI

Ogni operatore di questo tipo rappresenta un'osservabile, cioè la corrispondenza è biunivoca. Chiameremo quindi indifferentemente A l'osservabile e l'operatore corrispondente.

Assumeremo dunque che ogni operatore relativo ad un'osservabile abbia una base ortonormale di autovettori

$$A\phi_i = a_i\phi_i \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\psi \in V \Rightarrow \psi = \sum_i c_i \phi_i \quad c_i = \langle \phi_i | \psi \rangle$$

Osserviamo che questo è assicurato per un operatore hermitiano in uno spazio a dimensione finita, ma non è necessariamente vero nel caso a dimensione infinita, per questo lo si richiede esplicitamente.

3. Supponiamo che il sistema si trovi nello stato ψ , con $\|\psi\| = 1$, e si misuri l'osservabile A . Allora

- i possibili risultati della misura sono gli autovalori a_i dell'operatore A . Da qui la richiesta che l'operatore sia hermitiano, cosicché i suoi autovalori sono necessariamente reali, come i risultati delle misure.
- Se a_i non è degenere, e l'autovettore corrispondente è ϕ_i , la probabilità p_i di ottenere il risultato a_i è data da:

$$p_i = |c_i|^2 = |\langle \phi_i, \psi \rangle|^2 = \langle \psi, \phi_i \rangle \langle \phi_i, \psi \rangle$$

cioè il modulo quadro del coefficiente di sviluppo di ψ relativo al vettore di base ϕ_i . Quindi in generale il modulo quadro del prodotto scalare

$$\langle \phi, \psi \rangle$$

fornisce la probabilità che una misura sullo stato iniziale ψ lo trovi nello stato finale ϕ . Per questo il prodotto scalare stesso è detto ampiezza di probabilità di trovare ψ in ϕ .

- Se ci sono autovalori degeneri, adoperiamo un doppio indice per indicizzare la base:

$$A\phi_{ij} = a_i\phi_{ij}$$

dove i numera gli autovalori diversi, e j conta gli autovettori linearmente indipendenti relativi ad un autovalore a_i assegnato. In tal caso e':

$$\psi = \sum_{ij} c_{ij} \phi_{ij}$$

$$p_i = \sum_j |c_{ij}|^2 = \sum_j |\langle \phi_{ij}, \psi \rangle|^2$$

- Consideriamo

$$\langle \psi, A\psi \rangle = \sum_i c_i^* a_i c_i = \sum_i p_i a_i = \langle A \rangle$$

Otteniamo cosi' una semplice ma importantissima espressione per il valor medio dell'osservabile A , che rapprenenta il valor medio dei risultati di un gran numero di misure identiche ripetute sempre sullo stesso sistema preparato nello stato ψ :

$$\langle A \rangle = \langle \psi, A\psi \rangle$$

Osserviamo ancora come $\langle A \rangle$ dipenda oltre che dall'osservabile A anche dal particolare stato ψ considerato, che e' in generale sottinteso. Se si vuole indicarlo, spesso si mette a pedice $\langle A \rangle_\psi$

Osserviamo anche che se $A\psi = a\psi$ e' $\langle A \rangle = a$ cioe' il valor medio coincide con l'autovalore, e che per un operatore hermitiano $A^+ = A$ il valor medio e' sempre reale:

$$\langle A \rangle = \langle \psi, A\psi \rangle = \langle A\psi, \psi \rangle = \langle \psi, A\psi \rangle^* = \langle A \rangle^*$$

- Se consideriamo l'operatore

$$P_i = |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$$

per il caso di un autovalore non degenerare, o in generale

$$P_i = \sum_j |\phi_{ij}\rangle\langle\phi_{ij}|$$

relativo a un autovalore degenerare a_i , questi sono operatori di proiezione ortogonale (e quindi hermitiani) che proiettano sull'autospazio

V_i relativo ad a_i . In tal caso si puo' esprimere la probabilita' p_i di ottenere a_i come risultato della misura di A come

$$p_i = \langle \psi, P_i \psi \rangle = \langle P_i \rangle$$

cioe' le probabilita' corrispondono ai valori medi degli operatori di proiezione sugli autospazi corrispondenti agli autovalori ottenuti. Gli operatori di proiezione stessi si possono considerare come osservabili, con autovalori 1 e 0, a seconda che l'autovettore appartenga al sottospazio V_i , o al suo complemento ortogonale. Rappresentano quindi la misura che risponde alla domanda: Il sistema si trova in uno stato appartenente a V_i ? E in particolare, per il caso monodimensionale

$$P = |\phi\rangle\langle\phi|$$

alla domanda: il sistema si trova nello stato ϕ ? Il suo valore di aspettazione rappresenta quindi la frazione di volte che si e' ottenuto il risultato 1, ovvero la probabilita' della risposta affermativa. Di nuovo questa probabilita', come visto sopra, e' il modulo quadro dell'ampiezza $\langle\phi, \psi\rangle$, dove ψ e' lo stato iniziale del sistema.

- Da qui si vede la necessita' dell'ipotesi che ogni osservabile abbia una base di autovettori, il che permette di sviluppare ogni vettore dello spazio come combinazione lineare della base. E' infatti

$$\langle\psi, \psi\rangle = 1 = \sum_i |c_i|^2 = \sum_i p_i$$

Assicura cioe' che la somma delle probabilita' sia 1. Ancora, se $\{\phi_i\}$ non fosse una base, ci sarebbe qualche vettore ψ ortogonale a tutti i vettori di base, e si avrebbe $p_i = 0$ per qualunque risultato della misura.

- Fin qui abbiamo assunto ψ normalizzato, e' facile generalizzare al caso di ψ qualunque:

$$\psi' = \frac{\psi}{||\psi||}$$

Allora ψ' e' normalizzato, ed e'

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \Rightarrow \psi' = \sum_i c'_i \phi_i, \quad c'_i = \frac{c_i}{||\psi||}$$

Otteniamo cosi'

$$p_i = |c'_i|^2 = \frac{|c_i|^2}{\langle \psi, \psi \rangle} =$$

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \psi, A\psi \rangle}{\langle \psi, \psi \rangle}$$

Quest'ultima rappresenta l'espressione piu' generale per il valor medio, e cosi' per analogia ogni espressione di questo tipo, relativamente ad un operatore A qualunque, si dice valor medio dell'operatore A relativamente al vettore ψ . Si dice anche "valore di aspettazione", come sinonimo di valor medio, e' il valore atteso per la misura di A (come valor medio). E cosi' anche per le probabilita' continua a valere in generale

$$p_i = \langle P_i \rangle$$

- Oltre al valor medio, possiamo caratterizzare la distribuzione statistica dei risultati con il suo scarto quadratico medio, definito come il valor medio delle differenze tra i valori misurati e il valor medio:

$$(\Delta A)^2 = \sum_i p_i (a_i - \langle A \rangle)^2$$

Se consideriamo l'operatore A' , $A' = A - \langle A \rangle$, che e' hermitiano ed ha come autovalori $a'_i = a_i - \langle A \rangle$, lo scarto quadratico medio delle misure non e' altro che il valor medio di A'^2

$$(\Delta A)^2 = \langle A'^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

Ora e' anche

$$(\Delta A)^2 = \langle A'\psi, A'\psi \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)\psi, (A - \langle A \rangle)\psi \rangle \geq 0$$

come prodotto del vettore $A'\psi$ con se stesso. In particolare tale valore sara' nullo se e solo se $A'\psi = 0$, cioe'

$$A\psi = \langle A \rangle \psi$$

ovvero ψ e' autovettore di A . Ritroviamo cosi' il risultato che tutti e soli gli stati che danno con certezza un risultato per A sono i suoi autovettori.

- Con la definizione di scarto quadratico medio, e della sua radice quadrata, la "varianza", possiamo dare una formulazione precisa del principio di indeterminazione. Dai postulati si ricava facilmente la disuguaglianza relativa al prodotto delle varianze di due osservabili, A e B :

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|$$

Ad esempio, per la coordinata e il momento, come vedremo, e' $[x, p_x] = i\hbar$, da cui anche

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Per due osservabili A e B il cui commutatore non sia una costante, l'indeterminazione non sara' piu' costante, ma dipendente dallo stato considerato.

4. Dopo la misura che ha fornito l'autovalore a_i , lo stato del sistema e' l'autovettore corrispondente. Nel caso non degenerare e':

$$A\phi_i = a_i\phi_i \quad \psi = \sum_i c_i\phi_i$$

Se la misura fornisce l'autovalore a_k lo stato del sistema dopo la misura e' ϕ_k . Quindi

sistema nello stato ψ - misuro A , ottengo $a_k \Rightarrow$ il sistema viene forzato in ϕ_k

Se c'e' degenerazione, avremo in generale

$$\psi = \sum_{ij} c_{ij}\phi_{ij} \xrightarrow{a_k} \psi' = \sum_j c_{kj}\phi_{kj}$$

ovvero, adoperando l'operatore di proiezione P_k

$$\psi' = P_k\psi$$

In definitiva la misura, una volta che sia ottenuto il risultato a_k , taglia via dallo stato iniziale ψ tutte le componenti relative ad autovalori

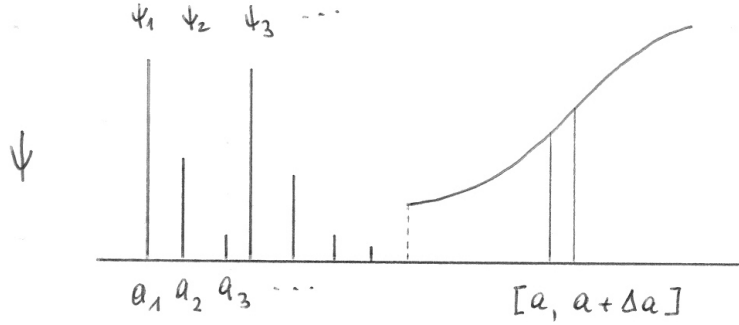


Figure 29: selezione di un autostato attraverso la misura

diversi $a_i, i \neq k$. Osserviamo che lo stato ψ' così definito non è più normalizzato, questo non ha alcun significato, basta rinormalizzarlo (se si vuole) dividendolo per la sua norma.

Quindi la misura agisce come una specie di filtro (figura 29), lascia passare una sola delle componenti di ψ , relativa all'autovalore osservato, e azzerà tutte le altre componenti. Le probabilità di ottenere i vari risultati a_k sono date dalle norme quadrate delle varie componenti in ψ iniziale, ma solo una di queste passa attraverso la misura.

Se in particolare $\psi = \phi_k$, lo stato attraverserà la misura inalterato, fornendo con certezza il valore a_k . Possiamo ancora vedere come la misura di un CSCO $\{A, B, C, \dots\}$ determini univocamente lo stato del sistema, partendo da uno stato iniziale arbitrario (anche non noto) ψ . La misura di A fornisce il risultato a_k , a cui corrisponde una combinazione lineare dei soli autovettori relativi a quell'autovalore, una successiva misura di B fornisce il valore b_l , che sceglie all'interno di quella combinazione lineare solo gli autovettori relativi a b_l , e così via, fino a che l'ultima misura fornisce un unico autovettore, relativo alla sequenza di autovalori $(a_k, b_l, c_m, \dots)$, che caratterizza completamente lo stato dopo le misure.

5. L'evoluzione temporale degli stati descritta da un'equazione differen-

ziale del primo ordine nel tempo, detta equazione di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = H(t)\psi(t)$$

L'equazione è del primo ordine, questo assicura che la soluzione sia completamente determinata noto lo stato ψ all'istante iniziale, consistente col fatto che ψ determina completamente lo stato del sistema. Ad esempio, se si avesse un'equazione del secondo ordine, assieme a ψ occorrerebbe conoscere anche il valore della sua derivata prima rispetto a t per determinare completamente la soluzione. Inoltre H è un operatore lineare, quindi l'equazione è lineare, come richiesto affinché conservi nel tempo la sovrapposizione degli stati.

Qui H , detto operatore hamiltoniano, è hermitiano e rappresenta l'osservabile energia del sistema. Quindi H ha un doppio ruolo: da una parte determina l'evoluzione temporale degli stati, dall'altra è l'operatore corrispondente all'energia del sistema. Abbiamo dunque due equazioni che coinvolgono H

- Una è l'equazione ad autovalori per H

$$H\psi = E\psi$$

che determina i valori di energia possibili per il sistema (i livelli energetici, $E_0, E_1, \dots$), e gli stati corrispondenti, cioè gli stati con energia ben determinata, tali cioè che una misura di energia fornisce con certezza un ben determinato valore. Questa è detta "Equazione di Schrödinger indipendente dal tempo", o brevemente Equazione di Schrödinger.

- La seconda è l'equazione vista

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = H\psi$$

detta "Equazione di Schrödinger dipendente dal tempo". Qui il ruolo dell'hamiltoniano è di determinare l'evoluzione temporale del sistema, cioè come gli stati ψ del sistema cambiano nel tempo: dato $\psi(t_0)$ all'istante iniziale t_0 determina $\psi(t)$ ad ogni istante successivo.

$$\psi(t_0) \rightarrow \psi(t)$$

La cosa ragguardevole è che lo stesso operatore H compare in entrambe.

4.3 Aspetti elementari dell'evoluzione temporale

Vediamo alcuni aspetti elementari

- (a) L'hermiticita' di H assicura la conservazione della norma di ψ nel tempo. Si dice per questo che l'evoluzione e' unitaria

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\|\psi\|^2 &= \frac{d}{dt}\langle\psi, \psi\rangle = \langle\frac{d}{dt}\psi, \psi\rangle + \langle\psi, \frac{d}{dt}\psi\rangle = \\ &\langle\frac{H}{i\hbar}\psi, \psi\rangle + \langle\psi, \frac{H}{i\hbar}\psi\rangle = \frac{i}{\hbar}(\langle H\psi, \psi\rangle - \langle\psi, H\psi\rangle) = 0\end{aligned}$$

- (b) Per prima cosa assumiamo che H non dipenda dal tempo. Questo e' certamente vero per un sistema isolato.

- Consideriamo inizialmente uno stato ψ che sia autostato di H

$$H\psi = E\psi$$

al tempo $t = 0$, e facciamo l'ipotesi che la soluzione si possa scrivere nella forma

$$\psi(t) = f(t)\psi$$

Sostituendo nell'equazione dipendente dal tempo otteniamo allora

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{df}{dt}\psi &= Ef\psi \\ \frac{df}{f} &= -\frac{iE}{\hbar}dt\end{aligned}$$

e integrando

$$f(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$$

con la condizione iniziale $f(0) = 1$. Si verifica immediatamente che la

$$\psi(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}\psi$$

e' soluzione dell'equazione, e per l'unicita' della soluzione, fissata la condizione iniziale $\psi(0) = \psi$, e' l'unica soluzione.

Vediamo quindi il fatto importante che per gli autostati dell'hamiltoniano, l'evoluzione temporale si riduce ad un fattore di fase oscillante, con frequenza angolare

$$\omega = \frac{E}{\hbar}$$

(che e' la stessa cosa di $E = h\nu$). Poiche' un fattore di fase (che e' un numero complesso di modulo uno, anche se variabile nel tempo) non ha alcun significato fisico, di fatto gli autostati di H sono stati particolari che non cambiano nel tempo. Per questo sono detti "stati stazionari". Tutte le grandezze che si possono misurare, valori medi e probabilita' dei vari risultati, sono indipendenti dal tempo

$$\langle A \rangle_t = \langle \psi(t), A\psi(t) \rangle = \langle e^{-i\omega t}\psi, Ae^{-i\omega t}\psi \rangle = \langle \psi, A\psi \rangle = \langle A \rangle_{t_0}$$

e cosi' per le probabilita' di transizione

$$|\langle \phi_i, \psi(t) \rangle|^2 = |\langle \phi_i, \psi \rangle|^2$$

Quindi se il sistema si trova in autostato di H all'istante iniziale, e non viene disturbato, resta in tale stato indefinitamente.

- Consideriamo adesso uno stato ψ generico, che possiamo sviluppare in autostati dell'hamiltoniano

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad H\psi_n = E_n \psi_n$$

Poiche' l'evoluzione temporale e' lineare e'

$$\psi(t) = \sum_n c_n \psi_n(t) = \sum_n c_n e^{-i\omega_n t} \psi_n$$

Adesso lo stato ψ cambia nel tempo, perche' e' combinazione lineare di stati con coefficienti che cambiano nel tempo. Questo perche' i fattori di fase dipendenti dal tempo che compaiono nello sviluppo sono diversi, oscillano con frequenze diverse $\omega_n = E_n/\hbar$. Avremo per i valori di aspettazione

$$\langle A \rangle = \langle \sum_n c_n e^{-i\omega_n t} \psi_n, A \sum_m c_m e^{-i\omega_m t} \psi_m \rangle$$

$$= \sum_n \sum_m c_n^* c_m e^{-i\omega_{nm}t} A_{nm}$$

dove

$$\omega_{nm} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \quad A_{nm} = \langle \psi_n, A \psi_m \rangle$$

Adesso il valor medio di A oscilla nel tempo con le frequenze caratteristiche ω_{nm} , dette "frequenze di Bohr", in quanto sono le frequenze legate attraverso la regola di Bohr, che qui ritroviamo, ai "salti energetici" tra i due livelli E_n e E_m . Quindi ogni osservabile avr  un valor medio che oscilla nel tempo con queste frequenze caratteristiche. Ad esempio, se A   il momento di dipolo del sistema, che accoppia con il campo elettromagnetico, questo causer  l'emissione di radiazione elettromagnetica con queste frequenze. Osserviamo ancora che le frequenze sono caratteristiche intrinseche del sistema, in quanto dipendono solo dai suoi livelli energetici (cioe' dal suo hamiltoniano), ma le intensita', cioe' il valore di $c_n^* c_m A_{nm}$ dipendono e dallo stato iniziale ψ , attraverso i coefficienti di sviluppo c_n , e dalla particolare osservabile A considerata, attraverso gli elementi di matrice A_{nm} . Ovviamente, se un particolare $c_k = 0$, saranno assenti le frequenze ω_{kn} , e lo stesso se $A_{kn} = 0$. In particolare data un'osservabile A , spesso solo certi elementi di matrice sono non nulli. Gli annullarsi sistematici di A_{nm} per certe classi di stati ψ_n sono dette "regole di selezione". Ad esempio per l'operatore di dipolo elettrico sono permesse transizioni solo tra stati atomici che differiscono di un'unit  per il valore del numero quantico l , la regola di selezione  

$$l \rightarrow l \pm 1$$

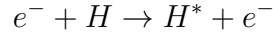
cioe'

$$A_{ij} = 0 \text{ se } |l_i - l_j| \neq 1$$

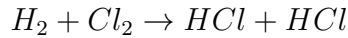
In generale questa situazione descrive tutti quei fenomeni in cui prepariamo lo stato iniziale del sistema in uno stato non stazionario, ad esempio un esperimento di collisione

$$A + B \rightarrow C + D$$

dove due particelle si avvicinano, collidono, e poi si separano nuovamente, magari diverse da quelle iniziali. A e B possono essere ad esempio un elettrone e un atomo di idrogeno, e C e D l'elettrone che emerge con momento e energia differenti, e l'atomo in uno stato eccitato,



oppure due molecole, e si ha una reazione chimica, come



- (c) Un'altra tipica situazione e' una transizione causata da una perturbazione esterna dipendente dal tempo. In questo caso l'hamiltoniano diventa dipendente dal tempo, generalmente perche' all'hamiltoniano proprio del sistema H_0 si aggiunge un ulteriore pezzo $H_1(t)$ che descrive la perturbazione

$$H(t) = H_0 + H_1(t)$$

Ad esempio un campo elettromagnetico esterno oscillante agisce sulle particelle cariche che compongono il sistema. Questo causa transizioni tra gli stati del sistema. Supponiamo che al tempo iniziale $t_0 = 0$ (in cui viene accesa la perturbazione) il sistema si trovi in un autostato ψ_i di H . Per effetto della perturbazione, lo stato evolvera' nel tempo (l'hamiltoniano adesso e' $H(t)$, non piu' H_0), avremo $\psi_i(t)$ con la condizione iniziale $\psi_i(t) = \psi_i$ a $t = 0$. Al tempo t si va a vedere la probabilita' che il sistema si trovi in autostato ψ_f di H_0 , e' allora

$$p_{fi} = |\langle \psi_f, \psi_i(t) \rangle|^2$$

che e' detta probabilita' di transizione (sara' l'intensita' di una riga spettrale in spettroscopia). Osserviamo come lo stato $\psi(t)$ evolva con continuita' dall'autostato iniziale, non ci sono piu' salti discontinui tra stati diversi (aspetto oscuro della teoria di Bohr). E' solo quando andiamo ad analizzare lo stato finale in autostati di H_0 che troviamo probabilita' di transizione su autostati diversi. Nel caso dell'hamiltoniano dipendente da t l'integrazione dell'equazione dipendente dal tempo e' molto piu' difficile. Se la perturbazione e'

piccola, si possono ancora ottenere soluzioni analitiche approssimate, altrimenti e' necessario ricorrere a tecniche numeriche per ricavare la soluzione in ogni caso particolare.

5 La descrizione dei sistemi quantistici

L'impostazione che si è vista fin qui è molto generale, ma non dice concretamente quali siano le osservabili che descrivono un particolare sistema, come sia fatto lo spazio degli stati (cioè dei vettori di stato) e i corrispondenti operatori. In ultima analisi questo dipende dal sistema considerato, e deve venir dedotto dall'esperienza, formulando la teoria in modo da riprodurre i dati sperimentali. Di fatto basta definire questa corrispondenza per i sistemi elementari, e poi estenderla naturalmente a un qualsivoglia sistema composto. Vi sono in realtà diversi argomenti generali che suggeriscono la forma specifica delle equazioni, che possono differire anche in relazione alla completezza della descrizione fisica inclusa. Ad esempio, noi ci limiteremo alla trattazione più semplice, che ignora gli effetti relativistici, e si limita a considerare solo l'interazione coulombiana tra particelle cariche. Come accennato all'inizio, questa peraltro costituisce un'eccellente approssimazione per la descrizione della struttura della materia, tuttavia non rende conto di numerosi piccoli effetti che possono essere poi descritti introducendo opportuni raffinamenti. Ancora per semplicità ci limiteremo alla descrizione degli stati attraverso funzioni (le cosiddette funzioni d'onda), rinunciando a una formulazione in termini di vettori astratti, più generale.

5.1 Gli stati di una particella classica

Per particella classica intendiamo la descrizione quantistica di una particella che ha analogo classico, tale cioè che le uniche osservabili indipendenti sono le sue tre coordinate e i tre momenti

$$\{x, y, z, p_x, p_y, p_z\}$$

che verranno spesso più comodamente indicati con $\{q_i, p_i\}, i = 1, 2, 3$.

5.1.1 Caso unidimensionale

Consideriamo per prima cosa il caso unidimensionale (1D).

- Per definizione, l'algebra delle osservabili è generata da $\{q, p\}$. Questo significa che ogni altra osservabile è loro funzione, $F(q, p)$.
- L'algebra è completamente definita dal commutatore fondamentale

$$[q, p] = i\hbar$$

che consideriamo come dato. Di fatto ci sono diversi argomenti che portano a questa posizione, che tralasciamo a questo livello.

- Lo spazio degli stati e'

$$V = \{\psi(q)\}$$

cioe' l'insieme delle funzioni della variabile reale $q \in [-\infty, \infty]$ a valori complessi

$$\psi : R \rightarrow C$$

Per questo vengono chiamate indifferentemente "stati" del sistema, vettori di stato, funzioni di stato, o comunemente, "funzioni d'onda". Il prodotto scalare e' definito da

$$\langle \psi, \phi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(q)^* \phi(q) dq$$

L'integrale deve essere ben definito, e quindi convergente, per ogni coppia di funzioni. Questo e' vero se ψ e' normalizzabile, esiste cioe' finito

$$\|\psi\|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(q)|^2 dq < \infty$$

Questo significa che lo spazio V contiene solo le funzioni normalizzabili, solo esse rappresentano possibili stati del sistema. Questo implica in particolare che le funzioni si annullino all'infinito, e in modo sufficientemente rapido cosi' che l'integrale converga a $\pm\infty$:

$$\psi(q) \rightarrow 0 \quad \text{per} \quad q \rightarrow \pm\infty$$

- Gli operatori corrispondenti alle osservabili q e p agiscono sulle funzioni d'onda, e sono definiti da

$$\hat{q}\psi = q\psi$$

cioe' l'operatore $\hat{q}$ moltiplica semplicemente per q la funzione $\psi(q)$, e

$$\hat{p}\psi = -i\hbar \frac{d}{dq}\psi$$

cioe' deriva $\psi(q)$ rispetto alla coordinata q , e la moltiplica per la costante $-i\hbar$. Cosi' ad esempio, per $\psi(q) = e^{-aq^2}$, e'

$$\hat{q}\psi = qe^{-aq^2} \quad \hat{p}\psi = 2i\hbar a q e^{-aq^2}$$

L'operatore definito da una qualsiasi funzione delle osservabili q e p e' la stessa funzione degli operatori relativi

$$\hat{F}(q, p) = F(\hat{q}, \hat{p}) = F(q, -i\hbar d/dq)$$

Ancora, d'ora in avanti ometteremo il segno $\hat{}$ sugli operatori, che saranno evidenti dal contesto

- Verifichiamo che con la definizione data gli operatori q e p soddisfano la regola di commutazione assegnata, facendoli agire su una funzione $\psi(q)$ generica:

$$\begin{aligned} [q, p] \psi(q) &= q(-i\hbar \frac{d}{dq} \psi) - (-i\hbar \frac{d}{dq})(q\psi) = \\ &= -i\hbar q \frac{d\psi}{dq} + i\hbar \psi + i\hbar q \frac{d\psi}{dq} = i\hbar \psi \end{aligned}$$

da cui

$$[q, p] = i\hbar$$

- Verifichiamo ancora l'hermiticita' di q e p . E'

$$\langle \psi, q\phi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(q)^* q\phi(q) dq = \int_{-\infty}^{+\infty} (q\psi(q))^* \phi(q) dq = \langle q\psi, \phi \rangle$$

dal momento che q e' reale e la moltiplicazione tra funzioni e' commutativa. Per p e'

$$\begin{aligned} \langle \psi, p\phi \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(-i\hbar \frac{d}{dq})\phi dq = \\ &= -i\hbar [\psi(q)^*\phi(q)]_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} (-i\hbar \frac{d}{dq}\psi)^*\phi dq = \langle p\psi, \phi \rangle \end{aligned}$$

avendo integrato per parti. Osserviamo il ruolo del fattore i nella definizione dell'operatore p , e' grazie ad esso che il cambiamento di segno che viene dall'integrazione per parti e' compensato da quello che proviene dalla coniugazione di i quando si porta a sinistra nel prodotto scalare.

- Il valor medio, o valore di aspettazione di una qualunque osservabile e' dato dalla solita espressione

$$\langle A \rangle = \langle \psi, A\psi \rangle$$

che nel nostro caso diventa

$$\langle A \rangle = \int \psi(q)^* A(q, p) \psi(q) dq$$

as esempio per il valor medio della posizione x e'

$$\bar{x} = \langle x \rangle = \int \psi(x)^* x \psi(x) dx$$

- Questa descrizione del sistema, attraverso funzioni delle coordinate $\psi(q)$, e' detta "rappresentazione delle coordinate", ed equivale alla scelta di $\{q\}$ come CSCO.
- Interpretazione di $|\psi(q)|^2$ come densita' di probabilita'. Sia

$$\Delta = [x, x + \Delta x]$$

un intervallo di coordinate, e P_Δ l'osservabile che misura se la particella si trova in Δ , cioe' che vale 1 se $x \in \Delta$, e 0 altrimenti. Avremo l'operatore corrispondente

$$\hat{P}_\Delta f(x) = \begin{cases} f(x) & \text{se } x \in \Delta \\ 0 & \text{se } x \notin \Delta \end{cases}$$

La probabilita' p_Δ che una particella descritta dalla funzione $\psi(x)$ si trovi in Δ e' data dal valore di aspettazione dell'operatore corrispondente:

$$p_\Delta = \langle \psi, \hat{P}_\Delta \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* \hat{P}_\Delta \psi(x) dx = \int_{\Delta} \psi(x)^* \psi(x) dx$$

$$\text{per } \Delta \rightarrow 0 \quad p_\Delta \rightarrow |\psi(x)|^2 dx = dp(x)$$

Quindi $|\psi(x)|^2$ rappresenta la densita' di probabilita' di trovare la particella in x , ovvero la probabilita' di trovare la particella in un intervallino infinitesimo dx attorno ad x e'

$$dp = |\psi(x)|^2 dx \quad |\psi(x)|^2 = \frac{dp}{dx}$$

5.1.2 Caso tridimensionale

Quanto detto si generalizza immediatamente al caso tridimensionale (3D)

- L'algebra delle osservabili e' generata da coordinate e momenti

$$\{x, y, z, p_x, p_y, p_z\}$$

con le relazioni di commutazione

$$[q_i, q_j] = 0 \quad [p_i, p_j] = 0 \quad [q_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$$

cioe' le uniche osservabili che non commutano sono una coordinata e il momento corrispondente, ad es. $[x, p_x] = i\hbar$. A ogni osservabile funzione di coordinate e momenti corrisponde l'operatore dato dalla stessa funzione degli operatori coordinata e momento:

$$F(q_i, p_j) \rightarrow \hat{F} = F(\hat{q}_i, \hat{p}_j)$$

- Gli stati del sistema sono rappresentati da funzioni delle 3 coordinate $\psi(x, y, z)$ a valori complessi, normalizzabili.

$$V = \{\psi(x, y, z)\} \quad \psi : R^3 \rightarrow C$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, y, z)|^2 dx dy dz < \infty$$

e in generale il prodotto scalare e' definito da

$$\langle \psi, \phi \rangle = \int \psi(x, y, z)^* \phi(x, y, z) dx dy dz$$

- Gli operatori relativi a coordinate e momenti sono definiti da

$$\hat{x}\psi = x\psi$$

$$\hat{p}_x\psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

e analogamente per y e z. Quindi l'operatore coordinata e' puramente moltiplicativo, moltiplica la funzione per la coordinata stessa, mentre l'operatore momento ne fa la derivata rispetto alla variabile corrispondente.

- In particolare per ogni funzione delle coordinate, l'operatore $\hat{V}$ è la moltiplicazione per la stessa funzione delle coordinate. Se ho $V(x, y, z)$, è

$$\hat{V}\psi = V(x, y, z)\psi$$

Per il quadrato del momento è

$$p_x^2\psi = p_x p_x \psi = (-i\hbar)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \Delta$$

dove si è definito l'operatore "laplaciano" Δ che è la somma delle 3 derivate seconde, che ricorre molto frequentemente

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Ricordando che l'operatore Hamiltoniano del sistema rappresenta la sua energia totale (cinetica più potenziale) espressa in funzione di coordinate e momenti, avremo

$$H(q, p) = T + V = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z)$$

a cui corrisponde l'operatore quantistico

$$\hat{H} = \hat{p}^2/2m + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x, y, z)$$

- In definitiva, l'equazione di Schrödinger $H\psi = E\psi$ per una particella in un potenziale $V(x, y, z)$ è

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V(x, y, z)\psi = E\psi$$

Ad esempio per un potenziale coulombiano attrattivo avremo

$$V(x, y, z) = -\frac{1}{r} = -\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

5.2 Proprieta' generali delle soluzioni

Consideriamo adesso alcune proprieta' generali dell'equazione di Schrödinger

- Supponiamo che l'hamiltoniano sia reale, cioe' non contenga numeri complessi. Ad esempio tale e' H che abbiamo considerato per una particella in un potenziale esterno. Quindi per ipotesi e' $H^* = H$. In tal caso si puo' sempre scegliere una base di autofunzioni tutte reali. Infatti

$$H\psi = E\psi \Rightarrow (H\psi)^* = (E\psi)^* \\ H\psi^* = E\psi^*$$

ricordando che E e' reale. Quindi ψ e ψ^* sono entrambe autofunzioni relative all'autovalore E . Allora, o coincidono, e quindi ψ e' reale, oppure possiamo prendere due loro combinazioni lineari indipendenti e reali

$$\psi_1 = \psi + \psi^* \\ \psi_2 = -i(\psi - \psi^*)$$

corrispondenti alla parte reale e immaginaria di ψ separatamente (a meno della normalizzazione). Queste due soluzioni reali sono completamente equivalenti alle precedenti. Quindi, nell'ipotesi vista, se un autovalore e' non degenere, necessariamente l'autofunzione corrispondente e' reale, se e' degenere, comunque si puo' scegliere una base di autofunzioni reali. Questa e' un'importante semplificazione del problema ad autovalori per H , significa che e' sufficiente cercare le soluzioni nel campo reale.

Osserviamo pero' che H non e' necessariamente sempre reale, ad esempio non lo e' in presenza di un campo magnetico esterno.

- Il valor medio di un operatore della forma A^+A e' sempre non negativo. Questo vale in particolare per il quadrato di ogni operatore hermitiano. Infatti

$$\langle \psi, A^+A\psi \rangle = \langle A\psi, A\psi \rangle \geq 0$$

Da qui segue in particolare che il valor medio dell'energia cinetica $\langle T \rangle$ non e' mai negativo. E' allora anche

$$\langle E \rangle = \langle T + V \rangle \geq \langle V \rangle$$

Se il potenziale presenta un minimo assoluto V_{min} , come ad esempio nel caso di una buca di potenziale, e' anche

$$\langle V \rangle = \int |\psi(q)|^2 V(q) dq \geq \int |\psi(q)|^2 V_{min} dq = V_{min}$$

poiche ψ e' normalizzata, e quindi anche

$$\langle E \rangle \geq V_{min}$$

Quindi il valor medio dell'energia (e dunque ogni autovalore) non puo' mai essere inferiore al minimo del potenziale.

- Riprendiamo in esame il caso monodimensionale. Possiamo riscrivere $H\psi = E\psi$ come

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\psi(x) = 0$$

e nel caso semplice di un potenziale V costante, ponendo

$$\frac{2m}{\hbar^2}|E - V| = k^2$$

abbiamo le due equazioni

$$\psi'' = \begin{cases} -k^2\psi & \text{per } E > V \\ k^2\psi & \text{per } E < V \end{cases} \quad \begin{cases} \psi = A \cos kx + B \sin kx \\ \psi = Ae^{kx} + Be^{-kx} \end{cases}$$

Diciamo che nel primo caso ($E > V$) la ψ ha comportamento oscillatorio, nel secondo ($E < V$) ha comportamento esponenziale. (Osserviamo che nel primo caso abbiamo preso $\cos kx$ e $\sin kx$ come coppia di soluzioni indipendenti, per avere soluzioni reali, ma si possono prendere altrettanto bene e^{ikx} e e^{-ikx})

Questo comportamento, che abbiamo ricavato per il potenziale costante, vale in realta' in generale (anche se le soluzioni non avranno piu' la semplice forma di funzioni circolari o esponenziali). Infatti (figura 30)

per $E > V$ ψ'' e ψ hanno segno opposto

per $E < V$ ψ'' e ψ hanno lo stesso segno

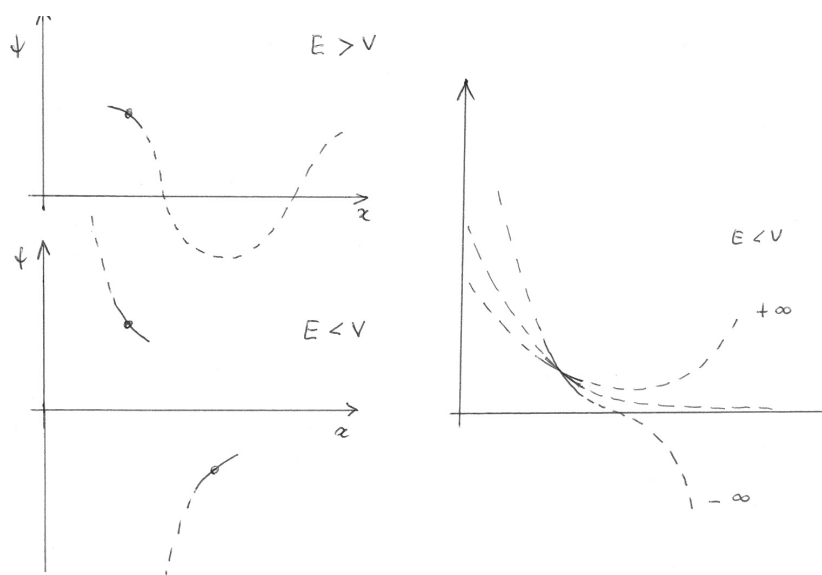


Figure 30: comportamento oscillatorio (sopra) e comportamento esponenziale (sotto)

Nel primo caso, se $\psi > 0$ e' $\psi'' < 0$, la concavita' e' rivolta verso il basso, se invece $\psi < 0$ la concavita' e' verso l'alto, in ogni caso e' rivolta verso l'asse x . Se la ψ e' positiva in un punto, decresce fino ad attraversare l'asse x , a questo punto la concavita' si inverte, e ψ riprende a curvare verso l'asse delle ascisse. Di qui il comportamento oscillatorio.

Nel secondo caso, se $\psi > 0$, anche $\psi'' > 0$, cioe' la concavita' e' rivolta verso l'alto, se invece $\psi < 0$ la concavita' e' rivolta verso il basso, in ogni caso opposta all'asse delle ascisse. Allora, se in un punto $\psi(x) > 0$, almeno da un lato, dove ψ e' crescente, continuera' a crescere indefinitamente, con derivata seconda che continua a crescere (e' proporzionale a ψ). Analogamente per ψ negativa. Quindi si ha comunque divergenza esponenziale almeno da un lato. E in generale da entrambi i lati a meno che $\psi'(x_0)$ sia tale da assicurare il decadimento esponenziale da un lato (figura 30).

- Consideriamo brevemente la particella libera, cioe' $V = 0$. In questo caso $H = p^2/2m$, e sappiamo gia' che deve essere $E > 0$. Poiche' H e' una funzione di p , possiamo considerare direttamente le autofunzioni del momento

$$\hat{p}\psi = p\psi$$

$$-i\hbar \frac{d\psi}{dx} = p\psi(x) \quad \psi(x) = e^{ikx} \quad p = \hbar k$$

e per l'energia

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Notiamo che p puo' assumere qualunque valore reale, la $\psi(x)$ corrispondente descrive una particella che si muove con momento p lungo l'asse x , positivo se $p > 0$, negativo se $p < 0$. Osserviamo che k e' il vettore d'onda, $k = 2\pi/\lambda$. Ritroviamo cosi' la relazione di de Broglie

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p}$$

In realta' questo semplice caso nasconde una importante difficolta'. Se consideriamo l'integrale di normalizzazione della ψ , questo diverge,

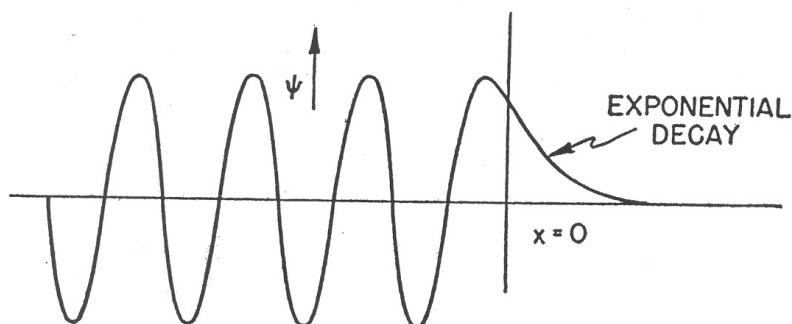


Figure 31: Gradino di potenziale

perche' il suo modulo quadro e' costante, ovvero ψ non si annulla all'infinito, ma rimane indefinitamente oscillante:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} dx = \infty$$

e quindi non e' accettabile come descrizione dello stato del sistema. Questa e' una situazione tipica quando si ha uno spettro continuo. Come si vede, l'equazione senza altri vincoli ammette una soluzione per ogni possibile valore di p . Questo corrisponde fisicamente al fatto che una particella libera puo' avere qualunque valore per il momento. In realta' pero' non si possono mai realizzare stati in cui una variabile continua e' misurata in modo infinitamente preciso, questo corrisponderebbe a una risoluzione infinita dello strumento. Di fatto si potra' solo misurare il momento entro un intervallino Δp piccolo a piacere, ma sempre finito, attorno al valore p . Le autofunzioni con p perfettamente definito rappresentano stati limite, non fisicamente realizzabili, ma comunque utili per descrivere gli stati fisici dello spettro continuo (cioe' delle particelle libere). Tuttavia la descrizione di questi stati e' piu' complessa, e ci limitiamo a citarne l'esistenza. In generale le autofunzioni dello spettro continuo sono caratterizzate da un comportamento oscillatorio, ma si mantengono limitate, all'infinito. Viceversa funzioni che crescano indefinitamente all'infinito sono prive di significato fisico, e non sono mai accettabili.

- Gradino di potenziale. Consideriamo ora la situazione con un poten-

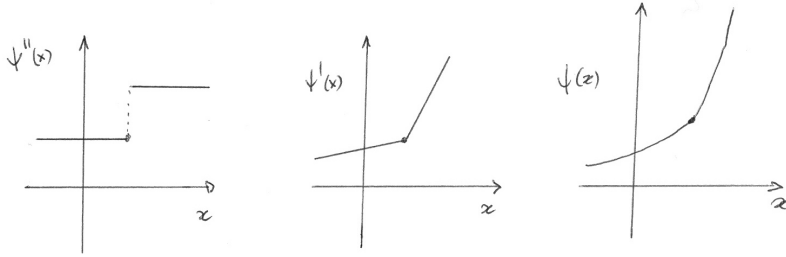


Figure 32: Continuità delle soluzioni

ziale del tipo

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } x < 0 \\ V & \text{per } x > 0 \end{cases}$$

con $V > 0$ costante (figura 31). Consideriamo un'energia $0 < E < V$. Nella regione I ($x < 0$), la soluzione è del tipo oscillatorio

$$\psi_I(x) = A \sin k_I x + B \cos k_I x \quad k_I = \sqrt{2mE}$$

Nella regione II ($x > 0$) la soluzione è esponenziale, anzi deve decadere esponenzialmente, perché soluzioni che crescono esponenzialmente all'infinito non sono mai accettabili:

$$\psi_{II}(x) = C e^{-k_{II}x} + D e^{k_{II}x} \quad k_{II} = \sqrt{2m(V-E)}$$

Dobbiamo ora determinare le costanti A, B, C, D in modo da soddisfare le condizioni del problema. Come già detto deve essere $D = 0$ per non avere la crescita esponenziale all'infinito. Inoltre la soluzione $\psi(x)$ deve rimanere continua assieme alla sua derivata prima nel punto $x = 0$. Questo perché da

$$\psi'' = 2m(V-E)\psi$$

la ψ'' ha una discontinuità dovuta al salto del potenziale in $x = 0$. Questo implica che la sua derivata prima sia continua (presenta solo un cambio di pendenza in 0), e a maggior ragione la ψ (figura 32). In altre parole, integrando le discontinuità spariscono. Solo dove il potenziale faccia un salto infinito è ammessa una discontinuità in ψ' , mentre ψ resta comunque sempre continua.

Avremo dunque le condizioni

$$\begin{aligned}\psi_I(0) &= \psi_{II}(0) & B &= C \\ \psi'_I(0) &= \psi'_{II}(0) & k_I A &= -k_{II} C\end{aligned}$$

Otteniamo così,

$$\begin{aligned}B &= C = -\frac{k_I}{k_{II}} A \\ \psi &= \begin{cases} A (\sin k_I x - \frac{k_I}{k_{II}} \cos k_I x) \\ -A \frac{k_I}{k_{II}} e^{-k_{II} x} \end{cases}\end{aligned}$$

che determina completamente la soluzione, a meno del fattore moltiplicativo globale A , come sempre nel caso della soluzione dell'equazione ad autovalori (figura 31). Osserviamo che anche qui siamo nello spettro continuo, otteniamo una soluzione per ogni valore di E , che oscilla indefinitamente (e quindi non è normalizzabile) nella regione I (dove $E > V$) ma decade esponenzialmente nella regione II ($E < V$). La particella penetra nella regione classicamente proibita $E < V$ (una particella classica con energia E rimbalzerebbe contro il gradino di potenziale), ma la probabilità di trovarla nella regione II decresce esponenzialmente al crescere di x .

Osserviamo ancora che per

$$V \rightarrow \infty \quad k_{II} \rightarrow \infty$$

da cui

$$B = C \rightarrow 0 \quad \text{e} \quad \psi(x) \rightarrow 0 \quad \text{per } x \geq 0$$

Quindi, se la barriera di potenziale diventa infinita, la penetrazione non è più possibile, la $\psi(x)$ diventa identicamente nulla nella regione della barriera e in particolare sul suo bordo (rimane quindi continua ovunque).

- Quantizzazione in una buca di potenziale. Consideriamo una buca di potenziale rettangolare, come illustrato in figura 33. Per $0 < E < V$, le soluzioni nella regione I ($x < 0$) e III ($x > L$) devono decadere esponenzialmente, nella regione II ($0 < x < L$) abbiamo il comportamento oscillatorio. Poniamo

$$k = \sqrt{2mE} \quad k_I = \sqrt{2m(V - E)}$$

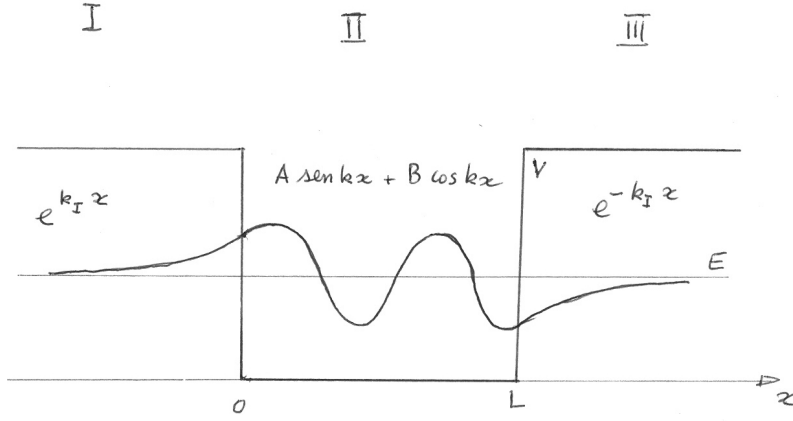


Figure 33: Buca di potenziale quadrata

$$\begin{cases} \psi_I(x) = C e^{k_I x} & x < 0 \\ \psi_{II}(x) = A \sin kx + B \cos kx & 0 < x < L \\ \psi_{III}(x) = D e^{-k_I x} & x > L \end{cases}$$

Fissata E , la condizione a sinistra ($x = 0$) fissa il rapporto A/B , a questo punto non è generalmente possibile soddisfare la condizione di continuità per ψ e ψ' a destra ($x = L$), e non si ha alcuna soluzione accettabile. L'unico parametro a disposizione è l'energia, e' solo per alcuni valori particolari di E , discreti, che si ha il raccordo continuo della soluzione ai due bordi, ovvero che la soluzione accettabile a sinistra (esponenzialmente decrescente a $-\infty$) arriva al bordo di destra con la pendenza corretta per decrescere esponenzialmente anche a $+\infty$.

Anche questo comportamento è in realtà generale. Consideriamo una particella in una buca di potenziale arbitraria (figura 34). Fissato un valore di energia E , consideriamo i due punti x_1 e x_2 dove E interseca la curva del potenziale, $E = V$, che sono detti "punti di inversione classici". Infatti classicamente una particella con energia E si muove tra questi due estremi. Quantisticamente corrispondono ai punti dove $\psi''(x) = 0$, e il comportamento cambia da esponenziale (nelle regioni

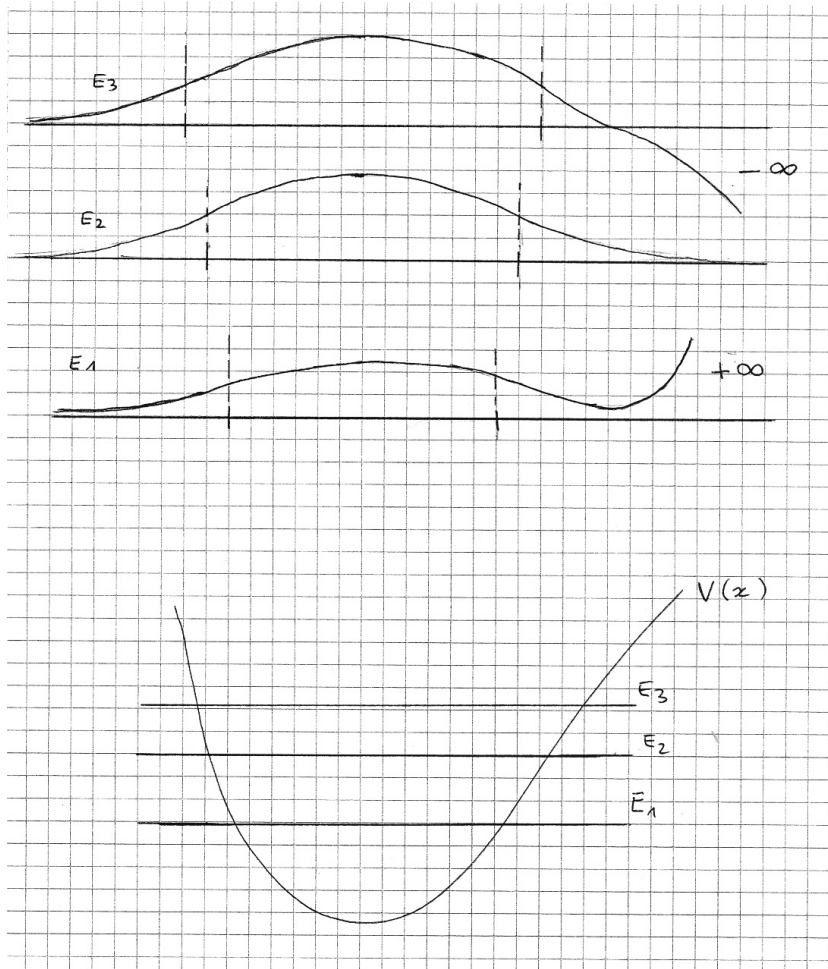
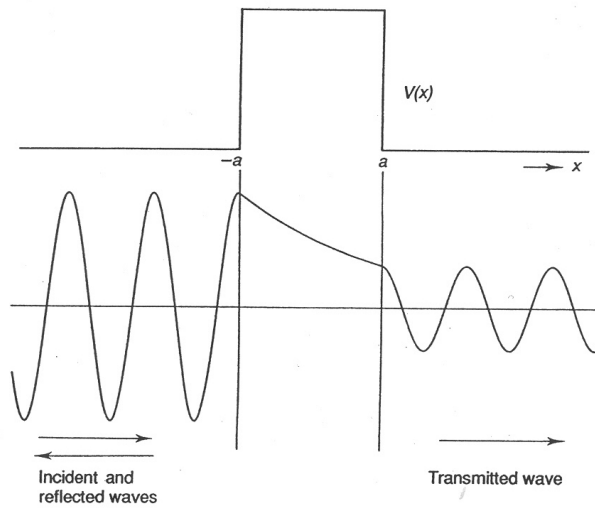


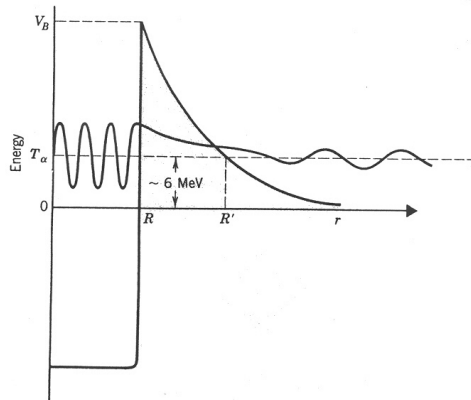
Figure 34: Quantizzazione in una buca di potenziale generica

esterne) a oscillatorio. Supponiamo ora di fissare un punto $x_0 < x_1$, a sinistra. Poiche' la ψ puo' essere moltiplicata per $c \neq 0$ qualunque, il valore di $\psi(x_0)$ puo' essere scelto arbitrariamente. Se adesso scegliamo un valore per la derivata prima in x_0 , $\psi'(x_0)$, la soluzione e' completamente determinata, essendo l'equazione del secondo ordine. In particolare, per una scelta arbitraria di $\psi'(x_0)$ la soluzione non si adagera' esponenzialmente sull'asse x a $-\infty$, ma divergera' esponenzialmente, a $-\infty$ se la pendenza in x_0 e' troppo grande, a $+\infty$ se e' troppo piccola. Evidentemente c'e' un unico valore di $\psi'(x_0)$ che soddisfera' la condizione di annullamento di ψ a sinistra. Una volta scelto questo valore, la soluzione e' pero' completamente determinata. Prolungandola verso destra, passera' il punto di inversione x_1 . Il comportamento diventera' oscillatorio, finche' raggiungera' il punto di inversione a destra x_2 . Adesso il comportamento ritorna esponenziale, ma in generale la pendenza con cui la ψ arriva ad x_1 sara' tale per cui divergera' a destra, a $-\infty$ se la pendenza e' troppo negativa, a $+\infty$ altrimenti. Quindi non si avra' una soluzione accettabile (figura 34). A questo punto l'unica possibilita' e' variare il valore di E . Per E molto piccola, appena sopra il minimo di V , l'oscillazione nella regione interna sara' troppo piccola, e quindi la pendenza troppo poco negativa, e si avra' divergenza a $+\infty$. All'aumentare di E , l'oscillazione diventa piu' marcata, la pendenza di ψ in x_1 sempre piu' negativa, finche' si avra' divergenza a $-\infty$. E' chiaro che tra queste due situazioni esiste un unico valore di E per cui la soluzione va asintoticamente a 0 anche a destra, e si ha una soluzione accettabile. Aumentando ancora l'energia, questa situazione si ripetera' quando la funzione compie un'altra semionda nella regione interna, ritornando asintoticamente a 0. Da qui l'esistenza di soli autovalori discreti per l'energia.

- Effetto Tunnel Una situazione analoga e' quella di una particella intrappolata da una barriera di potenziale finita, come in figura 35. Di nuovo, se l'energia della particella e' superiore al potenziale al di la' della buca, la particella puo' sfuggire attraverso la barriera, a causa della penetrazione della funzione d'onda all'interno della barriera. La situazione e' esemplificata in figura 35. Di nuovo siamo nello spettro continuo, e la descrizione rigorosa di questo fenomeno e' un po' piu' complessa, ma qualitativamente una particella la cui funzione d'onda sia confinata a sinistra della barriera ha una probabilita' finita di sfuggire alla barriera



The qualitative features of the real and the imaginary parts of the wave function in the case of barrier penetration.



Barrier penetration in α decay. The half-life for α emission depends on the probability to penetrate the barrier, which in turn depends on its thickness. The measured half-lives can thus be used to determine the radius R where the nuclear force ends and the Coulomb repulsion begins.

Figure 35: Barriera di potenziale (sopra) ed effetto tunnel (sotto)

(probabilità di transizione nell'unità di tempo) che, a causa del decadimento esponenziale della ψ nella regione della barriera, decade esponenzialmente all'aumentare dell'altezza e della larghezza della barriera. Questo fenomeno è ad esempio la causa del decadimento radioattivo di molti nuclei instabili. La forza repulsiva coulombiana tra protoni, insieme alla forza nucleare attrattiva molto più forte, che agisce però solo a distanze molto corte, crea una barriera di potenziale. A seconda del riempimento dei livelli energetici interni alla buca, le ultime particelle possono trovarsi in livelli sopra l'energia di dissociazione (limite asintotico del potenziale a destra) ed attraversare la barriera per effetto tunnel. L'andamento esponenziale della ψ all'interno della barriera spiega come sia possibile avere tempi di decadimento τ che variano di un numero enorme di ordini di grandezza (ad esempio ^{232}Th ha $\tau = 1.4 \cdot 10^{10}$ anni, mentre ^{216}Fr ha $\tau = 0.7 \mu\text{s}$). In realtà questa è una situazione molto comune, ad esempio molte molecole "instabili" corrispondono a un sistema intrappolato in una buca di potenziale, con energia sopra il limite di dissociazione. Così ad esempio $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$. Di nuovo, a seconda della larghezza e profondità della buca, il sistema può esistere in questo stato metastabile, cioè non stazionario, per un tempo brevissimo o enormemente lungo.

- Supponiamo che il potenziale tenda a 0 all'infinito. Allora in generale (figura 36) per $E < 0$ sono possibili solo autovalori discreti, tali che le ψ siano normalizzabili, e quindi decadano esponenzialmente all' ∞ . Gli stati corrispondenti sono detti anche "stati legati", poiché la probabilità di trovare la particella al di fuori di una sfera centrata nell'origine diventa piccola a piacere al crescere del raggio. Si dice che la particella è legata al centro del potenziale. Per $E > 0$ esistono soluzioni per ogni valore di E , che però non sono normalizzabili, ma oscillano indefinitamente all'infinito, pur rimanendo limitate e l'integrale $\int |\psi(q)|^2 dq$ non converge. Si parla in questo caso di "stati di scattering" o di diffusione. Queste autofunzioni non rappresentano stati fisici ma sono utili per descrivere i fenomeni di collisione, in cui una particella incide sul centro di potenziale provenendo da $-\infty$, viene deflessa, e riemerge dal potenziale allontanandosi all' ∞ . Riassumendo

- per $E < 0 \Rightarrow$ stati legati, $\psi \rightarrow 0$ all' ∞ , si ha uno spettro discreto
- per $E > 0 \Rightarrow$ stati di scattering, ψ oscilla all' ∞ restando limitata,

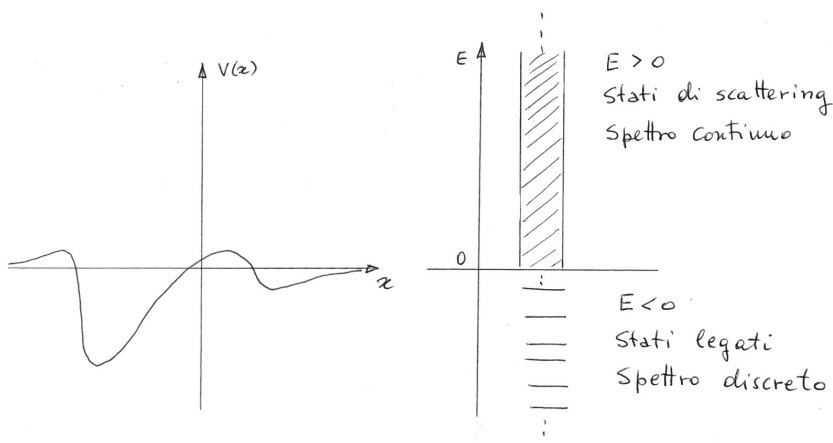


Figure 36: Spettro di una buca con limite asintotico del potenziale finito

si ha uno spettro continuo.

- In particolare se

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V \rightarrow -\frac{1}{r^\alpha}$$

si hanno due situazioni, a seconda della rapidità con cui V tende a 0.

- $\alpha < 2$. Si hanno infiniti autovalori discreti $E_n < 0$ $E_n \rightarrow 0$. Si dice che 0 è punto di accumulazione di autovalori legati. Un esempio comune è il potenziale coulombiano, così per l'atomo di

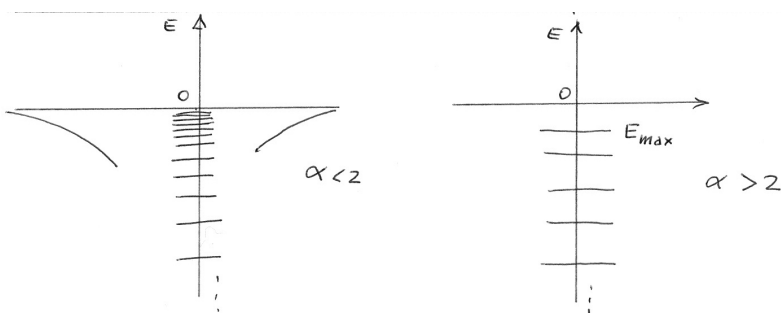


Figure 37: Singolarità di V all'infinito e livelli discreti

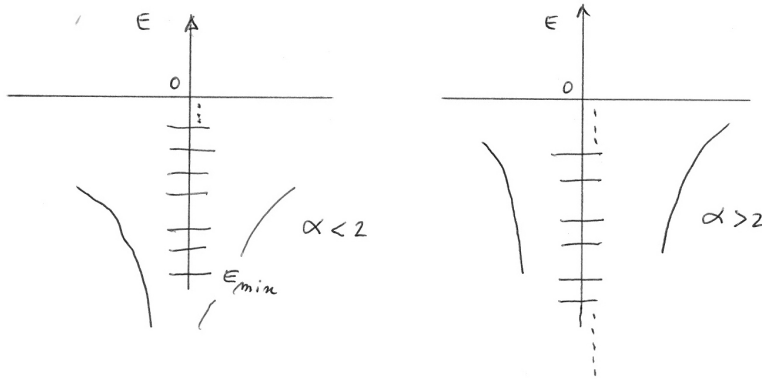


Figure 38: Singolarita' di V al finito e livelli discreti

Ha $E_n = -\frac{1}{2n^2}$ (in a.u.) che diventa arbitrariamente vicino a 0 (figura 37)

- b. $\alpha > 2$. Si ha un autovalore discreto massimo, E_{max} , non ci sono stati arbitrariamente vicini a 0. Un caso tipico e' quello di una buca di potenziale che decade esponenzialmente a 0, come ad esempio per le vibrazioni molecolari. In questo caso il numero degli stati legati e' finito (figura). Questo vale in particolare per una buca rettangolare, in cui il potenziale $V = 0$ gia' all'esterno di una regione finita. Una situazione analoga si ha per gli stati elettronici degli ioni negativi. Ad esempio lo ione H^- ha un solo stato legato, tutti gli altri giacciono nel continuo. Il caso $\alpha = 2$ e' delicato e va esaminato caso per caso.
 - c. Queste considerazioni valgono anche se il potenziale tende a zero da un solo lato, e tende a $+\infty$ dall'altro.
- Da ultimo, se V ha una singolarita' al finito, supponiamo che vada a $-\infty$ come

$$\lim_{r \rightarrow 0} V \rightarrow -\frac{1}{r^\alpha}$$

allora per $\alpha < 2$ lo spettro e' inferiormente limitato, cioe' esiste un autovalore minimo E_{min} . Se invece $\alpha > 2$ esistono infiniti autovalori discreti $E_n < 0$, con $|E_n|$ arbitrariamente grande, quindi la particella

puo' avere energie negative arbitrariamente grandi: si dice che la particella cade sul centro di potenziale (figura 38). Questa e' una situazione non fisica, perche' corrisponde all'assenza di uno stato fondamentale stabile, cioe' ad un hamiltoniano non limitato inferiormente. Quindi potenziali cosi' singolari non sono permessi. Il primo caso e' di nuovo quello del potenziale coulombiano, che ammette un livello minimo. Al solito il caso $\alpha = 2$ e' speciale e dipende dal dettaglio del potenziale.

Una semplice interpretazione di questo comportamento viene dal principio di indeterminazione. Il contributo di V diventa tanto piu' negativo quanto piu' la particella e' confinata in una regione Δx piccola attorno al centro, ma in questo caso l'energia cinetica aumenta in modo quadratico:

$$\langle V \rangle \simeq -\Delta x^{-\alpha} \quad \Delta p \simeq \frac{\hbar}{\Delta x}$$

$$\langle E \rangle \simeq \frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} - \Delta x^{-\alpha}$$

Se $\alpha < 2$ c'e' una distanza minima sotto la quale la crescita di $\langle T \rangle$ fa salire E piu' di quanto $\langle V \rangle$ la faccia scendere, e $\langle (T + V) \rangle$ presenta un minimo.

- Infine, se invece il potenziale tende a $+\infty$ da ogni lato, lo spettro e' interamente discreto e ci sono solo stati legati, come ad esempio vedremo per la particella nella scatola o per l'oscillatore armonico.

5.3 separazione delle variabili

Consideriamo il caso di un hamiltoniano che agisca su funzioni di due variabili x, y , del tipo

$$H(x, y) = H_1(x) + H_2(y)$$

cioe' somma di un operatore che agisce solo sulla prima variabile, e uno che agisce solo sulla seconda. Si dice in tal caso che l'hamiltoniano e' separabile. Consideriamo le soluzioni dell'equazione ad autovalori per i due operatori separatamente

$$H_1\psi_i^1 = E_i^1\psi_i^1, \quad H_2\psi_j^2 = E_j^2\psi_j^2$$

e l'insieme di tutti i possibili prodotti $\{\psi_i^1\psi_j^2\}$. E'

$$H\psi_i^1\psi_j^2 = (H_1\psi_i^1)\psi_j^2 + \psi_i^1(H_2\psi_j^2) = (E_i^1 + E_j^2)\psi_i^1\psi_j^2$$

cioe' possiamo scrivere

$$H\psi_{ij} = E_{ij}\psi_{ij}$$

con

$$\psi_{ij} = \psi_i^1 \psi_j^2 \quad E_{ij} = E_i^1 + E_j^2$$

Poiche' gli insiemi di funzioni $\{\psi_i^1(x)\}$ e $\{\psi_j^2(y)\}$ sono separatamente completi negli spazi delle funzioni di x e y separatamente, l'insieme di tutti i possibili prodotti $\{\psi_{ij} = \psi_i^1 \psi_j^2\}$ e' una base nello spazio globale, e fornisce quindi una base di autovettori per l'hamiltoniano completo, con autovalori E_{ij} .

Abbiamo quindi il risultato importantissimo

Se l'hamiltoniano e' separabile, una base di autovettori e' data dall'insieme di tutti i possibili prodotti di un autovettore del primo operatore per un autovettore del secondo, e gli autovalori di H sono la somma degli autovalori corrispondenti dei due operatori

Naturalmente questo risultato si estende ad una somma qualunque di operatori agenti su variabili diverse

$$H(1, 2, \dots, n) = H_1(1) + H_2(2) + \dots + H_n(n)$$

$$H_1\psi_{i_1}^1 = E_{i_1}^1 \psi_{i_1}^1 \quad \dots \quad H_n\psi_{i_n}^n = E_{i_n}^n \psi_{i_n}^n$$

$$H\psi_{i_1, i_2, \dots, i_n} = E_{i_1, i_2, \dots, i_n} \psi_{i_1, i_2, \dots, i_n}$$

dove

$$\psi_{i_1, i_2, \dots, i_n} = \psi_{i_1}^1 \psi_{i_2}^2 \dots \psi_{i_n}^n$$

$$E_{i_1, i_2, \dots, i_n} = E_{i_1}^1 + E_{i_2}^2 + \dots + E_{i_n}^n$$

Abbiamo scritto le equazioni per l'hamiltoniano, ma ovviamente valgono per l'equazione ad autovalori di un qualunque operatore separabile. Ancora, chiameremo separabili anche gli stati descritti da funzioni prodotto.

Da ultimo, se un autovalore E_{ij} e' non degenerare, necessariamente il suo autovettore ha la forma prodotto, cioe' e' separabile. Al contrario, se l'autovalore e' degenerare, oltre agli autovettori prodotto, ogni loro combinazione lineare e' ancora autovettore, ma non ha piu' la forma separabile. In tal caso anche un hamiltoniano separabile puo' avere autostati non separabili. Ad esempio sia

$$E = E_i^1 + E_j^2 = E_k^1 + E_l^2$$

allora

$$\Phi = a\psi_i^1\psi_j^2 + b\psi_k^1\psi_l^2$$

e' autostato

$$H\Phi = E\Phi$$

ma non e' piu' separabile. Osserviamo come per gli stati separabili $\psi_i^1\psi_j^2$ si possa dire che il sistema 1 si trova nello stato ψ_i^1 , con energia E_i^1 e tutte le altre proprieta' che sono determinate da ψ_i^1 , e analogamente per il sistema 2 nello stato ψ_j^2 . Negli stati non prodotto, come ad esempio Φ , le proprieta' individuali dei sistemi componenti sono andate perse. Ad esempio se andassi a misurare l'energia del sistema 1 in tale stato, troverei E_i^1 con probabilita' $|a|^2$ e E_k^1 con probabilita' $|b|^2$. Si dice che questi stati sono "entangled", cioe' le proprieta' del sistema 1 sono intrecciate con quelle del sistema 2.

5.4 Particella nella scatola

Consideriamo il caso di una particella confinata tra due barriere di potenziale infinite, detto particella nella scatola. E'

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } 0 < x < L \\ \infty & \text{per } x < 0 \text{ o } x > L \end{cases}$$

come in figura 39.

Sappiamo che per $x < 0$ o $x > L$ deve essere $\psi(x) = 0$. Tra le due pareti ψ soddisfa l'equazione $H\psi = E\psi$ che si riduce a

$$\psi''(x) = -k^2\psi \quad k^2 = 2mE/\hbar^2 \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

con le condizioni al contorno

$$\psi(0) = 0 \quad \psi(L) = 0$$

La soluzione generale e'

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx$$

con A e B da determinarsi. La condizione $\psi(0) = 0$ implica immediatamente $B = 0$, la condizione $\psi(L) = 0$ porta a

$$\sin kL = 0$$

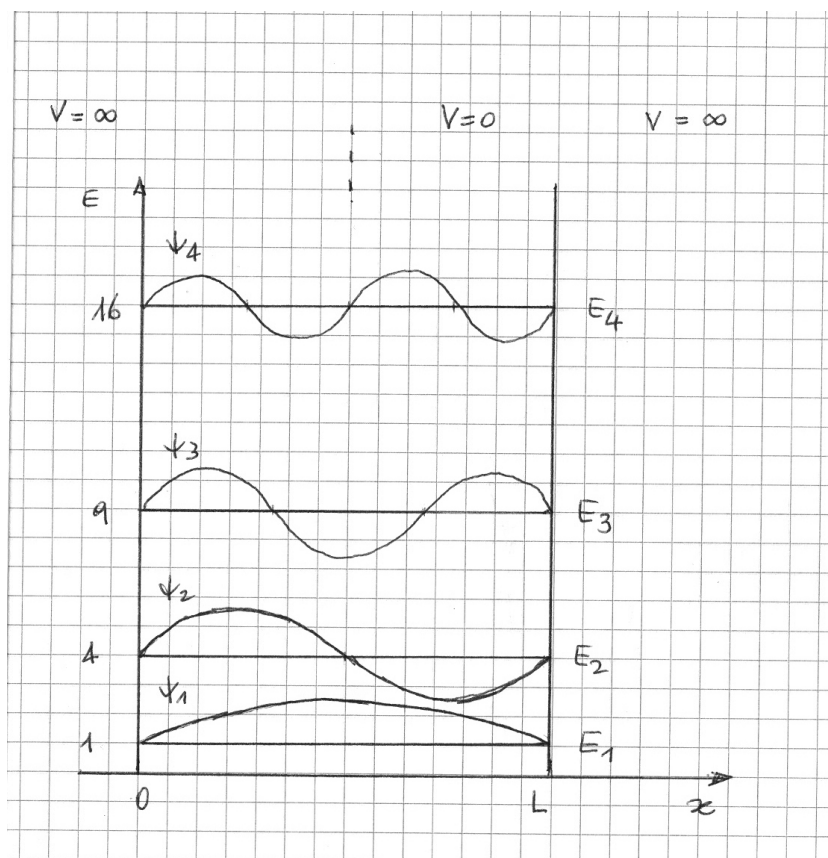


Figure 39: Livelli e autofunzioni della particella nella scatola

$$kL = n\pi \quad k = \frac{n\pi}{L} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

quindi k può assumere solo valori discreti k_n , in corrispondenza avremo autovalori discreti per l'energia

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

e le corrispondenti autofunzioni

$$\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

La costante A si può determinare dalla condizione di normalizzazione di ψ :

$$\|\psi\|^2 = \int |\psi(x)|^2 dx = A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = 1$$

Dalla relazione

$$\cos(x+x) = \cos^2 x - \sin^2 x = 1 - 2\sin^2 x \quad \sin^2 x = \frac{1 - \cos 2x}{2}$$

si ricava facilmente

$$\int \sin^2 x dx = \frac{x - \sin x \cos x}{2}$$

e infine

$$A^2 L/2 = 1 \quad A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

I primi autovalori e autovettori sono riportati in figura. Le autofunzioni sono quelle funzioni $\sin kx$ che si annullano ai bordi, la prima fa mezza oscillazione, la seconda un'oscillazione intera, e così via, in generale n mezze lunghezze d'onda. Osserviamo

- Si sono considerati solo i valori di n interi positivi. Il valore 0 è escluso, perché in tal caso sarebbe $\psi = 0$ identicamente, e sappiamo che il vettore nullo non corrisponde ad alcuno stato del sistema. Per $n < 0$ ricordiamo che $\sin(-x) = -\sin(x)$, riotteniamo le stesse funzioni cambiate di segno. Poiché un fattore moltiplicativo è irrilevante, non forniscono nuove soluzioni.

- L'autofunzione corrispondente all'autovalore piu' basso, ψ_1 , non si annulla mai all'interno dell'intervallo, ψ_2 una volta, ψ_3 due volte, etc. Si dice che ψ_1 non ha nodi, ψ_2 ne ha uno, e cosi' via. Come si vede il numero di nodi aumenta di uno ad ogni nuova autofunzione. Questo deriva dalla condizione di ortogonalita' delle autofunzioni

$$\langle \psi_i, \psi_j \rangle = \int_0^L \psi_i(x)^* \psi_j(x) dx = \delta_{ij}$$

Affinche' l'integrale si annulli, ψ_i e ψ_j non possono avere lo stesso segno su tutto l'intervallo $[0, L]$. Poiche' ψ_1 ha segno costante, ψ_2 deve cambiare segno una volta, analogamente ψ_3 per essere ortogonale a ψ_1 e ψ_2 deve cambiare segno 2 volte, e cosi' via. Osserviamo ancora come l'energia cresca all'aumentare del numero dei nodi. Anche questo si capisce facilmente, l'energia cinetica (che in questo caso e' il solo contributo) e' proporzionale alla derivata seconda della $\psi(x)$. Quindi maggiore e' la curvatura di ψ , maggiore e' l'energia, e la curvatura aumenta col numero dei nodi. Questo e' un comportamento del tutto generale per gli autostati discreti di un qualsiasi problema monodimensionale, ed e' un'utile guida per la stima delle energie delle autofunzioni in genere.

- Gli autovalori E_n sono inversamente proporzionali alla larghezza L della scatola. Inoltre, a differenza del caso classico, in cui la particella puo' avere energia 0 (e' ferma), l'autovalore piu' basso E_1 e' maggiore di 0. Questo comportamento si puo' interpretare alla luce del principio di indeterminazione. Per una particella confinata in una regione di ampiezza L , l'incertezza sulla posizione non puo' essere superiore ad L , $\Delta x \simeq L$. Allora anche $\Delta p \simeq \frac{\hbar}{L}$, e lo stesso per il valor medio di p , che non puo' essere piu' piccolo della sua incertezza. Da qui otteniamo

$$E = \frac{p^2}{2m} \simeq \frac{\hbar^2}{2mL^2}$$

che e' una stima corretta di E_1 (ovviamente da queste stime non si ottengono risultati precisi). In particolare e' correttamente predetta la dipendenza inversa da L^2 . Questa energia minima al di sopra del valore minimo del potenziale (che e' il valore minimo per una particella classica) e' di nuovo un fatto generale, e prende il nome di "energia di punto zero". Una particella quantistica non puo' mai stare ferma,

perche' altrimenti l'incertezza sul momento sarebbe 0. Osserviamo ancora il fatto generale che piu' una particella e' confinata in una regione piccola, piu' la sua energia sale. Questo vale per buche di qualunque forma. Inoltre, piu' la salita del potenziale e' ripida, piu' aumenta la spaziatura dei livelli energetici. Il caso della parete impenetrabile e' il massimo, e gli autovalori aumentano col quadrato del numero quantico. In generale, se il potenziale della buca cresce piu' lentamente, la spaziatura tra i livelli diminuisce. Vedremo che nel caso di un potenziale parabolico, la spaziatura dei livelli diventa costante. All'estremo opposto, un potenziale che decresca asintoticamente a zero come il potenziale coulombiano, produce livelli energetici arbitrariamente fitti.

- Se mettiamo l'origine nel centro della scatola, osserviamo come le autofunzioni siano alternativamente pari e dispari rispetto all'inversione rispetto al centro: $x \rightarrow -x$. Del resto, se si risolve il problema con l'origine al centro, le due barriere si trovano a $-L/2$ e $L/2$, e le condizioni al contorno diventano

$$\psi(-L/2) = 0 \quad \psi(L/2) = 0$$

Si ricavano le soluzioni suddivise in due serie, una pari (g = gerade) e una dispari (u = ungerade)

$$\psi_{ng}(x) = A \cos kx \quad k = \frac{(2n+1)\pi}{L}$$

$$\psi_{nu}(x) = A \sin kx \quad k = \frac{2n\pi}{L}$$

ovvero

$$k = \frac{m\pi}{L} \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

per m pari la soluzione e' di tipo $\sin kx$, per m dispari e' di tipo $\cos kx$.

Questo e' di nuovo un comportamento generale, legato alla simmetria dell'hamiltoniano, che merita un paragrafo separato

5.5 Parita'

Consideriamo un hamiltoniano che sia simmetrico rispetto all'inversione delle coordinate $x \rightarrow -x$. Chiameremo operatore parita' P (anche "inversione spaziale" $\hat{i}$) l'operatore definito da

$$P\psi(x) = \psi(-x)$$

In tre dimensioni avremo

$$(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

La simmetria dell'hamiltoniano equivale a dire che H commuta con P , o come si dice e' invariante per parita':

$$[H, P] = 0$$

Poiche'

$$\frac{d}{d(-x)} = -\frac{d}{dx} \quad \frac{d^2}{d(-x)^2} = \frac{d^2}{dx^2}$$

si verifica subito che e'

$$HP\psi(x) = PH\psi(x)$$

se e solo se il potenziale e' simmetrico, cioe' invariante per parita'

$$V(-x) = V(x)$$

Se H e' invariante per P , si ottiene subito

$$H\psi = E\psi \Rightarrow PH\psi = HP\psi = EP\psi$$

cioe' se $\psi(x)$ e' un'autofunzione, anche $\psi(-x)$ e' un'autofunzione relativa allo stesso autovalore, e dunque anche

$$\psi_g(x) = \psi(x) + \psi(-x) \quad \text{e} \quad \psi_u(x) = \psi(x) - \psi(-x)$$

sono due autofunzioni relative allo stesso autovalore. Quindi esiste sempre una base di autofunzioni di H di parita' ben definita, pari o dispari. In particolare se un autovalore e' non degenere, necessariamente l'autofunzione corrispondente sara' o pari o dispari.

Osserviamo che e' $P^2 = 1$ e che i suoi autovalori sono $+1$ e -1

$$P\psi = p\psi \Rightarrow P^2\psi = p^2\psi = \psi \quad p^2 = 1 \quad p = \pm 1$$

Le funzioni pari e dispari sono le autofunzioni di P con autovalore $+1$ e -1

$$\psi(-x) = \psi(x) \Leftrightarrow P\psi = \psi$$

$$\psi(-x) = -\psi(x) \Leftrightarrow P\psi = -\psi$$

e come sappiamo $[H, P] = 0$ implica l'esistenza di una base di autovettori comuni per H e P

$$\begin{aligned} H\psi_{np} &= E_{np}\psi_{np} \\ P\psi_{np} &= p\psi_{np} \quad p = \pm 1 = g, u \end{aligned}$$

Questa proprieta' che lega la simmetria dell'hamiltoniano alla simmetria delle sue autofunzioni e' un fatto generale, che non si limita alla parita', ma ad ogni simmetria che lasci invariante l'hamiltoniano (ad esempio rotazioni o altre trasformazioni spaziali, permutazioni di particelle identiche, e cosi' via)

5.6 Scatola tridimensionale

Generalizziamo la trattazione della scatola monodimensionale al caso 3 D. Supponiamo quindi di avere una particella confinata in un parallelepipedo di lati L_x, L_y, L_z :

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per} & \begin{aligned} 0 < x < L_x \\ 0 < y < L_y \\ 0 < z < L_z \end{aligned} \\ \infty & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Abbiamo l'equazione

$$H\psi(x, y, z) = E\psi$$

con le condizioni al contorno

$$\psi(0, y, z) = 0 \quad \psi(L_x, y, z) = 0$$

e analoghe per y e z . L'hamiltoniano H e' chiaramente separabile

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} = H_1(x) + H_2(y) + H_3(z)$$

Allora la soluzione del problema completo si riconduce alla soluzione dei tre problemi unidimensionali che conosciamo gia'

$$\begin{aligned} H_1\psi_{n_x} &= E_{n_x}\psi_{n_x} & \psi_{n_x}(x) &= A_x \sin k_{n_x}x & E_{n_x} &= \frac{h^2 n_x^2}{8mL_x^2} \\ H_2\psi_{n_y} &= E_{n_y}\psi_{n_y} & \psi_{n_y}(y) &= A_y \sin k_{n_y}y & E_{n_y} &= \frac{h^2 n_y^2}{8mL_y^2} \end{aligned}$$

$$H_3\psi_{n_z} = E_{n_z}\psi_{n_z} \quad \psi_{n_z}(z) = A_z \sin k_{n_z} z \quad E_{n_z} = \frac{h^2 n_z^2}{8mL_z^2}$$

e la soluzione del problema generale e'

$$H\psi_{n_x, n_y, n_z} = E_{n_x, n_y, n_z}\psi_{n_x, n_y, n_z}$$

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{2^3}{L_x L_y L_z}} \sin k_{n_x} x \sin k_{n_y} y \sin k_{n_z} z$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Un caso interessante e' quello della scatola cubica, $L_x = L_y = L_z = L$. in questo caso si ha

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

e quindi l'autovalore dipende solo dalla somma quadrati dei tre numeri quantici

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

Questo porta a una notevole degenerazione dei livelli

$n_1 = n_2 = n_3$	E_{n_1, n_2, n_3}	non degenerare
$n_1 = n_2 \neq n_3$	E_{n_1, n_2, n_3}	3 volte degenerare
$n_1 \neq n_2 \neq n_3$	E_{n_1, n_2, n_3}	6 volte degenerare

corrispondentemente alle possibili permutazioni dei tre numeri quantici. Ci sono pero' ulteriori degenerazioni, quando lo stesso valore di n^2 si possa ottenere con scelte diverse per n_x, n_y, n_z , ad esempio

$$1^2 + 3^2 + 7^2 = 59 = 3^2 + 5^2 + 5^2$$

e il livello con energia $E = 59$ (in unita' $h^2/8mL^2$) e' 9 volte degenerare, quello con $E = 54$ 12 volte degenerare (1 2 7, 3 3 6, 2 2 5). Di nuovo queste degenerazioni hanno origine in una simmetria dell'hamiltoniano (non solo quella ovvia della scatola cubica!) che pero' non indagheremo. Uno schema di livelli energetici per la scatola cubica di lato L sono riportati in figura 40.

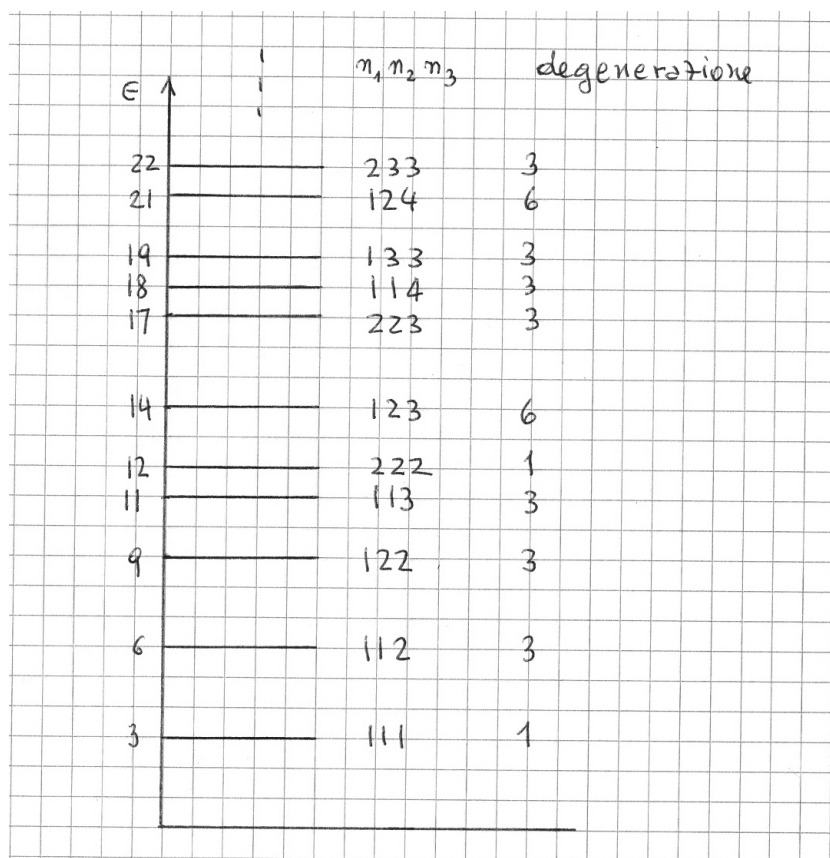


Figure 40: Livelli energetici della scatola cubica

6 Soluzioni approssimate dell'equazione ad autovalori

Come si e' visto l'equazione ad autovalori astratta $H\psi = E\psi$ per un operatore lineare in uno spazio vettoriale finito equivale, una volta introdotta una base $\{\Phi_I\}$ nello spazio, all'equazione matriciale $Hc = Ec$, dove H_{IJ} e' la matrice dell'operatore, e $c = (c_1, \dots, c_n)$ e' il vettore colonna dei coefficienti di sviluppo di $\psi = \sum_I c_I \Phi_I$

La situazione e' piu' complessa nel caso che lo spazio abbia dimensione ∞ , come e' il caso dello spazio delle funzioni d'onda della MQ.

Introduciamo un insieme finito di funzioni (vettori) linearmente indipendenti, $\{\Phi_I\}$, che possiamo considerare come una "base troncata" nello spazio, e che per generalita' supponiamo non necessariamente ortonormale. Dunque sara'

$$\langle \Phi_I, \Phi_J \rangle = S_{IJ}$$

detta matrice di sovrapposizione. Definiamo ancora la matrice dei prodotti scalari

$$\langle \Phi_I, H\Phi_J \rangle = H_{IJ}$$

relativa all'operatore. Data $\{\Phi_I\}$, le matrici S_{IJ} e H_{IJ} sono ben definite e calcolabili (i prodotti scalari sono in pratica integrali definiti).

Se approssimiamo

$$\psi = \sum_I c_I \Phi_I$$

come una combinazione lineare di vettori di base, possiamo determinare i coefficienti ottimali prendendo il prodotto scalare con Φ_J di ambo i membri dell'equazione:

$$H\psi = E\psi \Rightarrow \langle \Phi_J, H \sum_I c_I \Phi_I \rangle = \langle \Phi_J, E \sum_I c_I \Phi_I \rangle$$

ovvero

$$\begin{aligned} \sum_I \langle \Phi_J, H\Phi_I \rangle c_I &= E \sum_I \langle \Phi_J, \Phi_I \rangle c_I \\ \sum_I H_{JI} c_I &= E \sum_I S_{JI} c_I \end{aligned}$$

o adoperando il prodotto matrice-vettore righe per colonne

$$Hc = ES c$$

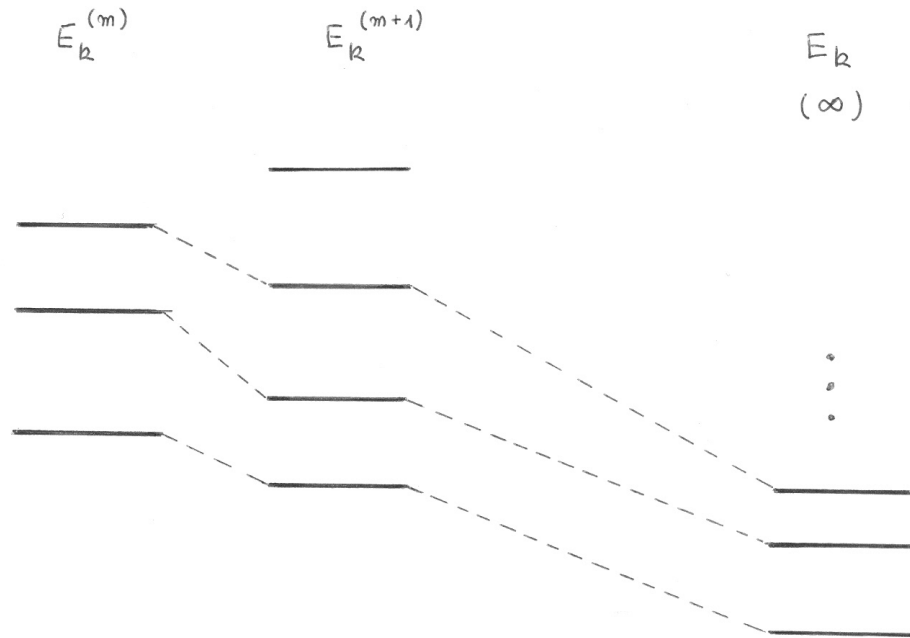


Figure 41: Convergenza degli autovalori nell'espansione del sottospazio variazionale

Questo e' detto problema ad autovalori algebrico (perche' riguarda matrici finite) generalizzato (perche' compare la matrice $S \neq I$, cioe' $S_{IJ} \neq \delta_{IJ}$) che si puo' risolvere con opportuni algoritmi numerici (ricordiamo la soluzione del problema canonico, senza S , per i casi elementari, vedi algebra lineare. Il problema generalizzato e' simile, gli autovalori sono le radici del polinomio caratteristico $\det(H - ES) = 0$).

6.1 Proprieta' variazionali

Resta da vedere la relazione delle soluzioni cosi' ottenute con le soluzioni esatte del problema iniziale. Supponiamo che l'operatore (l'hamiltoniano) abbia uno spettro inferiormente limitato, cioe' abbia un autovalore minimo.

Indichiamo con

$$\tilde{H}\tilde{c}_k = \tilde{E}_k\tilde{S}\tilde{c}_k$$

le soluzioni del problema matriciale. Vale allora il teorema variazionale

$$\tilde{E}_k \geq E_k$$

cioe' gli autovalori ottenuti non sono mai piu' bassi (sono dei limiti superiori) degli autovalori esatti.

Si puo' precisare ulteriormente questo risultato. Vale il teorema di separazione. Se $\{\Phi_I\}_{I=1,\dots,m}$ e $\{\Phi_I\}_{I=1,\dots,m+1}$ sono due basi, dove la seconda e' ottenuta dalla prima aggiungendo la funzione di base Φ_{m+1} , allora e'

$$E_k \leq \tilde{E}_k^{(m+1)} \leq \tilde{E}_k^{(m)} \leq \tilde{E}_{k+1}^{(m+1)}$$

dove $\tilde{E}_k^{(m)}$ e' l'autovalore k-esimo della base con m elementi. Questo vuol dire che la convergenza dei valori approssimati verso quelli esatti e' monotona dall'alto, come illustrato in figura 41.

Quindi, aggiungendo un'altra funzione di base, tutti gli autovalori si abbassano, $\tilde{E}_k^{(m+1)} \leq \tilde{E}_k^{(m)}$, restando sempre al di sopra degli autovalori esatti E_k , e si infilano a "pettine" tra quelli di ordine m : $\tilde{E}_k^{(m+1)} \leq \tilde{E}_k^{(m)} \leq \tilde{E}_{k+1}^{(m+1)}$, cioe' gli autovalori di ordine m separano quelli di ordine $m+1$. Osserviamo che lo sviluppo in una base troncata e' uno dei metodi generali piu' adoperati per la soluzione approssimata dell'equazione di Schrödinger quando non sia possibile una soluzione analitica (cioe' nella maggioranza dei casi).

6.2 Struttura a multipletti

Supponiamo che si possa scrivere

$$H = H^0 + V$$

che H^0 sia una discreta approssimazione di H (V piccolo), e che si sappia risolvere il problema ad autovalori per H^0 . Una situazione tipica e' quando H^0 e' separabile, ma V e quindi H non lo sono. Si possono allora adoperare le soluzioni di $H^0\Phi_I = E_I^0\Phi_I$ come base per ottenere una migliore approssimazione alle soluzioni di $H\psi_k = E_k\psi_k$, sviluppando $\psi_k = \sum_I \Phi_I c_{Ik}$.

Naturalmente occorre limitarsi a uno sviluppo finito. Nel caso H^0 abbia autovalori degeneri E_I^0 , con autovettori $\Phi_{Ik}, k = 1, \dots, m$, allora la

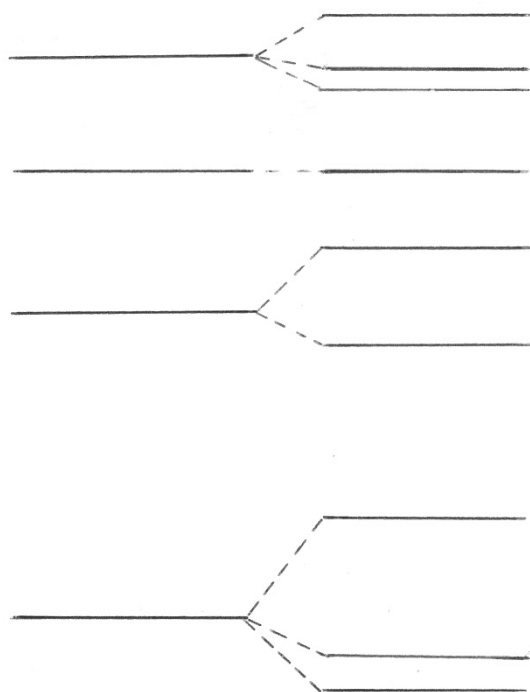


Figure 42: Struttura a multipletto dei livelli energetici

prima approssimazione alle autofunzioni ψ_I di H si otterra' prendendo come base le funzioni $\{\Phi_{Ik}\}_{k=1,\dots,m}$ separatamente per ciascun autovalore E_I^0 . La soluzione del problema ad autovalori (o, come si dice, la diagonalizzazione dell'hamiltoniano) all'interno di ciascun sottospazio relativo, in generale rimuove almeno parzialmente la degenerazione, splittando il livello degenero E_I^0 in sottolivelli ravvicinati E_{IJ}^1 (se V e' piccolo), producendo la cosiddetta struttura a multipletto per i livelli di H , come illustrato in figura 42.

E_{IJ}^1 e le corrispondenti autofunzioni $\psi_{IJ}^1 = \sum_k \Phi_{Ik} c_{Ik,J}$, si dicono soluzioni corrette al primo ordine, e rappresentano correttamente la struttura e le degenerazioni dell'hamiltoniano esatto H . Viceversa l'esistenza sperimentale di una struttura "a multipletto" dei livelli di H segnala la presenza di una struttura $H = H^0 + V$, con V piccolo rispetto ad H^0 . Gli autovalori di H^0 forniscono allora la struttura a grandi linee (grossolana) dello spettro e l'interazione residua V la "struttura fine". Esempi sono le strutture di multipletto negli spettri atomici, che vedremo piu' avanti, quelle dovute a un campo elettrico o magnetico esterno (che rimuove le degenerazioni), i multipletti negli spettri NMR dovute all'accoppiamento tra gli spin dei nuclei, e cosi' via.

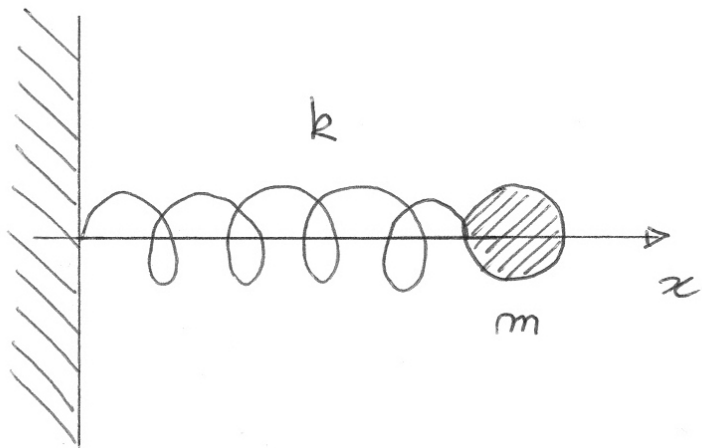


Figure 43: L'oscillatore armonico

7 Oscillatore armonico

Si definisce oscillatore armonico una particella di massa m soggetta a un potenziale quadratico $V = \frac{1}{2}kx^2$. Questo e' equivalente a una forza proporzionale allo spostamento e sempre opposta ad esso

$$F = -\frac{dV}{dx} = -kx$$

Il modello fisico e' quello di una particella attaccata a una molla fissata a una parete, che si muove senza attrito lungo la direzione x , $x = 0$ corrisponde alla posizione di equilibrio (figura 43).

La soluzione del moto classico, $x(t)$, si ottiene facilmente

$$F = ma \quad -kx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x$$

$$x = A \cos \omega t + B \sin \omega t$$

oscilla con frequenza (o velocita') angolare ω o frequenza ν , date da

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Ricordare: k e' la costante elastica della molla. m e k sono i parametri del sistema che determinano la frequenza dell'oscillazione. k grande (molla rigida) e m piccolo corrispondono a alte frequenze di vibrazione, k piccolo (molla lasca) e m grande corrispondono a basse frequenze.

Le costanti A e B dipendono dalle condizioni iniziali (posizione e velocita' della particella a $t = 0$), non hanno rilevanza nel caso quantistico.

Vediamo ora il caso quantistico. L'hamiltoniano e'

$$H = T + V = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

e vogliamo risolvere

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

con le condizioni al contorno

$$\psi(x) \rightarrow 0 \quad \text{per} \quad x \rightarrow \pm\infty$$

Invece di risolvere l'equazione differenziale, adoperiamo un metodo algebrico. Per sbarazzarci delle costanti, definiamo

$$x = \alpha Q \quad p = \beta P$$

dove le costanti α e β sono scelte in modo da semplificare le espressioni. E'

$$[Q, P] = \frac{1}{\alpha\beta}[x, p] = \frac{i\hbar}{\alpha\beta}$$

scegliamo

$$\alpha\beta = \hbar \quad \text{da cui} \quad [Q, P] = i$$

Ancora

$$H = \frac{\beta^2}{2m}P^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\alpha^2Q^2 \quad (k = m\omega^2)$$

e imponiamo che sia

$$\frac{\beta^2}{2m} = \frac{m\omega^2\alpha^2}{2} \Rightarrow \frac{\beta}{\alpha} = m\omega \quad \frac{\beta^2}{\hbar} = m\omega$$

$$\beta = \sqrt{\hbar m\omega} \quad \alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

e nelle nuove variabili Q e P

$$H = \frac{\hbar\omega}{2}(Q^2 + P^2)$$

Definiamo adesso i due operatori

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q + iP) \quad \text{e} \quad a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q - iP)$$

che sono l'uno l'aggiunto dell'altro (non sono hermitiani!), e l'operatore

$$\begin{aligned} N = a^+ a &= \frac{1}{2}(Q - iP)(Q + iP) = \frac{1}{2}(Q^2 + iQP - iPQ + P^2) \\ &= \frac{1}{2}(Q^2 + P^2) + \frac{1}{2}i[Q, P] = \frac{1}{2}(Q^2 + P^2) - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Analogamente si ottiene

$$aa^+ = \frac{1}{2}(Q^2 + P^2) + \frac{1}{2} = N + 1$$

da cui

$$[a, a^+] = 1$$

Gli operatori a^+ , a sono detti operatori di creazione e annichilazione, e N e' detto operatore numero. Sono operatori importanti in molti sviluppi teorici, ad esempio tutti i problemi di vibrazione quantistici, la trattazione quantistica del campo elettromagnetico, e dei sistemi a molte particelle.

Ancora

$$\begin{aligned} [a, N] &= [a, a^+ a] = a^+[a, a] + [a, a^+]a = a \\ [a^+, N] &= -a^+ \end{aligned}$$

da cui anche

$$aN = Na + a \quad Na = a(N - 1) \quad \text{e} \quad Na^+ = a^+(N + 1)$$

Osserviamo che N e' hermitiano, ed e'

$$H = \hbar\omega(N + \frac{1}{2})$$

per cui, se risolviamo l'equazione ad autovalori per N

$$N\psi_n = b_n\psi_n$$

automaticamente abbiamo risolto anche quella per H . Osserviamo subito che deve essere $b_n \geq 0$. Infatti

$$b_n = \langle \psi_n, N\psi_n \rangle = \langle \psi_n, a^+ a \psi_n \rangle = \langle a \psi_n, a \psi_n \rangle \geq 0$$

Supponiamo adesso che esista un autovettore di N , $N\psi_n = b_n\psi_n$, e consideriamo il vettore $a\psi_n$. E'

$$N(a\psi_n) = a(N - 1)\psi_n = (b_n - 1)a\psi_n$$

Quindi $a\psi_n$ e' ancora autovettore di N , con autovalore calato di un'unita', $b_n - 1$. Analogamente si verifica

$$N(a^+\psi_n) = (b_n + 1)a^+\psi_n$$

quindi $a^+\psi_n$ e' autovettore di N con autovalore aumentato di un'unita'. In definitiva deve esistere una serie di autovettori relativi agli autovalori

$$\dots, b_n - 2, b_n - 1, b_n, b_n + 1, b_n + 2, \dots$$

come in figura 44.

Tuttavia sappiamo che gli autovalori devono essere tutti ≥ 0 , deve esistere quindi un autovalore minimo b_{min} . Ora deve essere

$$a \psi_{b_{min}} = 0$$

perche' se fosse

$$a \psi_{b_{min}} = \phi \neq 0 \Rightarrow N\phi = (b_{min} - 1)\phi$$

contrariamente all'ipotesi che b_{min} sia minimo. Da qui anche

$$a^+ a \psi_{b_{min}} = 0 = N\psi_{b_{min}} = b_{min}\psi_{b_{min}}$$

con $\psi_{b_{min}} \neq 0$. Ne segue

$$b_{min} = 0$$

da cui gli autovalori di N sono

$$0, 1, 2, 3, \dots$$

cioe' tutti i numeri interi a partire da zero. Indicandoli con n , scriveremo

$$N\psi_n = n\psi_n \quad \text{o anche} \quad N|n\rangle = n|n\rangle$$

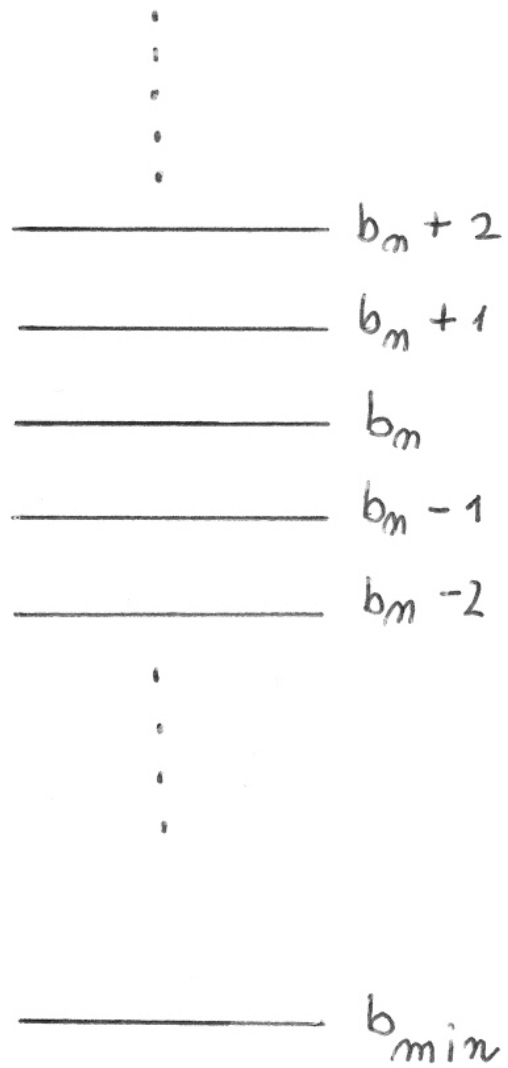


Figure 44: scaletta di autovalori per l'operatore N

dove si e' usato il ket $|n\rangle$ per indicare l'autovettore relativo all'autovalore n (notazione di Dirac).

Abbiamo quindi per H

$$H\psi_n = E_n\psi_n$$

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega = (n + \frac{1}{2})h\nu$$

quindi lo spettro di H ha livelli equispaziati, separati di $h\nu$, dove ν e' la frequenza classica dell'oscillatore

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Riassumendo

$$N|n\rangle = n|n\rangle \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$H|n\rangle = (n + \frac{1}{2})h\nu |n\rangle$$

come in figura 45.

I vettori ψ_n o $|n\rangle$ sono ortogonali (autovettori di N relativi ad autovalori diversi) e li assumiamo normalizzati, quindi

$$\langle n, n' \rangle = \delta_{nn'}$$

Si possono esprimere gli autovettori $\psi_n(x)$ come funzioni delle coordinate (vedi avanti). Nella variabile Q sono il prodotto di un polinomio (di Hermite) $H_n(Q)$ di grado n per una gaussiana $e^{-Q^2/2}$, le forme delle prime autofunzioni sono riportate in figura 46, con le solite considerazioni su parita' e nodi.

Se consideriamo il vettore

$$a^+|n\rangle = c|n+1\rangle$$

questo non e' necessariamente normalizzato. E'

$$\|a^+|n\rangle\|^2 = c^2 = \langle a^+n, a^+n \rangle = \langle n, aa^+n \rangle$$

$$= \langle n, (N+1)n \rangle = (n+1)\langle n, n \rangle = (n+1)$$

Quindi $c = \sqrt{n+1}$ ed e'

$$a^+|n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$$

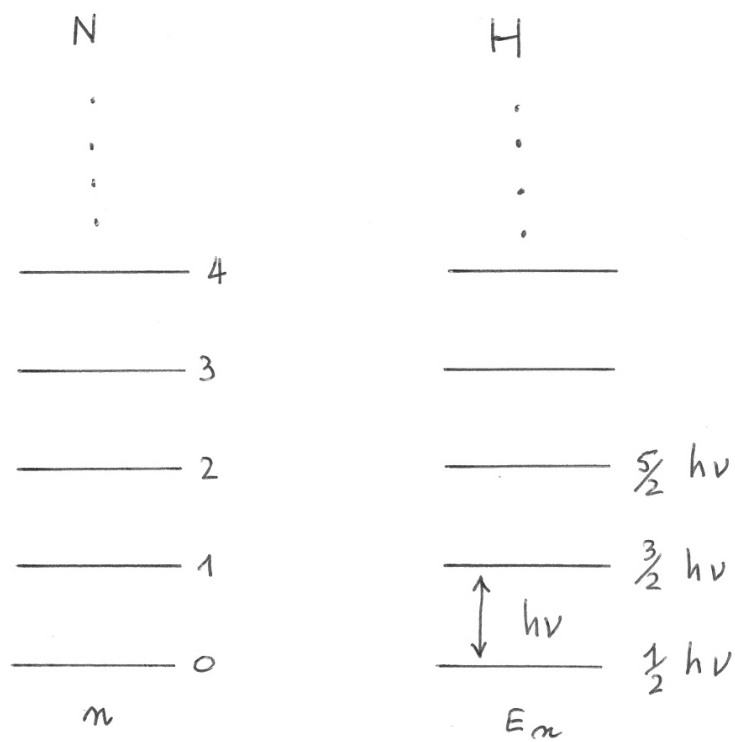


Figure 45: Spettro di N e di H

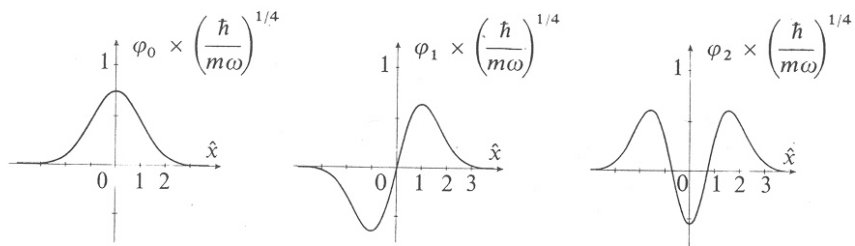


FIGURE 4

Wave functions associated with the first three levels of a harmonic oscillator.

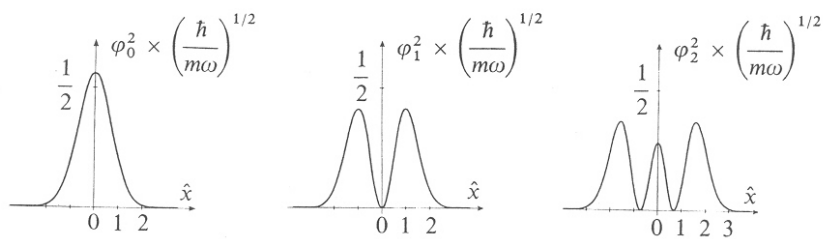


FIGURE 5

Probability densities associated with the first three levels of a harmonic oscillator.

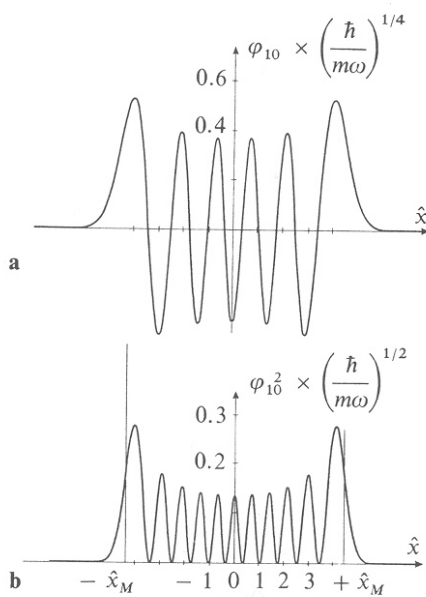


FIGURE 6

Shape of the wave function (fig. a) and of the probability density (fig. b) for the $n = 10$ level of a harmonic oscillator.

Analogamente

$$\|a|n\rangle\|^2 = \langle an, an \rangle = \langle n, Nn \rangle = n$$

Abbiamo dunque le due importanti relazioni

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

che esprimono l'azione degli operatori a e a^+ sui vettori di base $|n\rangle$. Da qui si puo' ricavare l'azione di Q e P su qualunque autovettore:

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^+) \quad P = \frac{1}{i\sqrt{2}}(a - a^+)$$

$$Q|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{n}|n-1\rangle + \sqrt{n+1}|n+1\rangle)$$

e analogamente per P . Ancora, da $x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}Q$ e'

$$x|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\sqrt{n}|n-1\rangle + \sqrt{n+1}|n+1\rangle)$$

e analogamente per $p = \sqrt{\hbar m\omega}P$.

Possiamo esprimere ogni stato $|n\rangle$ a partire dallo stato fondamentale $|0\rangle$ (N.B. $|0\rangle \neq 0$, e' l'autovettore relativo all'autovalore nullo, ma e' un vettore non nullo!). E'

$$\begin{aligned} a^+|0\rangle &= \sqrt{1}|1\rangle & a^+|1\rangle &= \sqrt{2}|2\rangle \dots \\ |1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{1}}a^+|0\rangle & |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}a^+|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{1}}(a^+)^2|0\rangle \end{aligned}$$

e cosi'

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^+)^n|0\rangle$$

Vediamo alcuni elementi di matrice.

$$\begin{aligned} \langle n'|Q|n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\langle n'|a|n\rangle + \langle n'|a^+|n\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{n}\langle n', n-1\rangle + \sqrt{n+1}\langle n', n+1\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\sqrt{n}\delta_{n' n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{n' n+1}) \end{aligned}$$

Quindi l'operatore Q (e così anche x) connette solo stati che differiscono di un'unità negli autovalori. E' evidente che lo stesso vale per P e p . In particolare e'

$$\langle Q \rangle = \langle n|Q|n \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle n|P|n \rangle = 0$$

cioe' i valori medi di coordinata e momento in qualunque autostato $|n\rangle$ sono uguali a 0. Avremo ancora

$$Q^2 = \frac{1}{2}(aa + aa^+ + a^+a + a^+a^+) = \frac{1}{2}(aa + a^+a^+ + 2N + 1)$$

$$P^2 = -\frac{1}{2}(aa - aa^+ - a^+a + a^+a^+) = \frac{1}{2}(2N + 1 - aa - a^+a^+)$$

Quindi Q^2 e P^2 connettono uno stato n a

$$n \leftrightarrow n, n+2, n-2$$

In particolare e'

$$\langle n, Q^2 n \rangle = \langle n, P^2 n \rangle = \frac{1}{2}(2n+1)$$

Possiamo adesso calcolare gli scarti quadratici medi

$$(\Delta Q)^2 = \langle n, (Q^2 - \langle Q \rangle^2) n \rangle = \langle Q^2 \rangle - \langle Q \rangle^2 = \frac{1}{2}(2n+1)$$

e lo stesso per $(\Delta P)^2$. Quindi

$$\Delta Q \Delta P = \frac{1}{2}(2n+1) \quad \text{e} \quad \Delta x \Delta p = \frac{\alpha\beta}{2}(2n+1) = \frac{\hbar}{2}(2n+1)$$

Questa e' l'indeterminazione $\Delta x \Delta p$ quando il sistema si trova nello stato $|n\rangle$. In particolare per $n=0$ e' $\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$, che e' il minimo valore compatibile con il principio di indeterminazione. Per questo lo stato $|0\rangle$ e' detto uno stato di "minima indeterminazione". In particolare

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{1}{2}(2n+1)$$

da' la varianza dello spostamento dell'oscillatore dall'origine, cioe' l'ampiezza media dell'ocillazione.

Osserviamo come anche per l'oscillatore armonico il valore minimo dell'energia $E_0 = 1/2\hbar\omega$ sia maggiore del minimo del potenziale $V=0$, al solito per via del principio di indeterminazione, come nel caso della buca infinita. Il valore di E_0 e' detto energia di punto zero.

7.1 Autofunzioni dell'oscillatore armonico

E'

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^n \psi_0$$

Determiniamo prima la forma delle autofunzioni nella variabile Q : $\psi_0(Q)$.

$$a\psi_0 = 0 \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q + iP)$$

$$\begin{aligned} P &= \frac{p}{\beta} = -\frac{i\hbar}{\beta} \frac{d}{dx} = -\frac{i\hbar}{\beta} \frac{d}{d\alpha Q} \\ &= -\frac{i\hbar}{\alpha\beta} \frac{d}{dQ} = -i \frac{d}{dQ} \end{aligned}$$

L'equazione per ψ_0 e' allora

$$(Q + \frac{d}{dQ})\psi_0(Q) = 0 \quad \frac{d\psi_0}{dQ} = -Q\psi_0 \quad \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -QdQ$$

e integrando

$$\psi_0 = ce^{-\frac{Q^2}{2}}$$

La normalizzazione e'

$$c^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Q^2} dQ = 1 = c^2 \sqrt{\pi} \Rightarrow c = \pi^{-\frac{1}{4}}$$

$$\psi_0(Q) = \pi^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{Q^2}{2}}$$

$$\begin{aligned} \psi_n(Q) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[\frac{1}{\sqrt{2^n}} (Q - \frac{d}{dQ})^n \right] \pi^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{Q^2}{2}} \\ &= (n! 2^n \pi^{1/2})^{-1/2} (Q - \frac{d}{dQ})^n e^{-\frac{Q^2}{2}} \end{aligned}$$

Ora adoperiamo l'identita' (si fanno operare entrambi i membri su una funzione arbitraria)

$$-e^{+\frac{Q^2}{2}} \frac{d}{dQ} e^{-\frac{Q^2}{2}} = (Q - \frac{d}{dQ})$$

da cui

$$\psi_n = (n! 2^n \pi^{1/2})^{-1/2} (-1)^n e^{+\frac{Q^2}{2}} \left(\frac{d}{dQ} \right)^n e^{-\frac{Q^2}{2}} e^{-\frac{Q^2}{2}}$$

$$= (n! 2^n \pi^{1/2})^{-1/2} (-1)^n e^{-\frac{Q^2}{2}} e^{Q^2} \left(\frac{d}{dQ}\right)^n e^{-Q^2}$$

Ora

$$(-1)^n e^{Q^2} \left(\frac{d}{dQ}\right)^n e^{-Q^2} = H_n(Q)$$

e' un polinomio di grado n , detto polinomio di Hermite. I primi polinomi sono

$$H_0 = 1 \quad H_1 = 2Q \quad H_2 = 4Q^2 - 1 \quad H_3 = 8Q^3 - 12Q$$

e cosi' via.

Possiamo quindi scrivere

$$\psi_n(Q) = (n! 2^n \pi^{1/2})^{-1/2} H_n(Q) e^{-\frac{Q^2}{2}}$$

Passiamo ora alla variabile x , $Q = \frac{x}{\alpha}$

$$1 = \int |\psi(Q)|^2 dQ = \int |\psi(\frac{x}{\alpha})|^2 d\frac{x}{\alpha} = \frac{1}{\alpha} \int |\psi(\frac{x}{\alpha})|^2 dx$$

Quindi

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\frac{x}{\alpha})|^2 dx = \alpha$$

e la funzione

$$\bar{\psi}(\frac{x}{\alpha}) = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \psi(\frac{x}{\alpha})$$

e' correttamente normalizzata rispetto alla variabile x . In definitiva e'

$$\psi_n(x) = (n! 2^n \pi^{1/2} \alpha)^{-1/2} H_n\left(\frac{x}{\alpha}\right) e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$

$$= (n! 2^n \sqrt{\frac{\pi \hbar}{m\omega}})^{-1/2} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

7.2 L'oscillatore armonico multidimensionale

Supponiamo di avere un insieme di oscillatori armonici relativi a coordinate diverse, della forma

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_i \frac{k_i}{2} x_i^2$$

Questo hamiltoniano e' separabile

$$H = \sum_i H(i) \quad H(i) = \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{k_i}{2} x_i^2$$

Se risolviamo separatamente l'equazione di Schrödinger per ciascun $H(i)$

$$H(i)\psi_{n_i} = E_{n_i}\psi_{n_i} \quad E_{n_i} = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i \quad \omega_i = \sqrt{\frac{k_i}{m_i}}$$

otteniamo immediatamente le soluzioni del problema completo come

$$H\psi_{n_1 n_2 \dots n_m} = E_{n_1 n_2 \dots n_m} \psi_{n_1 n_2 \dots n_m}$$

$$E_{n_1 n_2 \dots n_m} = E_{n_1} + \dots + E_{n_m} \quad \psi_{n_1 n_2 \dots n_m} \equiv |n_1 n_2 \dots n_m\rangle = \psi_{n_1} \psi_{n_2} \dots \psi_{n_m}$$

dove ciascun $n_i = 0, 1, 2, \dots$. Fisicamente questo descrive un insieme di m oscillatori indipendenti, o come si dice, disaccoppiati, in quanto non ci sono termini di potenziale misti, ad esempio $k_{ij}x_i x_j$, che non permettono di separare l'hamiltoniano completo. Avremo cosi' lo stato fondamentale

$$|000 \dots 0\rangle$$

in cui tutti gli oscillatori sono nel loro stato fondamentale, gli stati

$$|100 \dots 0\rangle, |010 \dots 0\rangle, \dots, |000 \dots 1\rangle$$

dove un solo oscillatore e' eccitato al primo livello, e cosi' stati in cui piu' oscillatori sono eccitati, e anche a livelli piu' alti

$$|110 \dots 0\rangle, |020 \dots 0\rangle$$

ecc.

Un caso interessante e' l'oscillatore tridimensionale isotropo

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}r^2 \quad p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2, \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

Anche questo e' separabile, ed e' la somma di tre oscillatori della stessa frequenza, nelle 3 coordinate x, y, z . E' quindi

$$H\psi_{n_1n_2n_3} = E_{n_1n_2n_3} \psi_{n_1n_2n_3}$$

$$E_{n_1n_2n_3} = (n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2})\hbar\omega \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

In questo caso di nuovo compare un'alta degenerazione, in quanto l'energia dipende solo dal valore della somma $n = n_1 + n_2 + n_3$. Quindi il livello fondamentale E_{000} e' non degenere, il primo livello eccitato ha degenerazione 3, il secondo 6, il terzo 10, e in generale la degenerazione del livello n e' $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$ (vedi piu' avanti, figura 60).

Infatti, assegnato n , si puo' scegliere $n_1 = 0, 1, \dots, n$, in $n+1$ modi, e successivamente $n_2 = 0, 1, \dots, n - n_1$. A questo punto n_3 e' univocamente determinato, $n_3 = n - n_1 - n_2$. Il numero totale di scelte e' allora

$$\sum_{n_1=0}^n (n - n_1 + 1) = n(n+1) - \frac{1}{2}n(n+1) + (n+1) = \frac{1}{2}(n+1)(n+2)$$

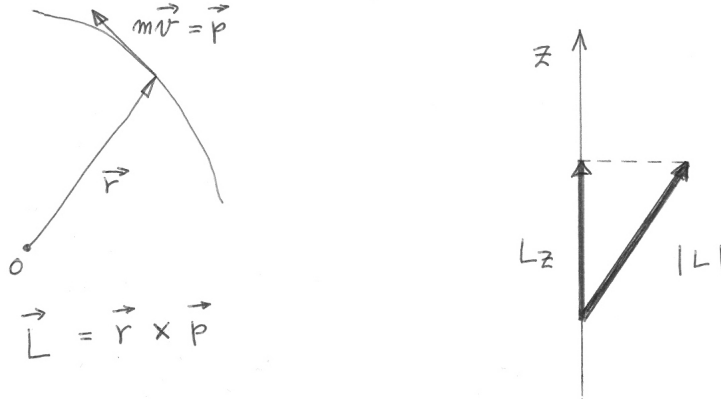


Figure 47: Momento angolare classico, e osservabili quantistiche

8 Momento angolare

Classicamente il momento angolare e' definito come

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

E' un vettore con 3 componenti cartesiane (L_x, L_y, L_z) ,

$$L_x = yp_z - zp_y$$

$$L_y = zp_x - xp_z$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$

(figura 47) a cui corrispondono gli operatori quantistici

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar\left(y\frac{d}{dz} - z\frac{d}{dy}\right)$$

e analoghi per L_y e L_z (le formule si ottengono per permutazione circolare $(x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x)$).

Consideriamo i commutatori tra due componenti (omettendo tutti i termini che danno zero, perche' tutti gli operatori commutano tra di loro)

$$[L_x, L_y] = [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] = [yp_z, zp_x] + [zp_y, xp_z]$$

$$= y[p_z, z]p_x + x[z, p_z]p_y = i\hbar[xp_y - yp_x] = i\hbar L_z$$

Per non portarsi dietro $\hbar$ ridefiniamo i nostri operatori $L_x = 1/\hbar(yp_z - zp_y)$, ecc., la distinzione scompare in unita' atomiche. Si hanno allora le commutazioni fondamentali

$$[L_x, L_y] = iL_z \quad [L_y, L_z] = iL_x \quad [L_z, L_x] = iL_y$$

Questo significa che in MQ le 3 componenti del momento angolare non si possono misurare contemporaneamente, ma solo una di esse. Consideriamo ancora l'operatore corrispondente al modulo quadro del momento angolare

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

(la relazione di definizione classica porta alla stessa espressione tra gli operatori corrispondenti) Vediamo le relazioni di commutazione per L^2

$$\begin{aligned} [L^2, L_x] &= [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_x] = [L_y^2, L_x] + [L_z^2, L_x] \\ &= L_y[L_y, L_x] + [L_y, L_x]L_y + L_z[L_z, L_x] + [L_z, L_x]L_z \\ &= -i(L_yL_z + L_zL_y) + i(L_zL_y + L_yL_z) = 0 \end{aligned}$$

e naturalmente anche

$$[L^2, L_y] = 0 \quad [L^2, L_z] = 0$$

Quindi L^2 commuta con qualunque componente del momento angolare. Pertanto e' sempre possibile misurare contemporaneamente il modulo quadro di L e la sua componente lungo un asse qualsiasi, per tradizione si sceglie l'asse z . Gli stati con valori ben definiti per il modulo quadro di L e la sua componente lungo z sono gli autovettori comuni di L^2 e di L_z . Vogliamo quindi risolvere la coppia di equazioni ad autovalori

$$L^2\psi_{ab} = a\psi_{ab}$$

$$L_z\psi_{ab} = b\psi_{ab}$$

dove abbiamo indicato con a e b gli autovalori di L^2 e L_z . Prima di tutto osserviamo che

$$\langle\psi, L_x^2\psi\rangle = \langle L_x\psi, L_x\psi\rangle \geq 0$$

per qualunque ψ , e analogamente per L_y^2 e L_z^2 . E'

$$(L^2 - L_z^2)\psi_{ab} = (a - b^2)\psi_{ab}$$

da cui

$$\begin{aligned} a - b^2 &= \langle \psi_{ab}, (L^2 - L_z^2)\psi_{ab} \rangle = \langle \psi_{ab}, (L_x^2 + L_y^2)\psi_{ab} \rangle \geq 0 \\ a - b^2 &\geq 0 \quad b^2 \leq a \end{aligned}$$

Costruiamo adesso due operatori, detti operatori di spostamento, L_+ e L_- , cosi' definiti

$$L_+ = L_x + iL_y \quad L_- = L_x - iL_y$$

da cui anche le relazioni inverse

$$L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-) \quad L_y = \frac{1}{2i}(L_+ - L_-)$$

E' ancora

$$[L^2, L_{\pm}] = 0$$

perche' L^2 commuta con L_x e L_y

$$[L_z, L_+] = [L_z, L_x] + i[L_z, L_y] = iL_y + i(-i)L_x = L_x + iL_y = L_+$$

e analogamente

$$[L_z, L_-] = -L_-$$

che possiamo anche scrivere come

$$\begin{aligned} L_z L_+ - L_+ L_z &= L_+ & L_z L_+ &= L_+(L_z + 1) \\ L_z L_- - L_- L_z &= -L_- & L_z L_- &= L_-(L_z - 1) \end{aligned}$$

Calcoliamo ancora

$$\begin{aligned} L_+ L_- &= (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) = L_x^2 - iL_x L_y + iL_y L_x + L_y^2 \\ &= L_x^2 + L_y^2 - i[L_x, L_y] = L_x^2 + L_y^2 + L_z = L^2 - L_z^2 + L_z \end{aligned}$$

e analogamente

$$L_- L_+ = L^2 - L_z^2 - L_z$$

Prendiamo un'autofunzione ψ_{ab} relativa all'autovalore a per L^2 e b per L_z . E'

$$L^2(L_+\psi_{ab}) = L_+L^2\psi_{ab} = a(L_+\psi_{ab})$$

Quindi $L_+\psi_{ab}$ resta autofunzione di L^2 relativa allo stesso autovalore a .

$$L_z(L_+\psi_{ab}) = L_+(L_z + 1)\psi_{ab} = (b + 1)(L_+\psi_{ab})$$

Quindi $L_+\psi_{ab}$ e' ancora autofunzione di L_z , ma con autovalore aumentato di un'unita'. Analogamente

$$L^2(L_-\psi_{ab}) = a(L_-\psi_{ab}) \quad L_z(L_-\psi_{ab}) = (b - 1)(L_-\psi_{ab})$$

Avremo allora una serie di autofunzioni tutte relative allo stesso autovalore a di L^2 , con autovalori b per L_z scalati di uno, come in figura 48. Ma e' $b^2 \leq a$, quindi gli autovalori b sono limitati sia sopra che sotto. Esiste allora un autovalore minimo b_{min} sotto il quale non si puo' mai scendere, e un autovalore massimo b_{max} , sopra il quale non si puo' salire.

Deve allora essere

$$L_-\psi_{ab_{min}} = 0$$

$$L_+L_-\psi_{ab_{min}} = 0 = (L^2 - L_z^2 + L_z)\psi_{ab_{min}} = (a - b_{min}^2 + b_{min})\psi_{ab_{min}}$$

da cui

$$a = b_{min}^2 - b_{min}$$

e analogamente

$$L_+\psi_{ab_{max}} = 0 \quad L_-L_+\psi_{ab_{max}} = 0 = (a - b_{max}^2 - b_{max})\psi_{ab_{max}}$$

$$a = b_{max}^2 + b_{max}$$

Ora pero', applicando L_+ a $\psi_{ab_{min}}$, dopo un numero intero k di passi arriviamo a $\psi_{ab_{max}}$, cioe'

$$b_{max} = b_{min} + k$$

e sostituendo per a

$$(b_{min} + k)^2 + b_{min} + k = b_{min}^2 - b_{min}$$

$$2b_{min}k + k^2 + 2b_{min} + k = 0 \quad 2b_{min}(k + 1) + k(k + 1) = 0$$

da cui

$$b_{min} = -\frac{k}{2} \quad b_{max} = +\frac{k}{2}$$

dove k e' un numero intero $k = 0, 1, 2, \dots$. Definiamo $k = 2l$, dove

$$l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

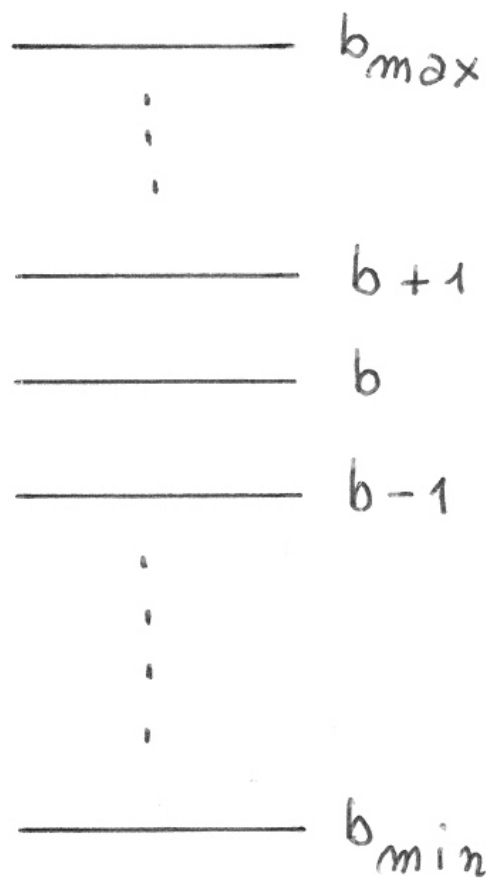


Figure 48: Scaletta di autovalori per L_z

e' un numero intero o semiintero a partire da 0. E' $a = b_{max}(b_{max} + 1) = l(l + 1)$ e ridefiniamo b come m , quindi

$$-l \leq m \leq l$$

cioe'

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$$

in totale $2l+1$ valori tutti relativi all'autovalore $l(l+1)$ per L^2 , come illustrato in figura 49. Vediamo i primi valori

l	m			
0	0			
1/2	-1/2	+1/2		
1	-1	0	+1	
3/2	-3/2	-1/2	+1/2	+3/2

Possiamo dunque scrivere con la notazione corrente

$$L^2\psi_{lm} = l(l + 1)\psi_{lm}$$

$$L_z\psi_{lm} = m\psi_{lm}$$

Assumiamo che gli autovettori cosi' definiti siano normalizzati, e sappiamo gia' che sono ortogonali, perche' autovettori di uno stesso operatore relativi a 2 autovalori diversi. Quindi

$$\langle \psi_{lm}, \psi_{l'm'} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Ancora e'

$$L_{\pm}\psi_{lm} = c\psi_{l, m\pm 1}$$

e vogliamo determinare la costante di normalizzazione c . Al solito

$$\|L_+\psi_{lm}\|^2 = |c|^2 = \langle L_+\psi_{lm}, L_+\psi_{lm} \rangle = \langle \psi_{lm}, L_-L_+\psi_{lm} \rangle = l(l + 1) - m^2 - m$$

da cui

$$c = \sqrt{l(l + 1) - m(m + 1)}$$

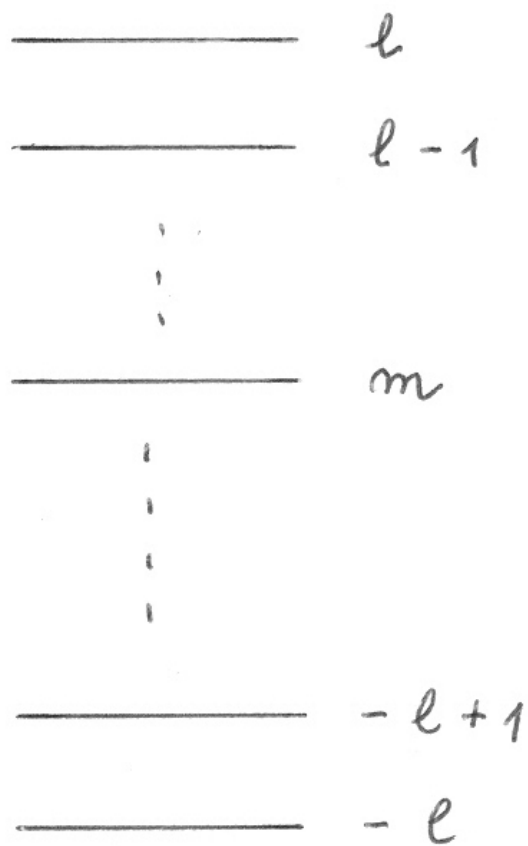


Figure 49: Autovalori per L_z a l fissato

assumendo c reale, come e' sempre possibile (definisce la fase arbitraria degli autovettori ψ_{lm} . Allo stesso modo

$$\|L_- \psi_{lm}\|^2 = \langle L_- \psi_{lm}, L_- \psi_{lm} \rangle = \langle \psi_{lm}, L_+ L_- \psi_{lm} \rangle = l(l+1) - m^2 + m$$

da cui

$$c = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}$$

Quindi

$$L_{\pm} \psi_{lm} = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \psi_{lm \pm 1}$$

e dalle espressioni per L_x e L_y in termini di L_+ e L_- e' facile calcolare i prodotti scalari

$$\langle \psi_{lm}, A \psi_{l'm'} \rangle$$

dove A e' una qualunque combinazione di L_x, L_y, L_z .

Riassumendo:

Dalle relazioni di commutazione fondamentali

$$[L_x, L_y] = iL_z$$

$$[L^2, L_x] = 0 \quad L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

e permutazioni circolari, si ricavano le soluzioni delle equazioni ad autovalori

$$L^2 \psi_{lm} = l(l+1) \psi_{lm}$$

$$L_z \psi_{lm} = m \psi_{lm}$$

con

$$l = 0, 1/2, 1, 3/2, 2 \dots \quad -l \leq m \leq l$$

e

$$L_{\pm} \psi_{lm} = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \psi_{lm \pm 1}$$

che permettono di calcolare ogni elemento di matrice tra operatori di momento angolare.

Notazioni e commenti

1. Se si tengono gli operatori che includono $\hbar$, gli autovalori sono $\hbar^2 l(l+1)$ e $\hbar m$. Si dice che il momento angolare si misura in unita' di $\hbar$.

2. ψ_{lm} si indica spesso anche con il ket $|lm\rangle$:

$$L^2|lm\rangle = l(l+1)|lm\rangle \quad L_z|lm\rangle = m|lm\rangle$$

3. Nella pratica si incontrano tanti operatori di momento angolare, corrispondenti a diverse sorgenti di momento angolare, e si usano diverse lettere: J per un momento generico, o per il momento di rotazione delle molecole, L per il momento angolare orbitalico (vedremo), S per lo spin degli elettroni, I per quello dei nuclei, etc. Ancora, di solito si usano le lettere minuscole, ad esempio l^2 , l_z per il momento angolare di una sola particella, e le maiuscole per il momento angolare di un sistema composto, ad esempio L^2 , S^2 per il momento angolare orbitalico e per lo spin totali di un atomo a molti elettroni.
4. I valori di momento angolare l interi si denotano tradizionalmente con le lettere

l	0	1	2	3	4	5	6	7	8 ...
	s	p	d	f	g	h	i	k	l ...

e si dice che il sistema si trova in uno stato s , p , d , etc., per dire che ha momento angolare $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$, etc. Al solito si usano minuscole o maiuscole, per la particella singola o il momento totale di un sistema composto, (i primi valori derivano storicamente dalla classificazione fenomenologica delle serie di righe spettrali in sharp (s), principal (p), diffuse (d) e fundamental (f), poi si prosegue in ordine alfabetico, saltando la lettera j , e quelle già adoperate)

5. Vedremo tra breve che i momenti angolari corrispondenti a un effettivo movimento delle particelle nello spazio, detti momenti angolari orbitalici, possono essere soltanto interi, non sono permessi i valori semiinteri. I valori semiinteri descrivono (assieme a quelli interi) il cosiddetto "spin" delle particelle, che vedremo più avanti. Il caso più semplice (e fondamentale) è quello dello spin $1/2$, cioè $s = 1/2$. Ci sono solo due stati, corrispondenti a $m_s = +1/2$ e $-1/2$, cioè

$$|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle \equiv \alpha \quad \text{e} \quad |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \equiv \beta \quad (|sm_s\rangle)$$

che vengono spesso abbreviati con α e β . Si verifica facilmente che è

$$\langle \alpha, \alpha \rangle = \langle \beta, \beta \rangle = 1 \quad \langle \alpha, \beta \rangle = 0$$

$$\begin{array}{ll} S^2 \alpha &= \frac{3}{4} \alpha & S^2 \beta &= \frac{3}{4} \beta \\ S_z \alpha &= \frac{1}{2} \alpha & S_z \beta &= -\frac{1}{2} \beta \\ S_+ \alpha &= 0 & S_+ \beta &= \alpha \\ S_- \alpha &= \beta & S_- \beta &= 0 \end{array}$$

6. Matrici del momento angolare. Sono date dai prodotti scalari

$$\langle lm | L_i | l' m' \rangle$$

Così' ad esempio per lo spin 1/2 e'

$$(S_+)_{\alpha\beta} = \langle \alpha | S_+ | \beta \rangle = 1$$

e analoghe, da cui

$$S_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_x = \frac{1}{2} \sigma_x \quad S_y = \frac{1}{2} \sigma_y \quad S_z = \frac{1}{2} \sigma_z$$

dove $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ sono dette matrici di Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

che ricorrono spesso e godono di numerose importanti proprietà'. In particolare assieme alla matrice identità 2×2 costituiscono una base nello spazio delle matrici 2×2

Analogamente per $L = 1$

$$L_+ |11\rangle = 0 \quad L_+ |10\rangle = \sqrt{2} |11\rangle \quad L_+ |1-1\rangle = \sqrt{2} |10\rangle$$

$$L_+ = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad L_- = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$(L_- = (L_+)^+) \quad , \quad e \quad L_x = \frac{1}{2}(L_+ + L_-), \quad L_y = \frac{-i}{2}(L_+ - L_-)$$

$$L_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad L_y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad L_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

8.1 Coordinate polari

Nella trattazione dei moti di rotazione, e quindi del momento angolare, e' piu' conveniente passare dalle coordinate cartesiane (x, y, z) che identificano un punto nello spazio, alle coordinte polari (r, θ, ϕ) , rappresentate in figura 50.

r e' la distanza del punto dall'origine. θ e' l'angolo che il raggio vettore $\vec{r}$ forma con l'asse z positivo. ϕ e' l'angolo che la proiezione di $\vec{r}$ sul piano xy forma con l'asse x positivo.

Valgono le relazioni $(x, y, z) \leftrightarrow (r, \theta, \phi)$

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi & -\infty < x < +\infty \\ y &= r \sin \theta \sin \phi & -\infty < y < +\infty \\ z &= r \cos \theta & -\infty < z < +\infty \end{aligned}$$

e le relazioni inverse

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} & 0 \leq r < \infty \\ \theta &= \arccos \frac{z}{r} & 0 \leq \theta \leq \pi \\ \phi &= \arctan \frac{y}{x} & 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{aligned}$$

In coordinate polari l'elemento di volume $dx dy dz$ per l'integrazione diventa $r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$, quindi e'

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y, z) dx dy dz = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(r, \theta, \phi) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi$$

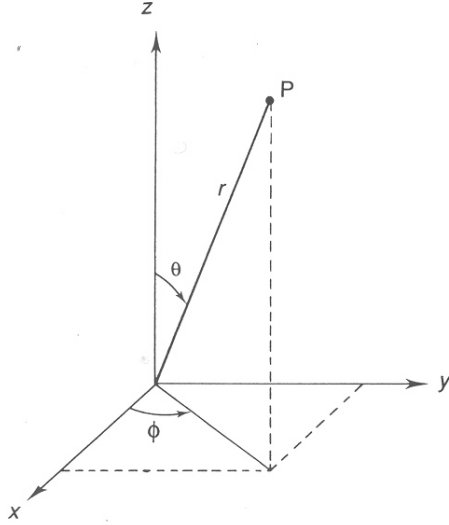


Figure 50: coordinate polari

Si possono trasformare gli operatori L_x , L_y , L_z , L^2 , Δ etc. da coordinate cartesiane a coordinate polari. La trasformazione e' lunga, scriviamo solo i risultati

$$L_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$L^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Cerchiamo le autofunzioni di L_z come funzioni dell'angolo ϕ : $\Phi_m(\phi)$

$$L_z \Phi_m = m \Phi_m$$

cioe'

$$-i \frac{\partial \Phi_m}{\partial \phi} = m \Phi_m$$

ha come soluzione

$$\Phi_m(\phi) = c e^{im\phi}$$

La normalizzazione e'

$$1 = c^2 \int_0^{2\pi} |\Phi_m|^2 d\phi = c^2 \int_0^{2\pi} d\phi = |c|^2 2\pi$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

Se si incrementa ϕ di 2π , cioè $\phi \rightarrow \phi + 2\pi$, Φ_m deve riacquistare lo stesso valore $\Phi_m(\phi) = \Phi_m(\phi + 2\pi)$

$$e^{im\phi} = e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi} e^{im2\pi}$$

e deve essere

$$e^{im2\pi} = 1 \quad \text{cioè } m \text{ intero}$$

Quindi per movimenti nello spazio, descritti da $\psi(x, y, z) = \psi(r, \theta, \phi)$ funzione delle coordinate, non sono possibili valori di m , e quindi di l , semiinteri.

8.1.1 Armoniche sferiche

Le autofunzioni comuni di L^2 e L_z sono funzioni dei due angoli θ e ϕ (di tipo prodotto $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$, che sono dette "armoniche sferiche":

$$Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Come autofunzioni del momento angolare soddisfano

$$L^2 Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm}$$

$$L_z Y_{lm} = m Y_{lm}$$

$$L_{\pm} Y_{lm} = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_{lm \pm 1}$$

e la condizione di ortonormalizzazione

$$\langle Y_{lm}, Y_{l'm'} \rangle = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{lm}(\theta, \phi)^* Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Le funzioni Y_{lm} , per $m \neq 0$, sono complesse, per via del fattore

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

La parte in θ , $\Theta_{l,m}(\theta)$, è invece una funzione reale, che dipende da l e m .

Vediamo le prime:

$$Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$$

$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$$

Vale la proprieta' importante

$$\hat{i} Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}$$

dove $\hat{i}$ e' l'operatore di inversione spaziale:

$$\hat{i}(x, y, z) = (-x, -y, -z)$$

che equivale a

$$r \rightarrow r \quad \theta \rightarrow \pi - \theta \quad \phi \rightarrow \phi + \pi$$

Quindi la parita' delle Y_{lm} rispetto all'inversione e' quella di l : $s, d, g, \dots$ sono pari, e $p, f, \dots$ sono dispari.

Ancora si ha per la coniugazione complessa

$$(Y_{lm})^* = (-1)^m Y_{l-m}$$

come si puo' verificare sulle funzioni elencate.

8.1.2 armoniche sferiche reali

Possiamo costruire funzioni reali prendendo combinazioni lineari

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{lm} \pm Y_{l-m})$$

infatti

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_m + \Phi_{-m}) = \frac{e^{im\phi} + e^{-im\phi}}{\sqrt{2}\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi$$

e analogamente

$$\frac{1}{i\sqrt{2}}(\Phi_m - \Phi_{-m}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi$$

Queste sono molto usate, sono facili da rappresentare, sono ancora autofunzioni di L^2 , ma non piu' di L_z . Avremo cosi' (con un'opportuna scelta delle fasi) le armoniche sferiche reali Y_{lm}^R

$$Y_{l0}^R = Y_{l0}$$

$$Y_{11}^R = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \quad Y_{1-1}^R = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$$

$$Y_{21}^R = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \quad Y_{2-1}^R = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi$$

$$Y_{22}^R = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad Y_{2-2}^R = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi$$

Da ultimo si considerano anche le "armoniche sferiche solide"

$$Y_{lm}^S = r^l Y_{lm}^R$$

che sono polinomi in x, y, z .

$$Y_{11}^S = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} r \sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} x$$

$$Y_{1-1}^S = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} y \quad Y_{10}^S = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z$$

$$Y_{21}^S = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xz \quad Y_{2-1}^S = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} yz \quad Y_{20}^S = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3z^2 - 1)$$

$$Y_{22}^S = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} (x^2 - y^2) \quad Y_{2-2}^S = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} xy$$

e riassumendo

$$Y_{1m} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \begin{cases} y & -1 \\ z & 0 \\ x & 1 \end{cases} \quad Y_{2m} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \begin{cases} \frac{1}{2}(3z^2 - r^2) & 0 \\ xz, yz & \pm 1 \\ \frac{1}{2}(x^2 - y^2), xy & \pm 2 \end{cases}$$

e anche

$$Y_{20} = \frac{1}{2}(3z^2 - x^2 - y^2 - z^2) = \frac{1}{2}(2z^2 - x^2 - y^2)$$

Nell'uso corrente i suffissi R o S si sottintendono.

Si possono visualizzare le Y_{lm} come superfici in un diagramma polare definite da $\rho(\theta, \phi) = |Y_{lm}(\theta, \phi)|$ col segno $\pm$ della Y_{lm} stessa. Analogamente

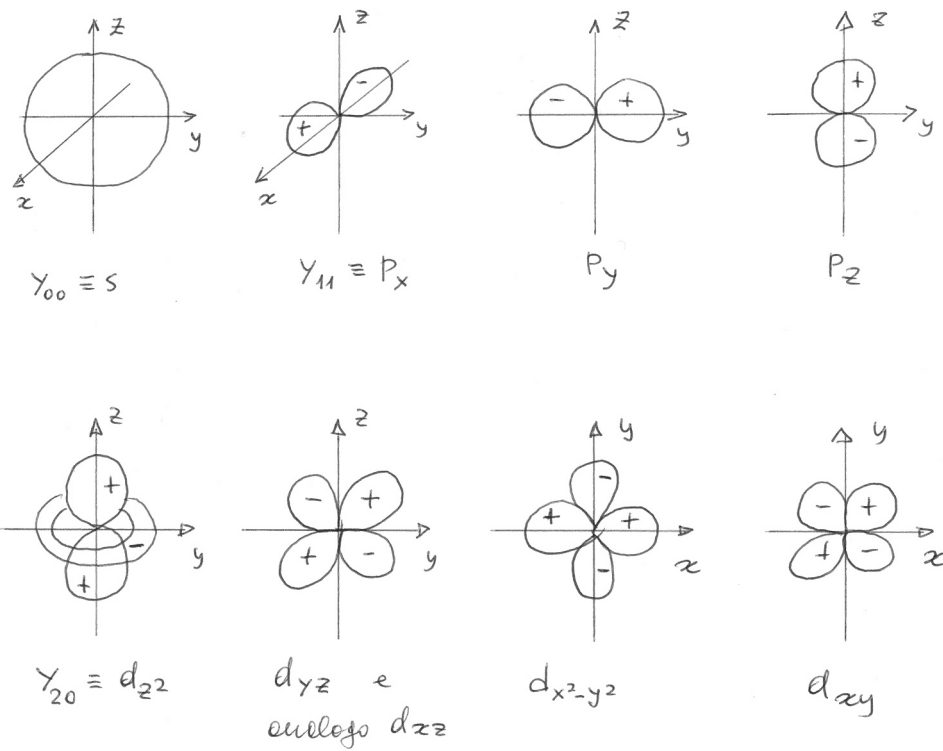


Figure 51: Armoniche sferiche reali

per le densita' di probabilita' date dai quadrati. Si ottengono cosi' i ben noti disegni, figura 51.

Ad esempio, per l'orbitale $p_z = \cos \theta$ e' $\rho(\theta) = |\cos \theta|$, indipendente da ϕ , col segno positivo nel semipiano $z > 0$ e negativo nell'altro, che corrisponde a due sfere attorno all'asse z .

Infatti, poiche' e' indipendente da ϕ , l'orbitale p_z ha simmetria rotazionale attorno all'asse z . Consideriamo la sua espressione nel piano xz . Nel semipiano superiore $\rho(\theta) = \cos \theta$ e otteniamo

$$x = \rho \sin \theta = \sin \theta \cos \theta = \frac{1}{2} \sin 2\theta$$

$$z = \rho \cos \theta = \cos^2 \theta = \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \quad z - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \cos 2\theta$$

da cui

$$x^2 + (z - \frac{1}{2})^2 = \frac{1}{4}$$

che e' l'equazione di un cerchio di raggio $1/2$ centrato su $(0, 1/2)$. Analogamente nel semipiano inferiore, dove $\rho(\theta) = -\cos \theta$.

8.1.3 Sviluppo in onde parziali

In generale una qualunque funzione delle coordinate

$$f(x, y, z)$$

si potrà scrivere anche come funzione delle coordinate polari

$$F(r, \theta, \phi)$$

Poiche' le Y_{lm} costituiscono un insieme completo nello spazio (θ, ϕ) si potrà sempre sviluppare

$$F(r, \theta, \phi) = \sum_{lm} R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Si dice che F e' sviluppata in prodotti di funzioni radiali $R_{lm}(r)$ e di armoniche sferiche, o anche che e' sviluppata in "onde parziali", cioe' in componenti di momento angolare ben definito. Dall'ortogonalita' delle Y_{lm} si ricava subito

$$R_{lm} = \int Y_{lm}(\theta, \phi)^* F(r, \theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \langle Y_{lm}, F \rangle$$

dove $\langle \cdot, \cdot \rangle$ e' ristretto allo spazio delle variabili angolari.

In particolare, se F e' autofunzione di $\{L^2, L_z\}$, allora e' certamente

$$F(r, \theta, \phi) = R_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Infatti da $L^2 F = l(l+1)F$ si ottiene

$$(L^2 - l(l+1))F = 0 = \sum_{l'm'} [l'(l'+1) - l(l+1)] R_{l'm'} Y_{l'm'}$$

e per l'indipendenza delle Y_{lm} deve essere $R_{l'm'} = 0$ per $l' \neq l$, e analogamente per m .

9 Spin

L'esperienza mostra che un elettrone non e' completamente caratterizzato dalle sue coordinate (o da un qualunque CSCO costruito a partire da coordinate e momenti). ma ha un grado di liberta' interno (nel senso di non associato al suo moto come particella, cioe' alle variabili spaziali), detto "spin", che si comporta come un momento angolare.

Questo si vede ad esempio negli spettri atomici, che hanno una degenerazione doppia di quella attesa. Cosi' nell'atomo di H tutti gli stati ns sono doppiamente degeneri. Questa degenerazione si puo' osservare negli spettri degli atomi in presenza di un campo magnetico esterno (effetto Zeeman). L'esistenza dello spin e' messa in luce direttamente dall'esperimento di Stern e Gerlach, che hanno mostrato come un fascio collimato e monoenergetico di particelle (quindi con p_x, y, z ben definiti) venga suddiviso in due fasci nell'attraversare un campo magnetico statico non omogeneo. Esamineremo questi effetti piu' avanti

Lo spin e' una proprieta' generale delle particelle a livello quantistico. Si dice che lo spin e' un momento angolare intrinseco, cioe' non dovuto a un moto della particella nello spazio. Questo significa che l'insieme delle osservabili della particella non e' generato solo da $\{x, y, z, p_x, p_y, p_z\}$, ma occorre aggiungere anche le tre componenti dello spin $\{S_x, S_y, S_z\}$, che soddisfano le relazioni di commutazione del momento angolare

$$[S_x, S_y] = iS_z \quad \text{e permutazioni circolari}$$

e commutano con qualunque coordinata e momento

$$[q_i, S_j] = 0 \quad [p_i, S_j] = 0$$

L'algebra delle osservabili di una particella e' generata da

$$\{x, y, z, p_x, p_y, p_z, S_x, S_y, S_z\}$$

con le relazioni di commutazione viste, e un CSCO e' ad esempio

$$\{x, y, z, S_z\}$$

o qualunque altra combinazione. Per una particella elementare, ad es. l'elettrone, lo spin ha un valore fisso e invariabile, uguale per tutte le particelle dello stesso tipo. E' una costante caratteristica della particella, al pari della massa.

Ad esempio per l'elettrone o il protone e' $s = \frac{1}{2}$. Per questo la sua specifica (S^2) e' irrilevante nel CSCO.

Anche se puo' essere di aiuto all'intuizione, osserviamo che non ha senso pensare alla particella come a un corpo rigido che ruoti su se stesso. Questo non aggiunge nulla e porta invece a numerose contraddizioni. Ad esempio, com'e' possibile che si osservino valori semiinteri, proibiti per una rotazione spaziale? E come mai e' possibile allora un solo valore fisso per lo spin? Ancora, stime su modelli di questo tipo portano a conclusioni paradossali, ad esempio la velocita' di rotazione sul bordo dell'elettrone deve essere maggiore della velocita' della luce, eccetera.

9.1 Descrizione dello spin

Scegliendo come CSCO le tre coordinate spaziali e la componente z dello spin, gli stati della particella sono descritti da funzioni di queste 4 variabili, 3 continue, e una discreta a $(2s + 1)$ valori

$$\psi(x, y, z, \sigma) \quad -s \leq \sigma \leq s$$

Spesso abbrevieremo per comodita' l'insieme delle 4 variabili con la sola lettera x

$$x, y, z, \sigma \equiv x$$

e scriveremo anche

$$\langle \psi, \phi \rangle = \sum_{\sigma} \int \psi(x, y, z, \sigma)^* \phi(x, y, z, \sigma) dx dy dz \equiv \int \psi(x)^* \phi(x) dx$$

Scriviamo anche gli autostati dello spin come

$$S^2 \chi_{m_s} = s(s + 1) \chi_{m_s}$$

$$S_z \chi_{m_s} = m_s \chi_{m_s} \quad -s \leq m_s \leq s$$

Come gia' detto, poiche' s e' una costante, non occorre usarla per indicizzare le χ_{m_s}

Per la sua importanza, focalizziamo il discorso sul caso dello spin $s = \frac{1}{2}$, anche se non c'e' alcuna difficolta' a trattare il caso generale.

Come gia' visto ci sono allora due autostati di S_z , con autovalori $+1/2$ e $-1/2$, che abbiamo chiamato α e β rispettivamente. Ogni stato del sistema puo' essere sviluppato sulla base $\{\alpha, \beta\}$,

$$\psi(x, y, z, \sigma) = \psi_{\alpha}(x, y, z) \alpha + \psi_{\beta}(x, y, z) \beta$$

cioe' come combinazione lineare di due funzioni spaziali, una relativa allo spin α e una allo spin β

$$\psi(x, y, z, \sigma = +1/2) = \psi_\alpha \quad \psi(x, y, z, \sigma = -1/2) = \psi_\beta$$

Ancora, quasi sempre si ha a che fare con funzioni fattorizzate, quindi autofunzioni dello spin

$$\psi = \phi(x, y, z)\alpha$$

che corrisponde a

$$\psi(x, y, z, \sigma = +1/2) = \phi(x, y, z) \quad \psi(x, y, z, \sigma = -1/2) = 0$$

e analogamente per β . Ancora per brevit  sottintenderemo il fattore α associato a una funzione spaziale, e indicheremo il fattore β con una sopra-lineatura

$$\phi(x, y, z)\alpha \equiv \phi \quad \phi(x, y, z)\beta \equiv \bar{\phi}$$

Cos  in generale se $\{\phi_i(x, y, z)\}$ e' una base nello spazio delle funzioni delle coordinate e $\{\alpha, \beta\}$ in quello dello spin, si puo' ottenere una base nello spazio completo prendendo tutti i prodotti

$$\{\phi_i\}_{i=1, \dots, n} \Rightarrow \{\psi_j\}_{j=1, \dots, 2n} = \{\phi_i\alpha, \phi_i\beta\} = \{\phi_i, \bar{\phi}_i\}$$

$$\psi_{2i-1} \equiv \phi_i \quad \psi_{2i} \equiv \bar{\phi}_i \quad i = 1, \dots, n$$

Spesso gli hamiltoniani che si adoperano non contengono operatori di spin (vi sono interazioni legate allo spin, di cui la piu' importante e' l'interazione spin-orbita, che porta a un termine proporzionale a $l \cdot s = l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z$, ma sono molto piccole, almeno per gli atomi leggeri, e possono essere trascurate in prima approssimazione).

Quindi, se H opera solo sulle coordinate spaziali, si puo' risolvere l'equazione ad autovalori in termini di autofunzioni $\phi(x, y, z)$ delle sole coordinate, e ottenere le autofunzioni ψ complete attaccando un fattore α o β alle autofunzioni gia' ottenute

$$H\psi = E\psi \quad \Rightarrow \quad H\phi = E\phi$$

Quindi ad ogni autovalore corrisponderanno due autofunzioni complete $\psi = \phi\alpha$ e $\psi = \phi\beta$, e quindi tutti gli autovalori avranno una degenerazione di ordine 2 dovuta allo spin. Avremo quindi in generale

$$\psi_{km_s} = \phi_k \chi_{m_s} \quad H\psi_{km_s} = E_k \psi_{km_s}$$

Possiamo anche vedere la degenerazione di spin come derivante dalla commutazione

$$[H, S_i] = 0 \quad [H, S_{\pm}] = 0$$

Questo assicura l'esistenza di autovettori comuni di H e S_z

$$H\psi_{km_s} = E_{km_s}\psi_{km_s} \quad S_z\psi_{km_s} = m_s\psi_{km_s}$$

L'autovalore E_k non può dipendere da m_s . Infatti, supponiamo

$$H\psi_{k1/2} = E_{k1/2}\psi_{k1/2} \Rightarrow S_-H\psi_{k1/2} = S_-E_{k1/2}\psi_{k1/2}$$

$$HS_-\psi_{k1/2} = H\psi_{k-1/2} = E_{k1/2}\psi_{k-1/2}$$

e quindi anche $\psi_{k-1/2}$ è autostato di H relativo alla stessa E_k .

9.2 Momento angolare in campo magnetico statico

Ad ogni momento angolare di una particella è associato un momento di dipolo magnetico, proporzionale al momento angolare con una costante di proporzionalità caratteristica detta rapporto giromagnetico γ

$$\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{L} \quad \text{o} \quad \gamma\vec{L} \quad \text{in unit\`a atomiche, } \hbar = 1$$

Questo resta vero anche per lo spin S , ma il fattore di proporzionalità varia da particella a particella.

Nel caso classico una particella carica che percorra un'orbita circolare (e quindi uguale a una spira percorsa da corrente) con momento angolare L genera un momento di dipolo magnetico

$$\mu = \frac{q}{2m}L$$

(q è la carica e m la massa della particella), questo è anche il corretto fattore di proporzionalità nel caso di un momento angolare orbitalico L , mentre per lo spin S si hanno deviazioni, specifiche per il tipo di particella. È quindi comodo esprimere $\hbar\gamma$ come prodotto di un fattore g adimensionale e della costante

$$\mu_p = \frac{q\hbar}{2m}$$

detto "magnetone". Ad esempio per l'elettrone si ha

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

detta "magnetone di Bohr", e analogamente per il protone, il neutrone, e i vari nuclei, adoperando in tal caso la massa del protone ("magnetone nucleare" μ_N)

$$\hbar\gamma_e = g_e\mu_B \quad \hbar\gamma_N = g_N\mu_N$$

g_e si dice "fattore g" per l'elettrone, e analoghi. Il valore di g_e e' molto vicino a 2, per il protone e' $g_p = 5.585694713$, per il neutrone $g_n = -3.82608545$. In unita' atomiche $\mu_B = \frac{1}{2}$, $\mu_N = \frac{1}{2m_N}$.

Il valore di g_e e' una delle quantita' note con maggiore precisione, l'errore inizia alla 12-esima cifra decimale, $g_e = 2.0023193043622$. Il valore $g_e = 2$ e' predetto correttamente dall'equazione di Dirac, e' una conseguenza relativistica, la deviazione da 2 e' dovuta all'interazione col campo e.m. libero, ed e' calcolata accuratamente dall'elettrodinamica quantistica, al primo ordine perturbativo e'

$$g_e = 2(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots) \simeq 2(1 + 0.00116141\dots) = 2.002322\dots$$

In presenza di un campo magnetico B statico esterno, il momento magnetico interagisce col campo e tende ad allinearsi con esso (come l'ago di una bussola). L'energia di interazione classica e'

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

che rimane corretta anche nel caso quantistico, dando il termine aggiuntivo nell'hamiltoniano (tralasciamo i segni di vettore)

$$H = H^0 - \gamma L \cdot B$$

dove H^0 e' l'hamiltoniano del sistema in assenza di campo. Scegliendo come asse z la direzione del campo, $B = B_z$, e $L \cdot B = L_z B$

$$H = H^0 - \gamma L_z B$$

Così per l'elettrone avremo i 2 contributi

$$H = H^0 + \mu_B(L_z B + g_e S_z) B$$

Il segno + proviene dalla carica negativa dell'elettrone.

Schematizziamo il semplice comportamento di uno spin 1/2 in B esterno

$$H = H^0 - \gamma S_z B$$

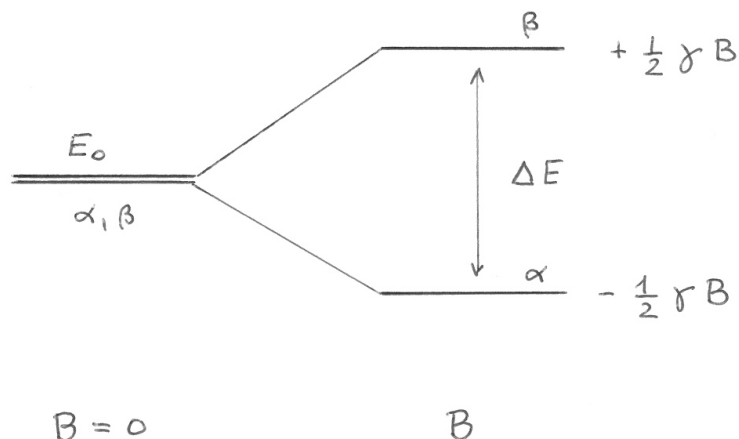


Figure 52: Splitting dei livelli di spin in campo magnetico B

Se

$$H^0 \psi_{m_s} = E_0 \psi_{m_s} \Rightarrow H \psi_{m_s} = (E_0 - \gamma B m_s) \psi_{m_s}$$

Il livello imperturbato E_0 , doppiamente degenere, si separa in 2 stati distinti (effetto Zeeman), come in figura 52, dove la separazione energetica $\Delta E = \gamma B$ ($\Delta E = \hbar \gamma B$, esplicitando la costante $\hbar$) e' proporzionale al campo B applicato. La separazione dei livelli energetici in campo magnetico statico esterno e' detta effetto Zeeman. L'effetto Zeeman relativo allo spin e' alla base delle spettroscopie di risonanza magnetica (ESR, spin elettronico, e NMR, spin nucleare), che osservano le transizioni $\Delta E = h\nu$ indotte da radiazione relative alla coppia di livelli di spin nel campo B esterno. (N.B se $\gamma > 0$, ad esempio per il protone, e' $E_\alpha < E_\beta$, altrimenti, come per l'elettrone, la situazione e' capovolta). Si ha quindi per la frequenza corrispondente (frequenza di risonanza, detta anche frequenza di Larmor)

$$h\nu = \Delta E = \hbar \gamma B$$

e la frequenza di risonanza data da

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B$$

che e' l'espressione comunemente adoperata per ν , con γ , oppure $\gamma/2\pi$, espresso in unita' MKS , ovvero in frequenza/Tesla. Ad esempio per il protone e'

$$\gamma = 267.522005 \text{ MHz/T} \quad \frac{\gamma}{2\pi} = 42.5774806 \text{ MHz/T}$$

e in un campo di $\sim 10 \text{ T}$ (tipico forte campo di uno strumento NMR) si ha risonanza a $\sim 450 \text{ MHz}$. Analogamente per l'elettrone

$$\gamma = 176.0859708 \text{ GHz/T} \quad \frac{\gamma}{2\pi} = 28.02495266 \text{ GHz/T}$$

come si vede circa un fattore 10^3 volte maggiore

Infine, per un elettrone in un atomo idrogenoide (vedi piu' avanti) con

$$H^0 \psi_{nlmm_s} = E_n \psi_{nlmm_s}$$

in presenza di B e'

$$E_{nmm_s}(B) = E_n + (m + g_e m_s) \mu_B B$$

che descrive l'effetto Zeeman atomico.

9.3 Esperimento di Stern e Gerlach

Nell'esperimento un fascio di atomi di Ag (vedi nota) viene fatto passare attraverso un magnete sagomato in modo da presentare un forte gradiente di campo B lungo z :

$$\frac{\partial B}{\partial z} = A \quad \text{costante}$$

(figura 53). Questo esercita una forza sulla particella pari a

$$-\frac{\partial E}{\partial z} = \vec{\mu} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial z} = \mu_z A$$

che provoca una deflessione della traiettoria lungo z , come in figura 53.

Poiche' la forza e' proporzionale a μ_z , componente di $\vec{\mu}$ su z , se questa fosse distribuita casualmente si osserverebbe una distribuzione continua di traiettorie, mentre si vede che puo' assumere solo due valori, parallelo o antiparallelo al campo. Quindi: l'elettrone possiede una variabile addizionale, che da' luogo ad un momento magnetico, e questa variabile e' quantizzata, e

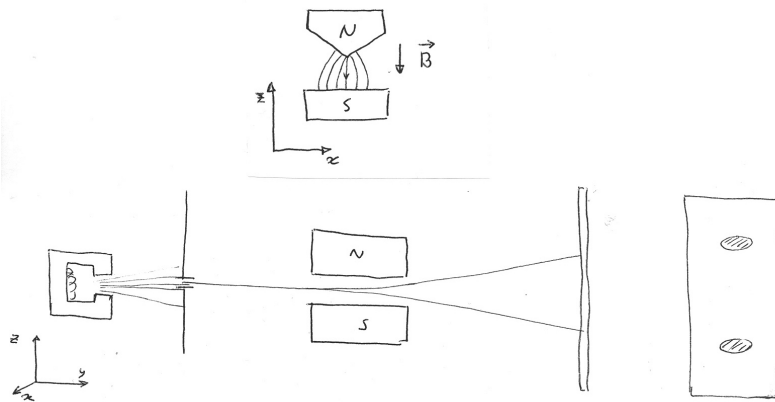


Figure 53: selezione di un autostato di spin attraverso la misura

puo' assumere solo 2 valori. L'analisi del comportamento dell'osservabile spin sotto le rotazioni (ad esempio ruotando l'apparato di Stern e Gerlach) mostra che lo spin si comporta come un momento angolare, come gia' descritto.

Nota: l'analisi accurata dell'esperimento di Stern e Gerlach, che abbiamo solo schematizzato, presenta un certo numero di dettagli che abbiamo ignorato.

- Gli atomi di Ag hanno configurazione $\dots 4d^{10}5s$, quindi un solo elettrone spaiato con momento angolare orbitalico zero fuori da un guscio chiuso. Si comportano quindi come una particella a spin $1/2$, cioe' come l'elettrone, ma con massa molto piu' grande, cosicche' l'indeterminazione quantistica sulla traiettoria e' trascurabile, e la si puo' descrivere come una traiettoria classica.
- A differenza dell'elettrone l'atomo e' elettricamente neutro e quindi non e' soggetto alla forza di Lorentz $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$ relativa a una carica in movimento in un campo magnetico. Un' analisi dettagliata mostra che gli elettroni sono troppo leggeri, e non si puo' misurare il loro spin con un apparecchio di Stern Gerlach. Di fatto la misura diretta della componente di spin di un'elettrone e' ancora piuttosto difficile, e viene effettuata attraverso un processo di scattering (Mott scattering).

- Il campo $\vec{B}$ non uniforme ha $\partial\vec{B}/\partial z$ molto grande, $B_y \simeq 0$ (tranne che ai bordi), ma $\partial\vec{B}/\partial x \neq 0$, come deve essere poiche' $\text{div}B = 0$. Se fosse solo $\partial\vec{B}/\partial z \neq 0$ sarebbe

$$\text{div}B = \frac{\partial\vec{B}}{\partial x} + \frac{\partial\vec{B}}{\partial y} + \frac{\partial\vec{B}}{\partial z} \neq 0$$

essendo solo l'ultima derivata non nulla.

- da $F = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$ e $M = \vec{\mu} \times \vec{B}$ (momento della forza) fa si' che $\vec{\mu}$ si comporti come un giroscopio, preceda sempre attorno al campo. Quindi la componente μ_z e' costante, mentre μ_x e μ_y oscillano (con la frequenza di Larmor) attorno al valore zero, quindi la loro media e' zero (per questo conta solo la componente z).
- Lo spin del nucleo di Ag e' influente, poiche' il γ_N e' molto piu' piccolo di quello dell'elettrone, dell'ordine del rapporto m_e/m_{Ag} .
- Da ultimo osserviamo che la direzione dello spin e' indipendente dalla traiettoria nello spazio. Ad esempio, se a un certo punto e' $S_z = +1/2$, finche' non lo sottopongo a un'altra misura, il suo valore, cioe' la sua orientazione, resta inalterata, anche se piego la traiettoria della particella, ad esempio con un campo elettrico esterno.

10 Sistemi a simmetria sferica

Vediamo prima di tutto un'identita' importante. Definiamo un operatore "momento radiale"

$$p_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$$

cioe'

$$p_r f(r, \theta, \phi) = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r f(r, \theta, \phi))$$

e

$$p_r^2 = p_r p_r = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$$

E' allora

$$p^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2}$$

Ancora, la condizione di hermiticita' di p_r , e quindi anche di p_r^2 , implica che debba essere

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r f = 0$$

per ogni f che rappresenti uno stato del sistema (condizione all'origine, vedi Messiah).

Supponiamo ora che il potenziale del problema considerato abbia simmetria sferica, dipenda cioe' solo dalla distanza r dall'origine (si dice anche problema a "campo centrale")

$$V(x, y, z) = V(r)$$

Avremo dunque

$$H = \frac{p^2}{2m} + V = \frac{1}{2m} (p_r^2 + \frac{L^2}{r^2}) + V(r)$$

Poiche' gli operatori L_x, L_y, L_z operano solo sulle coordinate angolari θ, ϕ si vede che e'

$$[H, L_i] = 0 \quad [H, L^2] = 0$$

Possiamo quindi prendere autovettori comuni di H, L^2, L_z

$$\begin{aligned} H\psi_{lm} &= E\psi_{lm} \\ L^2\psi_{lm} &= l(l+1)\psi_{lm} \\ L_z\psi_{lm} &= m\psi_{lm} \end{aligned}$$

Dalle ultime due segue che deve essere

$$\psi_{lm}(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

da cui anche

$$H\psi_{lm} = \frac{1}{2m}[p_r^2 R Y_{lm} + \frac{l(l+1)}{r^2} R Y_{lm}] + V(r) R Y_{lm} = E R Y_{lm}$$

e poiche' Y_{lm} e' un fattore comune a entrambi i membri (nessun operatore opera piu' su di essa) si puo' cancellare, ottenendo un'equazione nella sola variabile r , detta "equazione radiale"

$$h_l R_{nl} = E_{nl} R_{nl}$$

con

$$h_l = -\frac{1}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V(r)$$

detto hamiltoniano radiale.

Osserviamo che abbiamo in realta' una famiglia di hamiltoniani h_l , uno per ogni valore di l . Le soluzioni dell'equazione ad autovalore sono indicizzate R_{nl} , dove l'indice l ricorda che e' soluzione di h_l , e n conta i diversi autovalori E_{nl} . Osserviamo che l'autovalore E_{nl} e l'autofunzione radiale R_{nl} non dipendono mai da m . Per ogni problema a simmetria sferica vi e' dunque sempre una degenerazione di ordine $2l + 1$, corrispondente ai vari valori di m .

Ricordiamo ancora la condizione all'origine

$$\lim_{r \rightarrow 0} r R(r) = 0$$

e la condizione di normalizzazione sugli stati legati

$$\|\psi_{nlm}\| = 1 \quad \Rightarrow \quad \int_0^\infty R_{nl}(r)^2 r^2 dr = 1$$

che implica

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r R(r) = 0$$

E' ancora utile definire una funzione radiale "ridotta"

$$P(r) = r R(r)$$

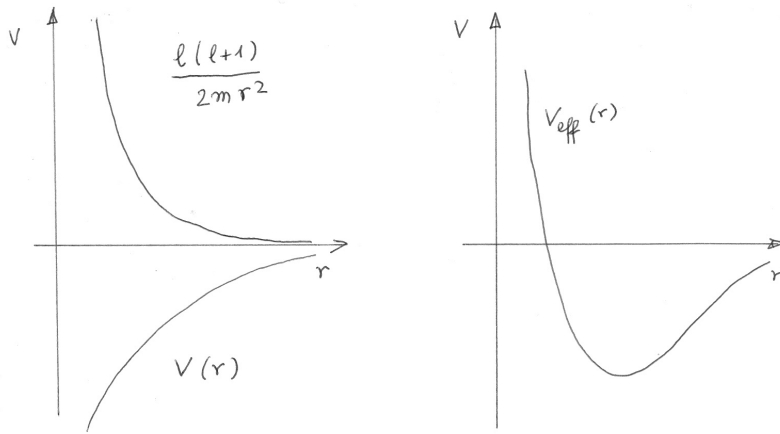


Figure 54: Componenti e potenziale efficace per il problema a campo centrale

Si ha in corrispondenza

$$P(r) \rightarrow 0 \quad \text{per } r \rightarrow 0 \quad \text{e } r \rightarrow \infty$$

e l'equazione radiale diventa

$$-\frac{1}{2m} \frac{d^2 P_{nl}}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} P_{nl} + V(r) P_{nl} = E_{nl} P_{nl}$$

Questa e' formalmente l'equazione di una particella monodimensionale, confinata nell'intervallo $[0, \infty]$, che si muove sotto l'influenza del potenziale efficace

$$V_{eff}(r) = \frac{l(l+1)}{2mr^2} + V(r)$$

che si puo' schematizzare come in figura 54. In generale vicino all'origine domina il potenziale repulsivo $\frac{l(l+1)}{2mr^2}$, perche' diverge come $\frac{c}{r^2}$, mentre $V(r)$, che e' normalmente attrattivo, ha come si e' visto, un comportamento meno singolare.

Questo contributo

$$\frac{l(l+1)}{2mr^2} = \frac{L^2}{2I} \quad I = mr^2$$

dove L e I sono il valore del momento angolare classico e del momento di inerzia, e' l'energia centrifuga classica di una particella di massa m e momento angolare L , e per questo e' detto potenziale centrifugo. E' fortemente repulsivo vicino all'origine, e quindi impedisce alla particella di avvicinarsi all'origine tanto piu' quanto maggiore e' il suo momento angolare. Naturalmente se $l = 0$ e' $V_{eff} = V(r)$.

Possiamo studiare il comportamento asintotico delle soluzioni nell'intorno di 0 e di ∞ . Per $r \rightarrow 0$ $V(r)$ ed E sono trascurabili rispetto a $\frac{l(l+1)}{2mr^2}$ e l'equazione si riduce a

$$-P''(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}P(r) = 0$$

Se poniamo $P(r) = r^k$ e sostituiamo, si ottiene

$$-k(k-1)r^{k-2} + l(l+1)r^{k-2} = 0 \quad \Rightarrow \quad k(k-1) = l(l+1)$$

che ha come soluzioni

$$k = l+1 \quad \text{e} \quad k = -l$$

Quindi, per $r \rightarrow 0$,

$$P_l \rightarrow \begin{cases} r^{l+1} \\ r^{-l} \end{cases}$$

Delle due, solo la prima e' compatibile con la condizione $P(0) = 0$, quindi il comportamento corretto e'

$$P_l(r) \sim r^{l+1}, \quad R_l \sim r^l \quad \text{per } r \rightarrow 0$$

Osserviamo che l'equazione radiale, come equazione differenziale del 2° ordine, ha sempre, per qualunque prefissato valore di E , 2 soluzioni indipendenti. Di queste, quella con il corretto comportamento all'origine, r^l , e' detta "soluzione regolare", mentre quella con il comportamento $r^{-(l+1)}$, divergente per $r \rightarrow 0$, e' detta soluzione "irregolare".

Quindi l'andamento all'origine e' come illustrato in figura 55. La funzione P_0 parte lineare all'origine, P_1 e' quadratica, eccetera. Analogamente $R_0 = c \neq 0$ all'origine, R_1 e' lineare e cosi' via. Quindi ricordiamo di nuovo che per l elevati le funzioni radiali sono molto piccole vicino all'origine. Inoltre $R_l(0) \neq 0$ solo per $l = 0$, cioe' per le funzioni s , per tutti gli $l > 0$ vale 0.

Questo ha interesse perche' vi sono termini di interazione tra elettrone e nucleo (ad esempio l'interazione iperfine, accoppiamento tra gli spin dell'elettrone

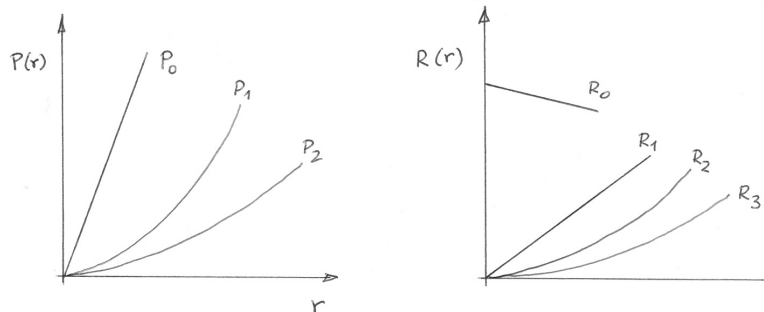


Figure 55: Andamento all'origine delle funzioni radiali

e del nucleo, o effetti dovuti all'estensione finita del nucleo che non appare piu' come una carica puntiforme a distanze molto piccole) che dipendono dal valore di $R_{nl}(0)$, cioe' sul nucleo. Da qui segue che tali effetti sono diversi da 0 solo per gli orbitali s , e sono nulli ad esempio per gli orbitali p . Ad esempio l'interazione iperfine si vede negli spettri ESR (risonanza di spin elettronico) che si osservano nei radicali (sistemi con elettroni spaiati). Se pero' l'elettrone spaiato si trova in orbitali senza una componente s (ad esempio in orbitali π di un anello aromatico) tale interazione sara' necessariamente nulla. Cois' ad esempio nell'atomo di $Li\ 1s^2\ 2s$ si avra' accoppiamento, ma non in $1s^2\ 2p$ (in prima approssimazione).

Andamento all'infinito. Per $r \rightarrow \infty$ l'unico termine che sopravvive e' l'autovalore E , negativo per gli stati legati. L'equazione si riduce a quella della particella libera, con $E < 0$. Posto $k = \sqrt{2m|E|}$, e'

$$\frac{d^2 P_{nl}}{dr^2} = k^2 P_{nl}$$

con le soluzioni regolare e irregolare (all'infinito)

$$e^{-kr} \quad e^{kx}$$

Di queste solo la prima e' accettabile, e quindi

$$P_{nl}(r) \rightarrow e^{-kr}, \quad k = \sqrt{2m|E_{nl}|} \quad \text{per } r \rightarrow \infty$$

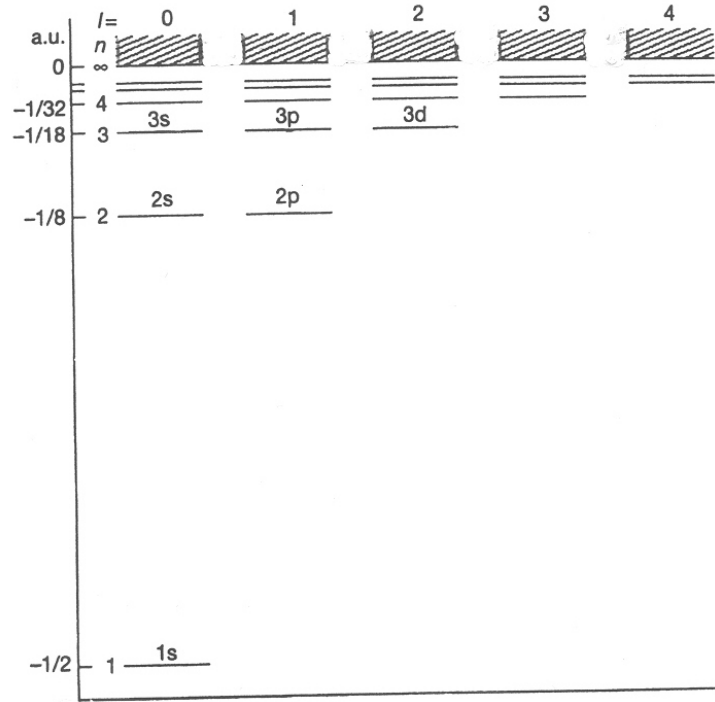


Figure 56: Spettro dell'atomo di H

10.1 Atomo idrogenoide

E' caratterizzato dal potenziale coulombiano

$$V(r) = -\frac{Z}{r}$$

Per questo potenziale l'equazione si puo' risolvere esattamente, e si trova

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{in au} \\ &= -R_\infty \frac{Z^2}{n^2} \quad R_\infty = \frac{me^4}{2\hbar^2} \end{aligned}$$

dove $R_\infty = 1/2 E_H$ e' detta costante di Rydberg.

Nel caso speciale del potenziale coulombiano, l'energia E_n non dipende da l , ma solo da n , detto numero quantico principale, con la condizione $l < n$, cioe' per ogni n , l puo' assumere i valori

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Questa degenerazione addizionale, in aggiunta a quella su m , e' una caratteristica molto speciale del potenziale coulombiano, e va persa appena cambia la forma del potenziale. Lo spettro dell'atomo di idrogeno e' indicato in figura 56 e presenta quindi un'alta degenerazione. Il livello $n = 1$ e' non degenero, quello $n = 2$ e' 4 volte degenero, quello $n = 3$ e' 9 volte degenero, e in generale la degenerazione e' uguale a n^2 ($\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$). Ciascun livello ha poi un'addizionale degenerazione di ordine 2 dovuta alle due possibilita', α e β , per lo spin.

Le funzioni radiali si possono scrivere come

$$R_{nl}(r) = a^{-\frac{3}{2}} N_{nl} F_{nl}\left(\frac{2r}{na}\right) \quad a = \frac{a_0}{Z}$$

dove a_0 e' il raggio di Bohr (a.u. di lunghezza)

$$N_{nl} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}}$$

$$F_{nl}(x) = x^l L_{n-l-1}^{2l+1}(x) e^{-\frac{x}{2}}$$

$$L_n(x) = e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x})$$

sono i polinomi di Laguerre, e

$$L_n^m(x) = (-1)^m \frac{d^m}{dx^m} L_n(x)$$

sono i polinomi associati di Laguerre. Le prime funzioni per l'atomo di idrogeno sono

$$R_{1s} = 2e^{-r}$$

$$R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-\frac{r}{2}}$$

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-\frac{r}{2}}$$

$$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 e^{-\frac{r}{3}}$$

Osserviamo la dipendenza $r^l e^{-\sqrt{2|E_{nl}|}r}$ previsto all'origine e all'infinito.

Le espressioni dettagliate di R_{nl} non hanno grande importanza, e' importante invece conoscere il loro andamento qualitativo, che e' riportato in figura 57.

Con le R_{nl} si possono calcolare anche i valori di aspettazione dei vari operatori, ad esempio

$$\langle r \rangle_{nl} = \int_0^\infty R_{nl}(r) r R_{nl}(r) r^2 dr$$

e' il valor medio della distanza dell'elettrone dal nucleo. E'

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]$$

ad esempio

$$\langle r \rangle_{1s} = \frac{3}{2} a_0$$

per l'atomo di H.

Ancora, se

$$r_{max} = \max\{r^2 R_{nl}(r)^2\}$$

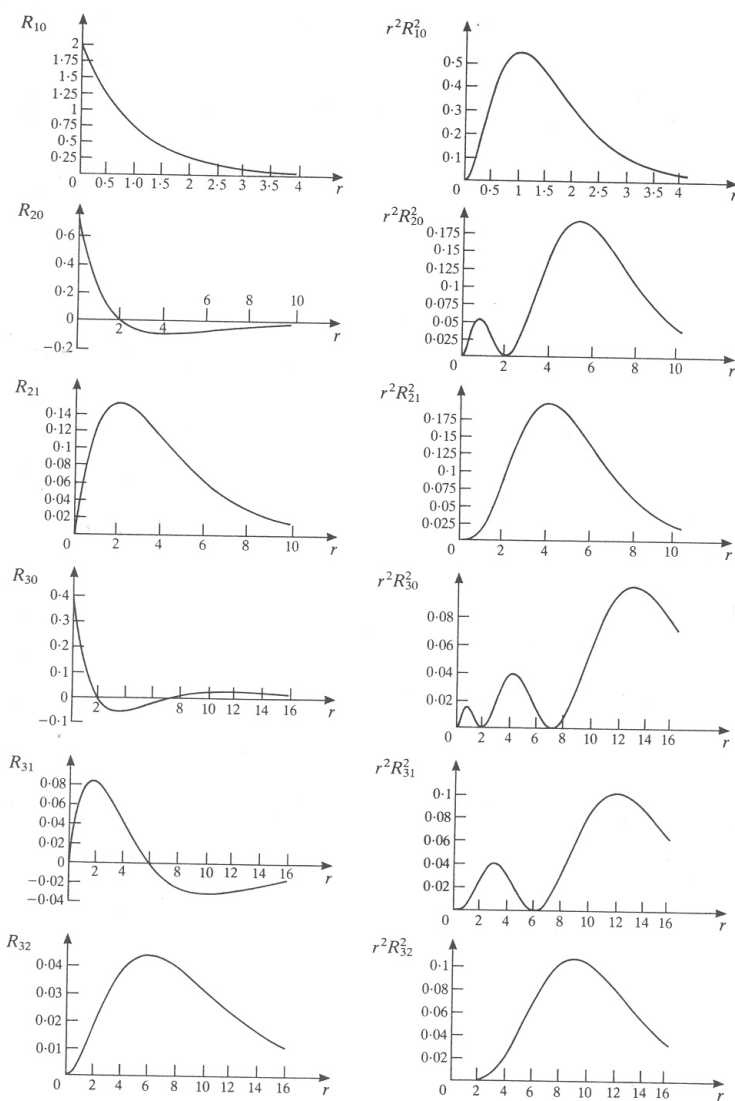
e' la distanza che corrisponde alla massima probabilita' di trovare l'elettrone, si ottiene, per $l = n - 1$, cioe' $1s, 2p, 3d, \dots$

$$r_{max} = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad (r_{max})_{1s} = a_0 \quad \text{per H}$$

che corrisponde al valore del raggio della prima orbita della teoria di Bohr.

Quindi i valori di $\langle r \rangle$ o r_{max} si spostano "in fuori" in modo proporzionale a n^2 e inversamente proporzionale a Z . La combinazine di questi due fattori spiega come le dimensioni degli atomi restino grossomodo costanti lungo la tabella periodica, anche se le dimensioni, ad esempio dell'orbitale $1s$, decrescono linearmente all'aumentare di Z . Parallelamente, l'energia cresce col quadrato di Z , e decresce in modo proporzionale a n^2 .

Ritroviamo questi andamenti nella figura 57. A sinistra sono riportate le funzioni $R_{nl}(r)$, a destra le corrispondenti densita' di probabilita' radiale $r^2 R_{nl}^2$ (probabilita' di trovare l'elettrone nel guscio sferico tra r e $r + dr$). Osserviamo il massimo di probabilita' a $r = 1$ per $1s$, e come si sposti in fuori proporzionalmente a n^2 al crescere di n . Osserviamo ancora come al crescere di n compaiano $n - 1$ nodi radiali, e in corrispondenza $n - 1$ piccoli



7.9 Radial functions $R_{nl}(r)$ and radial distribution functions $r^2 R_{nl}^2(r)$ for atomic hydrogen. The unit of length is $a_\mu = (m/\mu)a_0$, where a_0 is the first Bohr radius [1.66].

Figure 57: Funzioni radiali e probabilita' radiale per l'atomo di H

massimi nella densita' di probabilita' a corte distanze, prima del massimo principale. Questi non hanno particolare significato, sono conseguenza dei nodi, che a loro volta riflettono la condizione di ortogonalita' tra le varie R_{nl} , con l fisso, al crescere di n .

Analoghi comportamenti per $l > 0$, osserviamo il comportamento r^l all'origine, e i nodi in numero di $n - l - 1$ (la prima funzione per ogni l , $R_{n, n-1}$, e' priva di nodi).

Rivediamo ancora come scalano energie e distanze con la carica nucleare Z e con la massa μ della particella:

$$E(Z) = Z^2 E(1) \quad a(Z) = \frac{a(1)}{Z}$$

$$E(\mu) = \frac{\mu}{m_e} E(1) \quad a(\mu) = \frac{m_e}{\mu} a(1)$$

dove $E(1)$ e $a(1)$ sono i corrispondenti valori di energia e distanza per l'atomo di H e massa dell'elettrone.

10.1.1 Separazione del moto del baricentro

Fin qui abbiamo trattato l'atomo idrogenoide come un sistema costituito da un elettrone che gira attorno a un nucleo di carica Z fisso nell'origine. Questa e' una buona approssimazione, perche' il nucleo e' molto piu' pesante dell'elettrone, si muove molto piu' lentamente. Tuttavia e' possibile trattare in modo esatto il problema di due particelle di masse m_1 e m_2 interagenti con un potenziale $V(r)$ che dipende solo dalla distanza relativa $r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$. Come in meccanica classica, il moto si separa nel moto libero del baricentro, e nel moto di una particella di massa ridotta

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

nel potenziale $V(r)$. L'hamiltoniano diventa

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(r) = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu} + V(r) = H_{CM} + H_{rel}$$

$$H_{CM} = \frac{P^2}{2M} \quad H_{rel} = \frac{p^2}{2\mu} + V(r)$$

dove $M = m_1 + m_2$ e' la massa totale, P e' il momento del baricentro, p il momento relativo e H_{rel} esprime il moto relativo. Il moto del baricentro e'

quello di una particella libera, e quindi non e' quantizzato, le energie discrete sono gli autovalori dell'hamiltoniano del moto relativo.

Quindi i risultati visti per l'atomo idrogenoide diventano esatti sostituendo alla massa m_e (1 in a.u.) dell'elettrone, la sua massa ridotto μ .

Poiche' $m_e \ll m_p$ e' $\mu \simeq m_e$, tuttavia la correzione e' importante per l'accordo quantitativo coi dati spettroscopici, che sono molto precisi.

Ad esempio, se consideriamo l'idrogeno normale 1H , e il deuterio, $D = ^2H$, otteniamo i valori per la transizione

$$n = 1 \rightarrow n = 2, \quad \Delta E = \frac{3}{4} R_\infty \frac{\mu}{m_e}$$

m_{nucleo}	$\Delta E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
∞	82302.98670
H	82258.18749
D	82280.57018

I valori sperimentali sono

	H	D
$2s_{1/2}$	82258.9543992832(15)	82281.3363610950(52)
$2p_{1/2}$	82258.919113383(80)	82281.301028862(81)
$2p_{3/2}$	82259.285001227(80)	82281.667016573(81)

Vedremo tra un momento il perche' della differenza di energia tra i diversi livelli $n = 2$, dovute a correzioni relativistiche. L'inclusione del moto nucleare porta a una correzione molto significativa (anche se comunque piccola) per H, di circa 45 cm^{-1} , riducendo l'errore a meno di 1 cm^{-1} . Poiche' i dati spettroscopici sono molto precisi, e' possibile normalmente rilevare queste differenze dovute alle differenze di masse nel caso di isotopi diversi dello stesso elemento, dette shift isotopici, negli spettri. Proprio per questa via sono stati scoperti originariamente diversi isotopi.

10.1.2 Struttura fine e iperfine

Come si e' visto, i livelli $2s$, $2p$, esattamente degeneri a livello dell'equazione di Schrödinger nonrelativistica (relativa cioe' all'hamiltoniano che abbiamo adoperato, ricavato dalla forma dell'energia della meccanica classica non relativistica), sono splittati in 3 componenti a energie leggermente diverse.

L'effetto piu' importante proviene dal trattamento relativistico del moto dell'elettrone (detti "effetti relativistici"), questo e' trattato esattamente dall'equazione di Dirac, che e' l'analogo relativistico dell'equazione di Schrödinger. Si sostituisce un hamiltoniano relativistico, l'hamiltoniano di Dirac H_D , a quello H usuale di Schrödinger. In questo caso H non commuta piu' separatamente con i momenti angolare orbitale e di spin, l e s , ma solo col momento totale $j = l + s$. Ricordiamo che gli autovalori j corrispondenti sono dati da $|l - s| \leq j \leq l + s$. Si ha quindi, per $l = 0$, la sola possibilita' $j = 1/2$, cioe' stati che indicheremo come $s_{1/2}$, per tutti gli altri l ci sono 2 possibilita' $l - 1/2$ e $l + 1/2$, cioe' in definitiva

$$\begin{array}{rcl}
 l & & j \\
 s & \rightarrow & s_{1/2} \\
 p & \rightarrow & p_{1/2}, \quad p_{3/2} \\
 d & \rightarrow & d_{3/2}, \quad d_{5/2} \\
 \dots & &
 \end{array}$$

La notazione e' l_j , dove j viene indicato come pedice al valore di l iniziale.

Nell'atomo di idrogeno, si ottiene che $E = E_{nj}$, l'energia dipende solo da n e da j , quindi gli stati $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ restano esattamente degeneri, mentre $2p_{3/2}$ ha energia diversa. Sviluppando l'energia relativistica in serie di potenze rispetto a $Z\alpha$, dove α e' la costante di struttura fine, si ottiene

$$E_{nj} = E_n^{NR} - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) + \dots$$

dove E^{NR} e' l'energia non relativistica (dall'equazione di Schrödinger) Da qui si ottiene per la separazione

$$E_{2p_{3/2}} - E_{2p_{1/2}} = \frac{Z^4 \alpha^2}{32} + \dots$$

Dall'espressione esatta si ricava $\Delta E = E^{NR} - E^R \quad (cm^{-1})$,

$$\begin{array}{lll}
 1s_{1/2} & 1.460954 & \\
 2s_{1/2}, 2p_{1/2} & 0.4565487 & \Delta E = 1.004 \\
 2p_{3/2} & 0.09130728 & \Delta E = 0.365 \text{ cm}^{-1} = 10.95 \text{ GHz}
 \end{array}$$

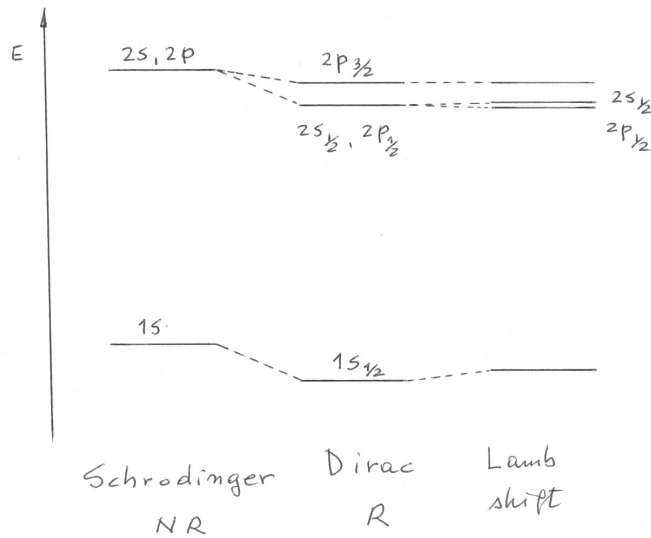


Figure 58: splitting relativistico e Lamb shift per l'atomo di H

Un ulteriore effetto è il cosiddetto "Lamb shift" dovuto all'interazione dell'elettrone con il campo e.m. libero. Il calcolo fornisce per il Lamb shift

$$\begin{aligned} 1s_{1/2} \quad \Delta E &= 0.272616 \text{ cm}^{-1} = 8172.83 \text{ MHz} \\ 2s_{1/2} \quad \Delta E &= 0.035286 \text{ cm}^{-1} = 1057.84 \text{ MHz} \end{aligned}$$

(figura 58) portando così a un accordo quantitativo coi dati sperimentali.

Da ultimo, c'è ancora un effetto molto piccolo, dovuto all'accoppiamento tra il momento angolare dell'elettrone e lo spin del nucleo, detto interazione iperfine, che splitta tutti i livelli fin qui visti in un doppietto, corrispondente al valore $F = j \pm 1/2$ per il momento angolare totale (per 1H si ha spin $I = 1/2$ (figura 59). Ad esempio per il livello $1s_{1/2}$ avremo la situazione

$$\Delta E = E(1s_{1/2} F = 1) - E(1s_{1/2} F = 0) \equiv A$$

La costante A si può calcolare teoricamente, e si misura con estrema precisione e'

$$A = 1.420\,405\,751\,7667(10) \text{ GHz}$$

La lunghezza d'onda corrispondente è $\lambda = 21 \text{ cm}$ (ovvero $\Delta E \simeq 0.05 \text{ cm}^{-1}$), ed è molto adoperata in radioastronomia, come principale sorgente di infor-

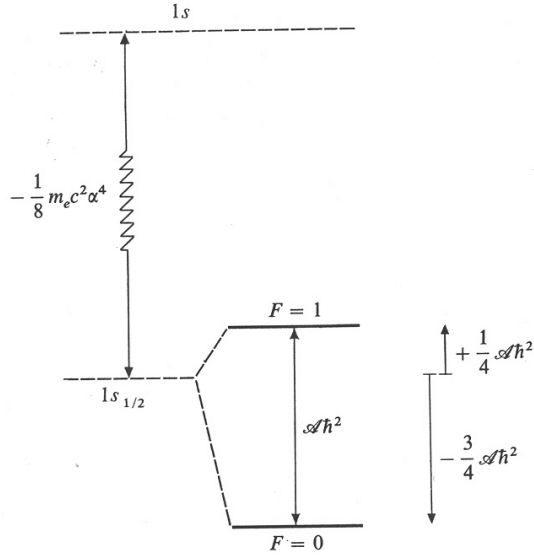


FIGURE 3

The hyperfine structure of the $n = 1$ level of the hydrogen atom. Under the effect of W_f , the $n = 1$ level undergoes a global shift equal to

$$- m_e c^2 \alpha^4 / 8;$$

J can take on only one value, $J = 1/2$. When the hyperfine coupling W_{hf} is taken into account, the $1s_{1/2}$ level splits into two hyperfine levels, $F = 1$ and $F = 0$. The hyperfine transition

$$F = 1 \leftrightarrow F = 0$$

(the 21 cm line studied in radioastronomy) has a frequency which is known experimentally to twelve significant figures (thanks to the hydrogen maser).

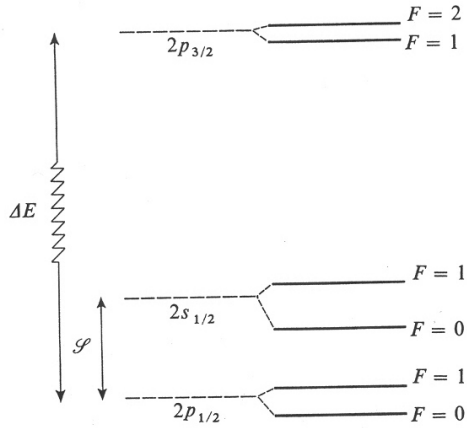


FIGURE 4

The hyperfine structure of the $n = 2$ level of the hydrogen atom. The separation $\mathcal{S}$ between the two levels $2s_{1/2}$ and $2p_{1/2}$ is the Lamb shift, which is about ten times smaller than the fine structure splitting ΔE separating the two levels $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ ($\mathcal{S} \simeq 1\,057.8$ MHz; $\Delta E \simeq 10\,969.1$ MHz). When the hyperfine coupling W_{hf} is taken into account, each level splits into two hyperfine sublevels (the corresponding value of the quantum number F is indicated on the right-hand side of the figure). The hyperfine splittings are equal to 23.7 MHz for the $2p_{3/2}$ level, 177.56 MHz for the $2s_{1/2}$ level and 59.19 MHz for the $2p_{1/2}$ level (for the sake of clarity, the figure is not drawn to scale).

Figure 59: Splitting iperfine dei livelli $n=1$ $n=2$ dell'atomo di H

mazioni sulle nubi interstellari di idrogeno. Ricordiamo solo che includendo anche ulteriori effetti piccolissimi dovuti a ulteriori interazioni con il nucleo, vi e' completo accordo tra i dati spettroscopici e i valori calcolati, confermando l'assoluta correttezza della MQ a descrivere anche i piu' fini dettagli della struttura della materia.

Ricordiamo che la separazione relativistica tra i due livelli $l-1/2$ e $l+1/2$, ad esempio $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, e' un effetto importante, presente in tutti gli atomi, che aumenta con Z^4 . E' quindi piccolissimo in H , ma diventa molto grande negli atomi pesanti, specie per gli orbitali piu' interni.

Ad esempio per il mercurio (Hg , $Z = 80$), si misurano i potenziali di ionizzazione (IP) $2s_{1/2} = 14839 \text{ eV}$, $2p_{1/2} = 14209 \text{ eV}$, $2p_{3/2} = 12284 \text{ eV}$. Per Hg idrogenoide otteniamo le correzioni relativistiche

$$\begin{aligned}\Delta E_{1s_{1/2}} &= 332.192 \text{ au} \quad (\sim \frac{1}{10} E_{1s}) \\ \Delta E_{2s,2p_{1/2}} &= 104.848 \text{ au} \\ \Delta E_{2p_{3/2}} &= 17.807 \text{ au} \quad \Delta E \simeq 87 \text{ au} \simeq 2362 \text{ eV}\end{aligned}$$

Osserviamo come lo splitting $2p_{1/2} - 2p_{3/2} \sim 2000 \text{ eV}$ sia molto piu' forte di quello $2s_{1/2} - 2p_{1/2}$ (dovuto al campo non coulombiano nell'atomo, per lo schermo degli altri elettroni), e lo schema dei livelli sia anzi piu' vicino al caso idrogenoide relativistico, con $2s_{1/2}$ e $2p_{1/2}$ quasi degeneri, e $2p_{3/2}$ molto piu' in alto, con uno splitting in buon accordo qualitativo.

Da ultimo ricordiamo che spettri analoghi a quelli dell'atomo di idrogeno si hanno in svariati altri sistemi composti da due particelle elementari legate dall'attrazione coulombiana, detti atomi esotici. Ad esempio

- Positronio, e' il sistema $e^+ e^-$. In questo caso $\mu = \frac{m_e m_e}{m_e + m_e} = 1/2 m_e$, e cosi' tutte le energie sono meta' di quelle dell'atomo di H .
- Muonio $\mu^+ e^-$, dove μ^+ (e μ^-) e' una particella per tutto simile all'elettrone, ma con massa $m_\mu \sim 200 m_e$, intermedia tra quella di e e quella del protone. μ^+ decade con una vita media di $\sim 10^{-7} \text{ s}$, che pero' e' ampiamente sufficiente a osservare la spettroscopia dei suoi stati legati.
- Atomi muonici: sono quelli in cui e' presente un μ^- . Ad esempio $p^+ \mu^-$, idrogeno muonico. In generale, poiche' $\frac{m_\mu}{m_e} \simeq 200$, il raggio dell'orbita muonica e' ~ 200 volte piu' piccolo di quella corrispondente dell'elettrone, e l'energia e' piu' grande dello stesso fattore. Per

questo anche la presenza di altri elettroni, molto piu' lontani dal nucleo, e' irrilevante, e l'atomo muonico si comporta, rispetto a μ^- , come idrogenoide.

Gia' in $p^+ \mu^-$ $E \simeq 100 \frac{Z^2}{n^2}$ cade nei raggi X molli; per atomi piu' pesanti le transizioni corrispondenti sono dell'ordine dei Mev e cadono nei raggi γ . Inoltre il raggio dell'orbita diventa cosi' piccolo

$$a(\mu, Z) \sim \frac{a_0}{200Z}$$

che il μ^- si trova molto vicino al nucleo, o addirittura dentro di esso. Ad esempio in Pb , $Z = 82$ e $a \sim 3 fm$, un raggio un po' piu' piccolo del raggio del nucleo. In questo caso, il potenziale devia fortemente da quello coulombiano, e occorre risolvere esplicitamente l'equazione di Schrödinger per ottenere i livelli energetici. Viceversa, lo studio (spettroscopico) di questi ultimi fornisce importanti informazioni sulla struttura (la densita' di carica) all'interno del nucleo. Ricordiamo che μ , come e , non e' soggetto alle interazioni forti, e quindi sente protoni e neutroni unicamente attraverso il potenziale coulombiano.

10.1.3 Oscillatore armonico isotropo tridimensionale

Abbiamo gia' considerato l'Hamiltoniano per l'oscillatore armonico isotropo in 3 dimensioni

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} r^2$$

e considerato le sue soluzioni, separando le variabili in coordinate cartesiane x, y, z , ottenendo

$$H\psi_{n_1 n_2 n_3} = E_n \psi_{n_1 n_2 n_3}$$

$$E_n = (n + \frac{3}{2})\hbar\omega \quad n = n_1 + n_2 + n_3$$

dove E_n dipende solo da n , con degenerazione $\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$. Poiche' il potenziale dipende solo da r , anche questo e' un problema a simmetria sferica, e un CSCO alternativo a H_x, H_y, H_z e' dato dall'hamiltoniano totale e dal momento angolare H, L^2, L_z , ottenendo la base alternativa di autofunzioni

$$H\psi_{n_r l m} = E_n \psi_{n_r l m}$$

dove al solito

$$\psi_{n_r l m} = R_{n_r l} Y_{lm} \quad h_l R_{n_r l} = E_n R_{n_r l}$$

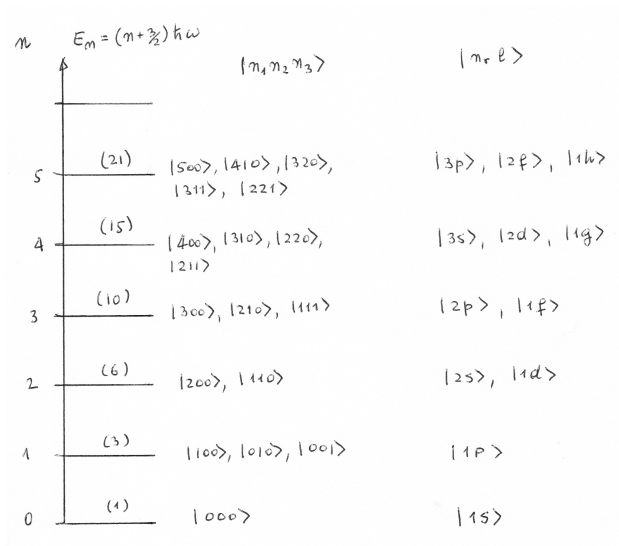


Figure 60: Oscillatore armonico tridimensionale in rappresentazione cartesiana e sferica

(abbiamo introdotto il numero quantico radiale n_r), e l'energia dipende ancora soltanto dal numero quantico n

$$n = 2n_r + l$$

e quindi anche in questo caso, come nell'atomo di idrogeno, si ha una degenerazione maggiore di quella dovuta semplicemente alla simmetria sferica. Infatti, fissati n e l , i valori di n_r compatibili sono

$$n_r = 0, 1, \dots, \frac{n-l}{2}$$

(n ed l devono avere la stessa parità), ovvero, fissato n , e quindi il livello energetico, si possono avere soluzioni per

$$l = 0, 2, \dots, n \quad (n \text{ pari}) \quad \text{oppure} \quad l = 1, 3, \dots, n \quad (n \text{ dispari})$$

e quindi in definitiva, dato n , $(n/2 + 1)$ valori di l per l pari, o $(n + 1)/2$ valori per n dispari. La situazione è illustrata in figura 60, e' interessante notare le due basi alternative. In figura al posto di n_r si è usato il valore $n_r + 1$, così che per ogni l il primo stato è $|1l\rangle$, e poi a scalare, in analogia col caso atomico.

11 Sistemi a molte particelle

L'algebra delle osservabili e' generata dagli operatori posizione, momento e spin per ogni particella

$$\{\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_n, \vec{p}_n, \vec{s}_n\}$$

dove

$$\begin{aligned}\vec{r}_1 &= \hat{x}_1, \hat{y}_1, \hat{z}_1 \\ \vec{p}_1 &= \hat{p}_{x1}, \hat{p}_{y1}, \hat{p}_{z1} \\ \vec{s}_1 &= \hat{s}_{x1}, \hat{s}_{y1}, \hat{s}_{z1}\end{aligned}$$

e gli stati del sistema sono descritti dalle funzioni d'onda

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

dove abbiamo abbreviato di nuovo con x_1 le 3 coordinate e la componente z dello spin della particella 1 e cosi' via

$$x_1 \equiv x_1, y_1, z_1, \sigma_1$$

Quindi ogni osservabile del sistema e' funzione di questi operatori, ad esempio l'hamiltoniano

$$H = T + V = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$$

Per un atomo o una molecola, considerando le sole interazioni coulombiane $q_i q_j / r_{ij}$, potremo scrivere (n elettroni e p nuclei)

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$$

T_e	energia cinetica degli elettroni	$T_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i$
T_N	energia cinetica dei nuclei	$T_N = -\sum_{k=1}^p \frac{1}{2M_k} \Delta_k$
V_{eN}	energia di attrazione elettroni-nuclei	$V_{eN} = -\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p \frac{Z_k}{R_{ik}}$
V_{ee}	energia di repulsione elettrone-elettrone	$V_{ee} = +\sum_{i<j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}$
V_{NN}	energia di repulsione nucleo-nucleo	$V_{NN} = +\sum_{k<l=1}^p \frac{Z_k Z_l}{R_{kl}}$

dove

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad \text{e} \quad \sum_{i < j=1}^n \equiv \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n$$

cioe' corre su tutte le coppie di particelle

$$1\,2, 1\,3, \dots, 1\,n, 2\,3, \dots, 2\,n, \dots, n-1\,n$$

11.1 Costruzione degli stati per un sistema di particelle

Enunciamo un nuovo postulato della MQ.

In generale, se abbiamo un sistema di 2 particelle, 1 e 2, descritte dalle funzioni $\psi(x_1, x_2)$, e

$$\{\phi_i(x_1)\} \quad \text{e} \quad \{\chi_j(x_2)\}$$

sono separatamente una base per la particella 1 da sola, e per la particella 2 da sola, allora una base per il sistema composto e' data da tutti i possibili prodotti

$$\{\phi_i(x_1)\chi_j(x_2)\}$$

cioe' si puo' scrivere per ogni stato del sistema

$$\psi(x_1, x_2) = \sum_{ij} c_{ij} \phi_i(x_1) \chi_j(x_2)$$

Questo si estende ovviamente al caso di n particelle (che supponiamo per il momento tutte diverse). Se

$$\{\phi_{i_1}^1(x_1)\}, \quad \{\phi_{i_2}^2(x_2)\} \quad \dots \quad \{\phi_{i_n}^n(x_n)\}$$

sono basi separatamente per ciascuna particella, allora l'insieme dei prodotti

$$\{\phi_{i_1}^1(x_1)\phi_{i_2}^2(x_2)\dots\phi_{i_n}^n(x_n)\}$$

e' una base per il sistema composto:

$$\psi(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i_1, \dots, i_n} c_{i_1 \dots i_n} \phi_{i_1}^1(x_1) \dots \phi_{i_n}^n(x_n)$$

qualunque sia ψ che descrive uno stato del sistema. Queste basi, e gli stati che rappresentano, cioe' della forma

$$\phi_{i_1}^1(x_1)\phi_{i_2}^2(x_2)\dots\phi_{i_n}^n(x_n)$$

sono detti stati prodotto. (Scriviamo $\phi_i^1\phi_j^2$ per indicare che possono essere basi diverse, come ϕ e χ per le particelle 1 e 2).

11.2 Particelle Identiche

Supponiamo di avere n particelle identiche, ad esempio n elettroni. Sperimentalmente gli elettroni sono tutti uguali, non c'è nessun esperimento che distingua un elettrone da un altro. In questo caso avremo per le basi

$$\phi_i^1 = \phi_i^2 = \dots = \phi_i^n \equiv \phi_i$$

Riprendiamo il caso di due particelle, e consideriamo uno stato del sistema del tipo prodotto

$$\psi(x_1, x_2) = \phi_i(x_1) \phi_j(x_2)$$

Si può definire un operatore di permutazione P_{12}

$$P_{12} \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) = \phi_j(x_1) \phi_i(x_2)$$

cioè P_{12} scambia tra loro i due fattori. L'operatore si estende poi per linearità a una ψ generica espressa come combinazione lineare della base.

Osserviamo che si può anche scrivere

$$P_{12} \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) = \phi_i(x_2) \phi_j(x_1)$$

scambiare le coordinate anziché i fattori, e' sostanzialmente lo stesso, ma noi aderiremo sempre alla convenzione di tenere fisse le particelle. In un qualunque prodotto

$$\phi_i \phi_j \dots \phi_n$$

sarà sempre sottinteso che il primo fattore si riferisce alla particella 1, il secondo alla particella 2, e così via, anche senza indicarle esplicitamente.

Possiamo considerare P_{12} come l'operatore che scambia le particelle 1 e 2: $\phi_i(x_1)\phi_j(x_2)$ rappresenta uno stato del sistema composto in cui la particella 1 è descritta (si dice anche che "occupa") dallo stato ϕ_i , e la particella 2 dallo stato ϕ_j . $P_{12}\phi_i \phi_j$ è lo stato globale in cui la particella 1 occupa lo stato ϕ_j e la particella 2 lo stato ϕ_i .

Nota Bene: fare attenzione a distinguere sempre lo stato globale del sistema, $\psi(x_1, x_2) = \phi_i(x_1)\phi_j(x_2)$, o in generale $\psi(x_1, \dots, x_n)$, dagli stati di singola particella $\phi_i(x)$, che sono detti anche "orbitali", con cui costruiamo gli stati globali.

Se le particelle sono però indistinguibili allora queste due situazioni (1 in ϕ_i e 2 in ϕ_j , e viceversa) non sono fisicamente distinguibili.

Questo significa che in generale le due funzioni

$$\psi(x_1, x_2) \quad \text{e} \quad P_{12}\psi(x_1, x_2)$$

devono rappresentare lo stesso stato del sistema. sappiamo che questo e' possibile se e solo se sono una multiplo dell'altra, cioe' e'

$$P_{12}\psi(x_1, x_2) = c\psi(x_1, x_2)$$

Di qui, osservando che e' $P_{12}^2 = P_{12}P_{12} = 1$, e'

$$P_{12}P_{12}\psi = P_{12}c\psi = c^2\psi = \psi \Rightarrow c^2 = 1, \quad c = \pm 1$$

Quindi l'unica possibilita' e' che ψ sia simmetrica, $c = 1$, o antisimmetrica $c = -1$, relativamente allo scambio di particelle. In generale, per n particelle identiche, si dimostra che

$$P_{ij}\psi(x_1, \dots x_i \dots x_j \dots x_n) = \begin{cases} +\psi & \text{simmetrica} \\ -\psi & \text{antisimmetrica} \end{cases}$$

rispetto a ogni coppia di particelle, cioe' per tutti gli scambi (+), o per tutti (-).

Nel primo caso si parla di stati, o funzioni, simmetrici, nel secondo, antisimmetrici. Vi e' una fondamentale connessione tra lo spin di una particella e la proprieta' di simmetria delle sue funzioni d'onda rispetto allo scambio, secondo la quale

spin semiintero $\leftrightarrow$ funzioni antisimmetriche: "fermioni"

spin intero $\leftrightarrow$ funzioni simmetriche: "bosoni"

e si dice che particelle a spin semiintero (elettroni, protoni, neutroni, nuclei a spin semiintero) obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac, mentre particelle a spin intero (fotoni, nuclei a spin intero) obbediscono alla statistica di Bose-Einstein.

La proprieta' di simmetria rispetto alle permutazioni ha grosse conseguenze sulle proprieta' fisiche degli insiemi di particelle identiche. Ad esempio fermioni non possono accumularsi nello stesso stato (principio di Pauli), mentre questo e' possibile per i bosoni (ad esempio per i fotoni, per questo e' possibile il laser, e in generale l'accumulo di particelle nello stato piu' basso, detta condensazione di Bose-Einstein, BEC)

Ritorniamo a

$$\psi = \phi_i(x_1)\phi_j(x_2)$$

In questo caso

$$P_{12}\psi \neq \pm\psi$$

quindi il prodotto non e' una funzione accettabile. Se prendiamo pero' le due combinazioni lineari

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_i\phi_j + \phi_j\phi_i) \quad \equiv \quad |\phi_i\phi_j\rangle_S \quad \text{simmetrica}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_i\phi_j - \phi_j\phi_i) \quad \equiv \quad |\phi_i\phi_j\rangle_A \quad \text{antisimmetrica}$$

che chiameremo prodotti simmetrizzati e antisimmetrizzati, questi hanno simmetria ben definita

$$\begin{aligned} P_{12}|\phi_i\phi_j\rangle_S &= |\phi_i\phi_j\rangle_S \\ P_{12}|\phi_i\phi_j\rangle_A &= -|\phi_i\phi_j\rangle_A \end{aligned}$$

In generale, dati n fattori $\phi_{i_1} \dots \phi_{i_n}$ si puo' sempre costruire un prodotto simmetrizzato e uno antisimmetrizzato, prendendo opportune combinazioni lineari di tutte le possibili permutazioni dei fattori, con segni opportuni. Poiche' ci interesseranno solo gli elettroni, consideriamo solo i prodotti antisimmetrizzati (AP), che indicheremo con

$$\Phi_I \equiv |\phi_{i_1}\phi_{i_2} \dots \phi_{i_n}\rangle \quad I \equiv i_1 i_2 \dots i_n$$

(sottintendiamo che e' antisimmetrizzato). Gli AP godono delle proprieta' (per semplicita' prendiamo i fattori $\phi_1 \dots \phi_n$)

1.

$$P_{ij}|\phi_1 \dots \phi_i \dots \phi_j \dots \phi_n\rangle = |\phi_1 \dots \phi_j \dots \phi_i \dots \phi_n\rangle = -|\phi_1 \dots \phi_i \dots \phi_j \dots \phi_n\rangle$$

dove P_{ij} e' l'operatore che scambia le particelle i e j . Quindi, scambiando 2 fattori, il prodotto cambia segno. Per permutazioni piu' complicate, il segno sara'

$$(-1)^p \equiv \varepsilon_P$$

dove p e' il numero di scambi, ed ε_P e' detta parita' della permutazione. Ad esempio

$$1573 \rightarrow -1537 \rightarrow +1357$$

$$P 1357 = 1573 \Rightarrow \varepsilon_P = +1$$

Possiamo allora scrivere anche

$$|\phi_i \phi_j\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_i \phi_j + P_{12} \phi_i \phi_j) = \sqrt{2} S \phi_i \phi_j$$

$$|\phi_i \phi_j\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_i \phi_j - P_{12} \phi_i \phi_j) = \sqrt{2} A \phi_i \phi_j$$

dove abbiamo definito gli operatori simmetrizzatore S e antisimmetrizzatore A :

$$S = \frac{1}{2}(1 + P_{12}) \quad A = \frac{1}{2}(1 - P_{12})$$

che operando su un prodotto $\phi_i \phi_j$ lo trasformano nel prodotto simmetrizzato o antisimmetrizzato. Come si vede subito S e A sono combinazione lineare di operatori lineari (1 e P_{12}). Per n particelle la logica e' la stessa, si deve sommare su tutte le permutazioni P ($n!$). Si dimostra che e'

$$S = \frac{1}{n!} \sum_P P \quad A = \frac{1}{n!} \sum_P \varepsilon_P P$$

2. Conseguenza immediata dell'antisimmetria e' che un AP con 2 fattori uguali e' identicamente nullo. Ad esempio, scambiando i due fattori ϕ_i

$$|\phi_1 \cdots \phi_i \cdots \phi_i \cdots \phi_n\rangle = -|\phi_1 \cdots \phi_i \cdots \phi_i \cdots \phi_n\rangle$$

cioe'

$$\psi = -\psi \quad 2\psi = 0 \Rightarrow \psi = 0$$

Quindi l'antisimmetria implica il principio di Pauli: non ci possono essere due particelle (elettroni, in generale fermioni) nello stesso stato quantistico (cioe' ϕ_i).

3. I prodotti sono lineari in ciascuno dei fattori (ovvero come si dice sono multilineari). Ad esempio, per $\phi_i = a\eta_i + b\chi_i$

$$|\phi_1 \cdots (a\eta_i + b\chi_i) \cdots \phi_n\rangle = a|\phi_1 \cdots \eta_i \cdots \phi_n\rangle + b|\phi_1 \cdots \chi_i \cdots \phi_n\rangle$$

Questo deriva immediatamente dalla linearita' degli operatori S e A .

4. Se si effettua una trasformazione lineare sui fattori di un AP

$$\bar{\phi}_i = \sum_j \phi_j T_{ji}$$

con una matrice T, allora e'

$$\bar{\Phi}_I = c \Phi_I$$

dove

$$\bar{\Phi}_I = |\bar{\phi}_1 \bar{\phi}_2 \cdots \bar{\phi}_n\rangle \quad e \quad c = \det(T)$$

In particolare, se $T^+ = T^{-1}$ allora $|c| = 1$ e quindi Φ_I e $\bar{\Phi}_I$ hanno la stessa normalizzazione. La conseguenza importante e' che se si trasformano i fattori tra loro, lo stato globale, Φ_I , resta lo stesso, cioe' descrive lo stesso stato.

5. La conseguenza importante della simmetria o antisimmetria e' che cambia il numero degli stati indipendenti.

Consideriamo una base

$$\{\phi_i\}_{i=1,\dots,m}$$

per una particella, e sia m , ($m \gg n$) il numero di elementi di base. L'insieme di tutti i possibili prodotti di n fattori

$$\{\phi_{i_1} \phi_{i_2} \cdots \phi_{i_n}\}_{i_1=1,\dots,m;\dots;i_n=1,\dots,m} \quad e' \quad m^n$$

(ho m possibilita' per il primo fattore, m per il secondo, fino a m per l' n -esimo)

Prendiamo invece gli AP

$$\{|\phi_{i_1} \cdots \phi_{i_n}\rangle\}$$

Prima di tutto e' chiaro che dobbiamo avere tutti i fattori diversi, se no l'AP=0. Inoltre, se due AP differiscono solo per l'ordine dei fattori, sono uguali a meno del segno, e quindi uno solo e' linearmente indipendente e va tenuto. Il numero totale di $\{|\phi_{i_1} \cdots \phi_{i_n}\rangle\}$ indipendenti e' quindi

$$\binom{m}{n} = \frac{m(m-1) \cdots (m-n+1)}{n!} = \frac{m!}{n!(m-n)!}$$

che e' il cosiddetto coefficiente binomiale (m su n).

Possiamo contare cosi: ho m possibilita' per il primo fattore ϕ_{i_1} , $(m-1)$ per il secondo (deve essere diverso dal primo), $(m-2)$ per il terzo, fino a $(m-n+1)$ per l' n -esimo. Cosi' facendo pero' ho generato anche tutti i prodotti che differiscono per una permutazione dei fattori. Per prenderne una sola devo dividere per il numero di permutazioni di n fattori, che sono $n!$. Di qui la formula $\binom{m}{n}$. Osserviamo che

$$\binom{m}{n} \ll m^n$$

ad esempio per

$$m = 4 \quad n = 3 \quad 4^3 = 64 \quad \binom{4}{3} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2}{3 \cdot 2} = 4$$

Questo numero conta il numero di stati indipendenti che si possono costruire disponendo n elettroni in m orbitali. Ad esempio, consideriamo l'atomo di carbonio nello stato fondamentale, con configurazione

$$C \quad 1s^2 2s^2 2p^2$$

Questo vuol dire che un possibile stato sara'

$$|\phi_{1s} \bar{\phi}_{1s} \phi_{2s} \bar{\phi}_{2s} \phi_{2p_x} \bar{\phi}_{2p_y}\rangle \equiv |1s \bar{1s} 2s \bar{2s} 2p_x 2p_y\rangle$$

(ricordiamo che un fattore (orbitale) senza la barra sottintende spin α , con la barra spin β). Ora, a parte i fattori $1s\bar{1s}$ e $2s\bar{2s}$, su cui non c'e' scelta, i due fattori $2p$ possono essere scelti in modo qualunque tra i sei orbitali

$$\{2p_x, \bar{2p}_x, 2p_y, \bar{2p}_y, 2p_z, \bar{2p}_z\}$$

Il numero totale di prodotti, cioe' di stati quantistici indipendenti (che equivale alla degenerazione del livello $1s^2 2s^2 2p^2$, cioe' dello stato fondamentale dell'atomo di C) e'

$$\binom{6}{2} = \frac{6 \cdot 5}{2} = 15$$

E cosi' ad esempio per Cr $[Ar] 3d^5 4s^1$, il numero di stati e'

$$\begin{pmatrix} 3d^5 \\ 10 \\ 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4s^1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} = 252 \cdot 2 = 504$$

Con $[Ar]$ abbiamo indicato il fattore $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Osserviamo che $\begin{pmatrix} m \\ m \end{pmatrix} = 1$, cioe' quando un insieme di orbitali e' completamnete riempito, da' un unico fattore, un'unica possibilita'. Si parla in tal caso di guscio chiuso, nel caso contrario di guscio aperto. Ad esempio hanno uno stato fondamentale a guscio chiuso (e quindi non degenera) gli atomi dei gas nobili e gli alcalino terrosi.

In definitiva, un modo per indicizzare la base in modo da contare ogni AP esattamente una volta e'

$$\{\phi_{i_1} \phi_{i_2} \cdots \phi_{i_n}\}_{i_1 < i_2 < \cdots < i_n}$$

che e' detto ordine canonico, o del dizionario. Ad esempio per $m = 4$, $n = 2$ avremo $\begin{pmatrix} 4 \\ 2 \end{pmatrix} = 6$ e i prodotti antisimmetrizzati

$$|12\rangle \quad |13\rangle \quad |14\rangle \quad |23\rangle \quad |24\rangle \quad |34\rangle$$

11.3 Accoppiamento di momenti angolari

Supponiamo che il sistema abbia due momenti angolari, ad esempio nel caso di due particelle gli stati $\psi_{l_1 m_1}(1)$ per la particella 1 e quelli $\psi_{l_2 m_2}(2)$, oppure per una stessa particella i suoi stati di momento angolare orbitalico ψ_{lm} e di spin χ_{sm_s} , o ancora per una molecola il momento angolare rotazionale e quello elettronico, eccetera. Consideriamo quindi in generale il problema di un sistema composto, caratterizzato da 2 momenti angolari l_1 e l_2 , e quindi da una base prodotto che scriveremo $\psi_{l_1 m_1} \psi_{l_2 m_2}$, o semplicemente

$$|l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$$

Questa e' la base degli autovettori comuni degli operatori $\{L_1^2, L_{1z}, L_2^2, L_{2z}\}$

$$\begin{aligned} L_1^2 |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle &= l_1(l_1 + 1) |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle \\ L_{1z} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle &= m_1 |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle \\ L_2^2 |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle &= l_2(l_2 + 1) |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle \\ L_{2z} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle &= m_2 |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle \end{aligned}$$

in totale $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$ vettori. Osserviamo ancora che il sottospazio generato da questi vettori e' chiuso rispetto all'insieme di tutti gli operatori di momento angolare relativi al sistema $\{L_{1x}, L_{1y}, L_{1z}, L_{2x}, L_{2y}, L_{2z}, \}$, che agendo su uno qualunque di tali vettori danno ancora una combinazione lineare degli stessi. Possiamo definire pero' un nuovo momento angolare, il momento angolare totale somma dei due momenti angolari componenti $L = L_1 + L_2$. Per definizione e'

$$L_x = L_{1x} + L_{2x} \quad L_y = L_{1y} + L_{2y} \quad L_z = L_{1z} + L_{2z}$$

Cioe' ogni componente e' somma delle componenti corrispondenti. Poiche' ogni operatore relativo al sistema 1 commuta con ogni operatore relativo al sistema 2, si verifica immediatamente che e'

$$[L_x, L_y] = [L_{1x} + L_{2x}, L_{1y} + L_{2y}] = [L_{1x}, L_{1y}] + [L_{2x}, L_{2y}] = iL_z$$

Quindi anche le 3 componenti di L soddisfano le relazioni di commutazione del momento angolare.

(Notiamo le relazioni utili

$$L_+ = L_x + iL_y = L_{1+} + L_{2+} \quad L_- = L_x - iL_y = L_{1-} + L_{2-}$$

$$L^2 = L_+ L_- + L_z^2 - L_z = L_- L_+ + L_z^2 + L_z$$

$$L^2 = (L_1 + L_2) \cdot (L_1 + L_2) = L_1^2 + L_2^2 + 2L_1 \cdot L_2$$

$$L_1 \cdot L_2 = L_{1x}L_{2x} + L_{1y}L_{2y} + L_{1z}L_{2z}$$

da cui anche

$$L_1 \cdot L_2 = \frac{1}{2}(L^2 - L_1^2 - L_2^2) \quad .$$

E' anche

$$[L_x, L_1^2] = [L_{1x} + L_{2x}, L_1^2] = 0$$

e analoghi per L_y, L_z , e quindi anche

$$[L^2, L_1^2] = 0 \quad [L^2, L_2^2] = 0$$

ma

$$[L^2, L_{1z}] \neq 0 \quad [L^2, L_{2z}] \neq 0$$

In definitiva abbiamo un altro insieme completo di operatori che commutano

$$\{L^2, L_z, L_1^2, L_2^2\}$$

ossia possiamo trovare gli autovettori comuni di questi 4 operatori, che saranno combinazioni lineari dei vettori prodotto già visti. Possiamo scrivere i nuovi autovettori come $|l_1 l_2 LM\rangle$, e soddisfano

$$\begin{aligned} L^2 |l_1 l_2 LM\rangle &= L(L+1) |l_1 l_2 LM\rangle \\ L_z |l_1 l_2 LM\rangle &= M |l_1 l_2 LM\rangle \\ L_1^2 |l_1 l_2 LM\rangle &= l_1(l_1+1) |l_1 l_2 LM\rangle \\ L_2^2 |l_1 l_2 LM\rangle &= l_2(l_2+1) |l_1 l_2 LM\rangle \end{aligned}$$

Questi si ottengono risolvendo le equazioni ad autovalori per L^2 e L_z nella base di vettori $|l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$ che sono già autovettori di L_1^2 e L_2^2 . Osserviamo che sono anche autovettori di L_z

$$L_z |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle = (L_{1z} + L_{2z}) |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle = (m_1 + m_2) |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle = M |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$$

Quindi per questi stati e'

$$M = m_1 + m_2$$

Il risultato fondamentale che si ottiene e' che i possibili valori per il momento angolare totale L sono

$$L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2$$

cioe' tutti i valori compresi tra il modulo della differenza e la somma dei due momenti componenti, a passi di uno. Ad ogni valore di L corrispondono $(2L+1)$ autovettori $|LM\rangle$, relativi ai possibili valori di M , da $-L$ a L . E' facile verificare che il numero di vettori linearmente indipendenti e' conservato

$$\sum_{L=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} (2L+1) = (2l_1+1)(2l_2+1)$$

Abbiamo quindi due basi alternative

$$\{|l_1 m_1 l_2 m_2\rangle\} \leftrightarrow \{|l_1 l_2 LM\rangle\}$$

cioe' ad ogni insieme di $(2l_1+1)(2l_2+1)$ vettori $|l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$ corrisponde un uguale numero di vettori $|l_1 l_2 LM\rangle$. Possiamo scrivere le combinazioni lineari che portano da una base all'altra

$$|l_1 l_2 LM\rangle = \sum_{m_1, m_2} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | LM\rangle$$

I coefficienti della matrice di trasformazione da una base all'altra, che abbiamo scritto nella forma

$$\langle l_1 m_1 l_2 m_2 | LM \rangle$$

sono detti coefficienti di Clebsh-Gordan. Ovviamente sono non nulli solo se $M = m_1 + m_2$. Poiche' trasformano una base o.n. in una base o.n. costituiscono una matrice unitaria

$$\langle LM | l_1 m_1 l_2 m_2 \rangle = \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | LM \rangle^*$$

Vediamo l'esempio piu' semplice di due momenti angolari $1/2$ (2 spin), $s_1 = 1/2$, $s_2 = 1/2$. Gli stati $|l_1 m_1 l_2 m_2\rangle$ sono

$$\begin{array}{rcl} & M = m_1 + m_2 & \\ |1/2 \ 1/2 \ 1/2 \ 1/2\rangle & = & \alpha \alpha \quad 1 \\ |1/2 \ 1/2 \ 1/2 \ -1/2\rangle & = & \alpha \beta \quad 0 \\ |1/2 \ -1/2 \ 1/2 \ 1/2\rangle & = & \beta \alpha \quad 0 \\ |1/2 \ -1/2 \ 1/2 \ -1/2\rangle & = & \beta \beta \quad -1 \end{array}$$

E' $S = S_1 + S_2$ coi possibili valori

$$|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| \leq S \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \quad S = 0, 1$$

Si ha quindi uno stato di tripletto $S = 1$ e uno stato di singoletto $S = 0$
Le corrette combinazioni lineari sono per

$S = 1$

$$\begin{array}{rcl} |\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 1 \ 1\rangle & = & \alpha \alpha \\ |\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 1 \ 0\rangle & = & \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha \beta + \beta \alpha) \\ |\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 1 \ -1\rangle & = & \beta \beta \end{array}$$

$S = 0$

$$|\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha \beta - \beta \alpha)$$

Cosi' per $j = l + s$ (accoppiamento spin-orbita) si hanno gli stati di momento totale j

$$\begin{array}{lcl} l = 0 & j = \frac{1}{2} & \Rightarrow \quad s_{1/2} \\ l > 0 & j = l - \frac{1}{2} \quad \text{o} \quad j = l + \frac{1}{2} & \Rightarrow \quad l_j \\ p & \Rightarrow \quad p_{1/2} \quad \text{o} \quad p_{3/2} \\ d & \Rightarrow \quad d_{3/2} \quad \text{o} \quad d_{5/2} \end{array}$$

11.3.1 La regola di composizione per L

Non e' difficile ricavare la regola vista per la composizione dei momenti angolari. Se consideriamo lo stato prodotto relativo ai valori massimi per m_1 e m_2 , cioe' $m_1 = l_1$ e $m_2 = l_2$, e'

$$L_z |l_1 l_1 l_2 l_2\rangle = M |l_1 l_1 l_2 l_2\rangle$$

con

$$M = l_1 + l_2$$

Ora questo e' il massimo valore possibile per M , e quindi corrisponde al massimo valore possibile per L . Se corrispondesse ad un valore di L piu' alto, applicando l'operatore

$$L_+ = L_{1+} + L_{2+}$$

si otterrebbe uno stato con un valore di M aumentato di uno, il che e' impossibile (ricordiamo che qualunque operatore di momento angolare non puo' far uscire dallo spazio generato dagli stati prodotto, non ci sono altri stati disponibili. Inoltre si verifica subito che L_+ applicato a questo stato da' 0). Quindi il massimo valore possibile per L e' proprio

$$L = l_1 + l_2$$

e l'autovettore corrispondente, con $M = l_1 + l_2$ e'

$$|l_1 l_2 l_1 + l_2 l_1 + l_2\rangle = |l_1 l_1 l_2 l_2\rangle$$

e quindi il coefficiente della trasformazione

$$\langle l_1 l_1 l_2 l_2 | LL \rangle = 1 \quad \text{per} \quad L = l_1 + l_2$$

(Per esercizio si puo' verificare che effettivamente

$$L^2 |l_1 l_1 l_2 l_2\rangle = L(L+1) |l_1 l_1 l_2 l_2\rangle$$

con $L = l_1 + l_2$, usando $L^2 = L_- L_+ + L_z^2 + L_z$.)

Operando con L_- sullo stato $|LL\rangle$ si ottiene lo stato $|L L-1\rangle$ (sottintendiamo i valori fissi di l_1 e l_2). Questo e' una combinazione lineare dei due stati prodotto corrispondenti a

$$M = L - 1 = l_1 + l_2 - 1$$

cioe' dei due stati

$$|l_1 l_1 l_2 l_2 - 1\rangle \quad \text{e} \quad |l_1 l_1 - 1 l_2 l_2\rangle$$

Poiche' ci sono due stati linearmente indipendenti corrispondenti al valore di $M = l_1 + l_2 - 1$, e solo uno stato $|L L - 1\rangle$, $L = l_1 + l_2$, ci deve essere un altro stato con lo stesso M . Questo deve essere lo stato

$$|L L\rangle \quad L = l_1 + l_2 - 1$$

poiche' c'e' un solo stato con $L = l_1 + l_2$. Operando con L_- sui vettori

$$|l_1 + l_2 l_1 + l_2 - 1\rangle \quad \text{e} \quad |l_1 + l_2 - 1 l_1 + l_2 - 1\rangle$$

si ottengono vettori con lo stesso L ma M calato di un'unita', cioe' $M = l_1 + l_2 - 2$. E' facile rendersi conto che ci sono tre possibili prodotti corrispondenti a questo M , cioe' le coppie (m_1, m_2)

$$(l_1 - 2, l_2) \quad (l_1 - 1, l_2 - 1) \quad (l_1, l_2 - 2)$$

e deve quindi esistere un terzo vettore $|L L\rangle$ con $L = l_1 + l_2 - 2$. Scendendo lungo la scala si genera un nuovo vettore fino a che M raggiunge il valore $|l_1 - l_2|$. Questi sono dunque i possibili valori per L .

E' anche possibile, ma laborioso, ricavare i coefficienti di Clebsh-Gordan con questo metodo, al primo passo, partendo da $|L L\rangle = |l_1 l_1 l_2 l_2\rangle$ e'

$$\begin{aligned} L_- |L L\rangle &= \sqrt{L(L+1) - L(L-1)} |L L-1\rangle \\ &= (L_{1-} + L_{2-}) |l_1 l_1 l_2 l_2\rangle \\ &= \sqrt{l_1(l_1+1) - l_1(l_1-1)} |l_1 l_1 - 1 l_2 l_2\rangle \\ &\quad + \sqrt{l_2(l_2+1) - l_2(l_2-1)} |l_1 l_1 l_2 l_2 - 1\rangle \end{aligned}$$

da cui si ricavano i coefficienti per $|L L-1\rangle$. Ricavando una seconda combinazione lineare ortogonale a questa si ottiene lo sviluppo per $|L L\rangle$, con $L = l_1 + l_2 - 1$, e cosi' via. Naturalmente questi coefficienti si possono calcolare una volta per tutte, e sono disponibili tabulazioni, e formule analitiche.

Ad esempio per il sistema di due spin 1/2 si puo' ottenere lo stato $|1 0\rangle$ operando con S_- su $|1 1\rangle = \alpha\alpha$

$$S_- |1 1\rangle = \sqrt{2} |1 0\rangle = (S_{1-} + S_{2-}) \alpha\alpha = \beta\alpha + \alpha\beta$$

$$|1\ 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$$

e la combinazione ortogonale

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$$

fornisce lo stato $S = 0$

11.4 Modello a particelle indipendenti

Il modello a particelle indipendenti (IPM, independent particle model, o IPA, independent particle approximation) e' il modello fondamentale per la trattazione dei sistemi a molte particelle. E' il modello piu' semplice, ma anche la base per ulteriori raffinamenti.

Consideriamo l'hamiltoniano per un atomo (nell'approssimazione a nucleo fisso, $T_N = 0$)

$$\begin{aligned} H &= T_e + V_{eN} + V_{ee} \\ &= \sum_i -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_i h(i) + \sum_i g(i, j) \end{aligned}$$

dove

$$\begin{aligned} h &= -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \quad \text{hamiltoniano idrogenoide} \\ g(1, 2) &= \frac{1}{r_{12}} \quad \text{interazione coulombiana tra gli elettroni} \end{aligned}$$

Osserviamo che

$$\begin{aligned} \sum_i h(i) &\quad \text{parte monoelettronica, operatore a 1 particella} \\ \sum_{i<j} g(i, j) &\quad \text{parte bielettronica, operatore a 2 particelle} \end{aligned}$$

sono entrambi operatori su n particelle, la nomenclatura si riferisce agli operatori componenti, che operano su una particella alla volta (monoelettronico), o su una coppia di particelle (bielettronico).

Osserviamo ancora che H , come ogni altro operatore corrispondente a un'osservabile per il sistema di n particelle identiche, e' completamente simmetrico rispetto a una permutazione delle particelle (e quindi commuta con ogni operatore di permutazione, e anche con gli operatori S e A).

Se fosse

$$H^0 = \sum_i h(i) = h(1) + h(2) + \dots + h(n)$$

il problema e' separabile. Quindi prendendo come base le autofunzioni di h

$$h\phi_i = \epsilon_i\phi_i$$

i prodotti

$$\Phi_I = |\phi_{i_1} \dots \phi_{i_n}\rangle$$

sono autofunzioni di H^0

$$H^0\Phi_I = E_I^0\Phi_I$$

$$E_I^0 = \sum_{k \in I} \epsilon_k = \epsilon_{i_1} + \epsilon_{i_2} + \dots + \epsilon_{i_n}$$

ad esempio

$$E^0(1s^2 2s^2 2p^3) = 2\epsilon_{1s} + 2\epsilon_{2s} + 3\epsilon_{2p}$$

Il modello a particelle indipendenti e' l'approssimazione fondamentale sulla quale si basa la descrizione degli stati di un sistema a molte particelle: atomi, molecole (nuclei),... In questo modo la grande complessita' degli stati completi, cioe' delle $\Psi(x_1, \dots, x_n)$ e' ridotta alla soluzione di un problema a particella singola, cioe' alla determinazione degli autovalori e autovettori

$$h\phi_i = \epsilon_i\phi_i$$

Dai livelli energetici ϵ_i e dagli stati di particella singola (detti anche orbitali) ϕ_i si costruiscono i livelli E_i^0 e gli stati Φ_I del sistema a molte particelle. Occorre sempre tenere presente la distinzione, come illustrato in figura per un atomo di Carbonio (figura 61).

Ricordiamo che

- Φ_I rappresentano stati del sistema, precisamente quelli in cui ciascuna particella occupa uno stato ϕ_i ben determinato

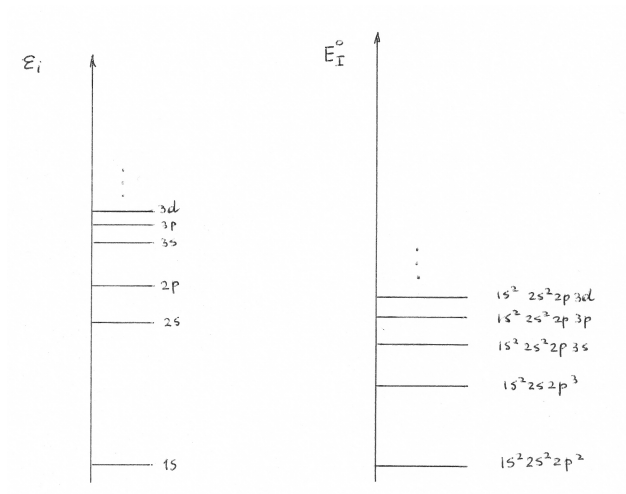


Figure 61: Orbitali e configurazioni per l'atomo di C

- Non tutti gli stati Ψ del sistema si lasciano rappresentare in questo modo, ad esempio

$$\Psi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 \neq \Phi_K$$

in generale. Ma $\{\Phi_I\}$ costituisce una base e dunque si puo' sempre sviluppare qualunque Ψ

$$\Psi = \sum_I C_I \Phi_I$$

- In particolare se H contiene interazioni tra le particelle (cioe' operatori a piu' particelle) generalmente i Φ_I non potranno mai essere sue autofunzioni

$$H\Phi_I \neq E_I\Phi_I$$

saranno tutt'al piu' soluzioni approssimate dell'equazione.

- In genere non possiamo semplicemente ignorare l'interazione tra le particelle, e' un contributo importante. Ad esempio se prendiamo il solo $H^0 = \sum_i h(i)$, per l'atomo di He e'

$$\epsilon_{1s} = -\frac{1}{2} \frac{2^2}{1^2} = -2$$

mentre il potenziale di ionizzazione (IP), cioè l'energia necessaria a togliere un elettrone dal sistema, che in questa approssimazione è uguale all'energia orbitalica, è 0.9036. La cosa peggiora per gli atomi con più elettroni, ad esempio per K è

$$\epsilon_{4s} = -\frac{1}{2} \frac{19^2}{4^2} = 11.28 \quad \text{contro} \quad IP_{exp} = 0.160 \text{ au} !$$

Possiamo però approssimare

$$\sum_{i < j} g(i, j) \simeq \sum_i V_{eff}(i)$$

e quindi anche

$$H \simeq H_{eff} = \sum_i h_{eff}(i)$$

$$h_{eff} = h + V_{eff} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r} + V_{eff}(r)$$

Non entreremo nel dettaglio di come si possa determinare V_{eff} in modo ottimale. Fisicamente si può pensare che ogni elettrone, invece di sentire ad ogni istante la repulsione coulombiana esatta di tutti gli altri elettroni, senta solo il campo medio associato alla densità di carica data dalla loro distribuzione di probabilità, li veda cioè come una nuvola elettronica statica, con densità di carica $\rho(r)$. In tal caso una prima approssimazione a V_{eff} può essere data dal potenziale Coulombiano associato alla densità ρ

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2$$

$$V_{eff}(r_1) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2$$

Con questa scelta avremo che Φ_I sono una buona approssimazione alle autofunzioni esatte di H : $\Psi_I \simeq \Phi_I$, o anche

$$\Psi_I = \sum_K C_{KI} \Phi_K \quad C_{KI} \simeq 1 \quad \text{per} \quad K = I$$

e tutti gli altri coefficienti molto piccoli.

Il potenziale V_{eff} sopra definito è stato proposto da Hartree, ed è anche noto come potenziale di Hartree (in questa approssimazione ogni elettrone sente del potenziale coulombiano degli altri $n - 1$ elettroni rimanenti).

Equazioni piu' accurate, ottimali da un punto di vista variazionale, sono state ottenute successivamente da Fock, in cui compare un termine aggiuntivo a V_{eff} , detto potenziale di scambio, che ha origine nell'antisimmetria della funzione d'onda. Queste equazioni sono molto usate correntemente per il calcolo della struttura elettronica di atomi e molecole, e sono note come equazioni di Hartree-Fock (HF). Ad esempio, il calcolo HF sull'atomo di K fornisce il risultato $\epsilon_{4s} = -0.1475$, in buon accordo con $IP_{exp} = 0.160$.

12 Struttura Atomica

Se assumiamo che il potenziale efficace V_{eff} sia sfericamente simmetrico (approssimazione di campo centrale), le soluzioni del problema a particella singola avranno la forma

$$\phi_i = \phi_{nlmm_s} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)\chi_{m_s}$$

$$h\phi_{nlm} = \epsilon_{nl}\phi_{nlm}$$

(trascurando lo spin). Quindi la simmetria del potenziale determina completamente la parte angolare degli orbitali, e le uniche funzioni da determinare, specifiche per ogni atomo, sono le parti radiali

$$P_{lm}(r) = rR_{lm}(r)$$

soluzioni dell'equazione radiale

$$h_l P_{nl}(r) = \epsilon_{nl} P_{nl}(r) \quad h_l = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r)$$

Generalmente si adopera la notazione abbreviata

$$1s, 2p_z, 4f_{-2} \text{ etc. per } \phi_{nlm}$$

spesso omettendo il valore di m se non e' necessario. Anche lo spin e' sottinteso, se e' necessario indicarlo si usa

$$\phi_{nlm}\alpha \equiv \phi_{nlm} \quad \phi_{nlm}\beta \equiv \bar{\phi}_{nlm} \quad \text{ad es.} \quad 1s, \bar{2p_z}, \dots$$

Ancora (specie in spettroscopia di raggi X) e' in uso di indicare i livelli associati a un dato numero quantico principale con le lettere $K, L, M, N, O, P, \dots$ per $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$. Tenendo conto dello splitting spin-orbita, i sottolivelli vengono indicati coi pedici I, II , etc. Così' ad esempio il livello M ($n = 3$) si suddivide nei sottolivelli $M_I = 3s_{1/2}$, $M_{II} = 3p_{1/2}$, $M_{III} = 3p_{3/2}$, $M_{IV} = 3d_{3/2}$ e $M_V = 3d_{5/2}$.

Gli orbitali Hartree-Fock (orbitali radiali $P_{nl}(r)$) per gli atomi di Neon $1s^2 2s^2 2p^6$ e Xenon $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, assieme alle densita' elettroniche totali (radiali)

$$\rho(r) = r^2 \sum_i |P_i(r)|^2$$

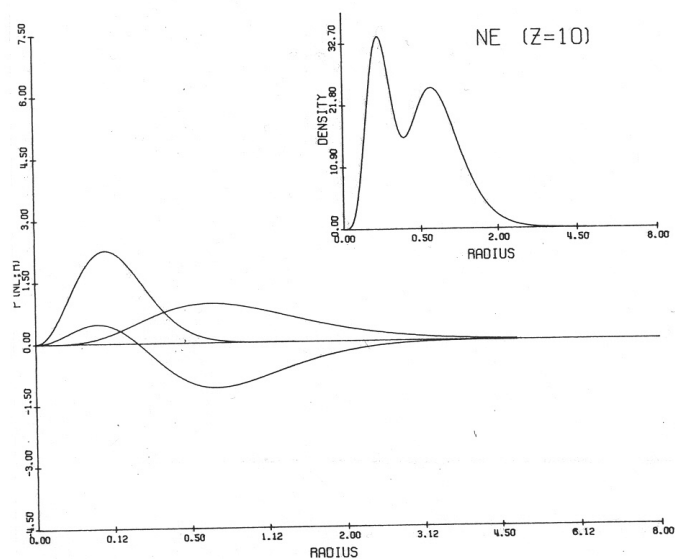


FIGURE 2-1 Hartree-Fock radial functions and radial density function for Ne.

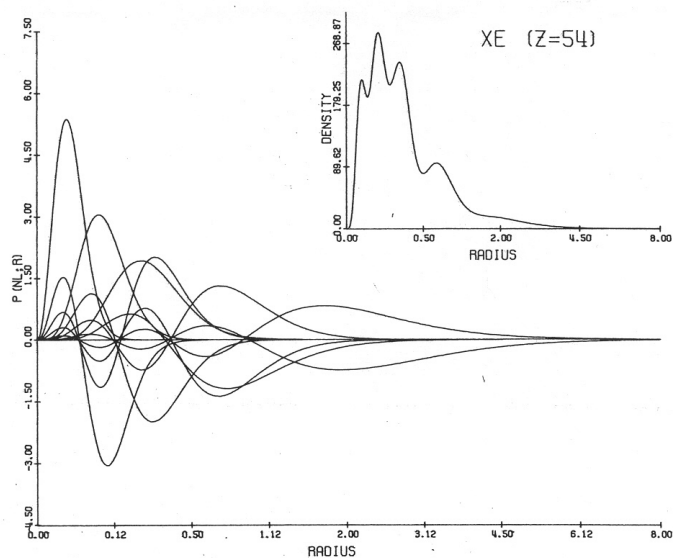


FIGURE 2-4 Hartree-Fock radial functions and radial density functions for Xe.

sono illustrate in figura 62. Osserviamo la scala logaritmica in r . In Ne si vedono l'orbitale $1s$ con massimo attorno a 0.1 au, e $2s$, $2p$ con massimi simili attorno a 0.6 au, e il formarsi di due gusci (shell) di densita' elettronica molto ben separati in corrispondenza dei livelli $n = 1$ e $n = 2$. Così anche in Xe dove si distinguono tutte e 5 le shell, anche se l'ultima e' un po' diffusa, con max attorno a 2 au. Osserviamo ancora come gli orbitali tendano ad avere nodi in posizioni molto vicine, il che rende conto della divisione molto netta in shell della densita' elettronica.

Gli orbitali dell'ultimo guscio occupato (ad esempio il livello $n = 2$ in Ne e $n = 5$ in Xe) sono detti "orbitali di valenza", perche' partecipano alla formazione dei legami e determinano le proprieta' chimiche dell'atomo. Gli orbitali dei gusci sottostanti (ad esempio fino al livello $n = 4$ in Xe) sono detti "orbitali di core", perche' hanno energie molto piu' alte, estensione spaziale molto piu' piccola e non partecipano alla formazione dei legami chimici (anche se determinano indirettamente gli orbitali di valenza attraverso il loro contributo al potenziale)

A causa del potenziale V_{eff} repulsivo legato alla densita' di carica elettronica, il potenziale totale

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + V_{eff}$$

in h_l e' molto diverso da un puro potenziale coulombiano, anche se qualitativamente simile su larga scala. Possiamo scriverlo come

$$V(r) = -\frac{Z_{eff}(r)}{r} \quad Z_{eff}(r) = Z - \sigma(r)$$

dove possiamo interpretare $Z_{eff}(r)$ come carica efficace sentita da un elettrone a distanza r dal nucleo, cioe' alla carica Z del nucleo diminuita di un valore $\sigma(r)$ dovuto allo schermo del nucleo da parte della densita' di carica. A distanze molto corte un elettrone sente la carica intera Z , non schermata, del nucleo. Man mano che si allontana, la carica efficace diventa sempre piu' piccola (il nucleo e' sempre piu' schermato) finche' a grandi distanze la carica sentita e' 1, corrispondente al nucleo schermato dagli $n - 1$ elettroni rimanenti. Avremo quindi gli andamenti qualitativi

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} Z_{eff} &= Z & \lim_{r \rightarrow \infty} Z_{eff} &= 1 \\ \lim_{r \rightarrow 0} \sigma &= 0 & \lim_{r \rightarrow \infty} \sigma &= n - 1 \end{aligned}$$

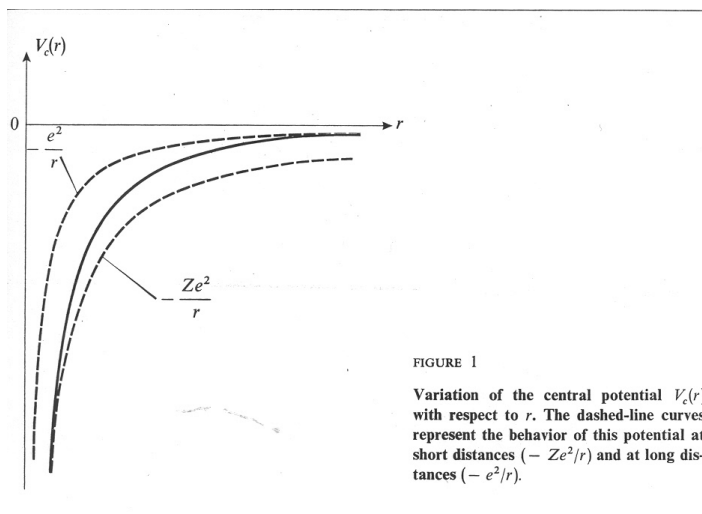


Figure 63: Potenziale per l'atomo polielettronico

che sono illustrati in figura 63.

Quindi in particolare orbitali con alti numeri quantici n , in cui l'elettrone si trova lontano dall'atomo, sono essenzialmente idrogenoidi (detti orbitali Rydberg); orbitali con n bassi (gli orbitali occupati di core e di valenza) sono fortemente non idrogenoidi e con una carica efficace media $Z_{eff} = Z - \sigma_{nl}$, che varia da orbitale a orbitale. Ad esempio per l'atomo di K , possiamo valutare Z_{eff} per l'orbitale $4s$ dal potenziale di ionizzazione come

$$\epsilon_{4s} = -\frac{1}{2} \frac{Z_{eff}^2}{n^2} \quad Z_{eff} = \sqrt{2n^2 \epsilon_{4s}}$$

Adoperando $-\epsilon = IP = 0.160 au$ si ottiene

$$Z_{eff} = 2.26 \quad \sigma_{4s} = 16.74$$

Possiamo quindi definire per ogni orbitale una carica efficace Z_{nl} e una costante di schermo σ_{nl} medie, che rappresentano il potenziale medio sentito dall'elettrone nell'orbitale considerato. Naturalmente questi concetti sono essenzialmente qualitativi, ma utili per interpretare gli aspetti generali. Ad esempio, poichè gli orbitali con l elevato (orbitali d e f) hanno una bassa ampiezza vicino all'origine a causa della elevata barriera centrifuga, a parità

di numero quantico la carica efficace sentita e' piu' bassa di quella degli orbitali s e p , ovvero la loro costante di schermo e' piu' alta, e corrispondentemente le loro energie orbitaliche sono minori (in valore assoluto).

Ricordiamo da ultimo che gli orbitali, e le energie orbitaliche, non solo variano da atomo ad atomo, ma anche, per uno stesso atomo, al variare dello stato elettronico totale (in quanto V_{eff} dipende dalla densita' di carica che a sua volta dipende dallo stato considerato).

12.1 Struttura atomica e Tavola Periodica

Possiamo costruire le configurazioni atomiche con l'Aufbau, cioe' sistemando il numero corretto di elettroni negli orbitali atomici a partire dal piu' basso, in ordine di energia crescente. Otteniamo cosi' lo stato fondamentale degli atomi, e dei loro ioni. Per gli atomi neutri il riempimento avviene generalmente secondo l'ordine

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p \\ < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p \dots$$

Possiamo dedurre molte proprieta' generali, e in particolare i loro andamenti lungo la tabella periodica (tabella 64), dall'esame delle configurazioni elettroniche. La reattivita' e' legata alla capacita' di formare legami, sia di tipo ionico, M^+X^- , ottenuti trasferendo un elettrone dal catione (M) all'anione (X), sia di tipo covalente, $M-X$, ottenuti mettendo a comune una (o piu') coppie di elettroni, il che richiede la presenza di elettroni spaiati negli orbitali di valenza. Consideriamo per prima cosa gli atomi a guscio chiuso, i gas nobili ns^2np^6 , gli alcalino terrosi $(n-1)p^6ns^2$, e quelli del gruppo dello zinco, $(n-1)d^{10}ns^2$, Pd $4d^{10}$. In tal caso la reattivita' dipende dall'energia necessaria a rompere il guscio chiuso, e corrisponde all'energia della prima eccitazione dell'atomo. E' (E in eV)

He 19.8 Ne 16.6 Ar 11.5 Kr 9.9 Xe 8.3 Rn 6.8
Be 2.7 Mg 2.7 Ca 1.9 Sr 1.8 Ba 1.7 Ra 1.6
Zn 4.0 Cd 3.7 Hg 4.7
Pd 0.8 (4d - 5s)

L'energia ottenuta formando un legame chimico e' attorno a 2 - 6 eV, che non e' abbastanza per rompere il guscio dei gas nobili (che formano rarissimi composti, in particolare con F). Un altro modo di aprire il guscio e'

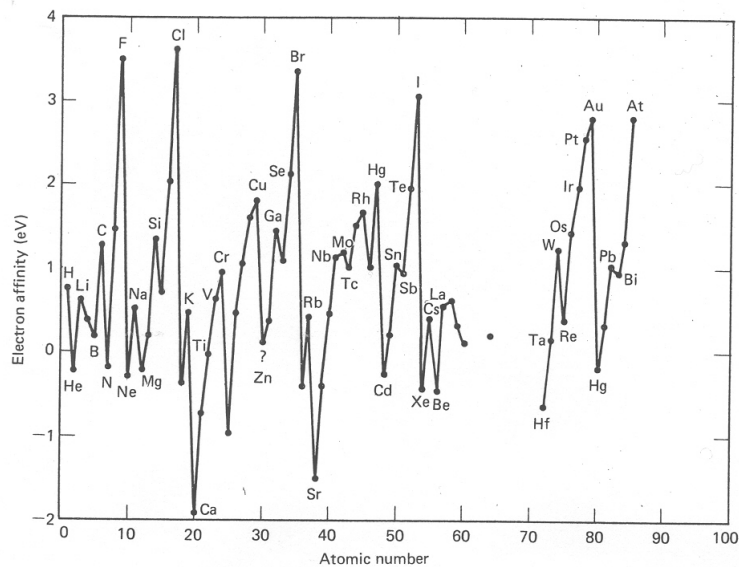


FIGURE 5.7
Electron affinities of the elements. The values are those selected in the review by H. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**, 539 (1975); others are those of R. J. Zollweg, *J. Chem. Phys.* **50**, 4251 (1969).

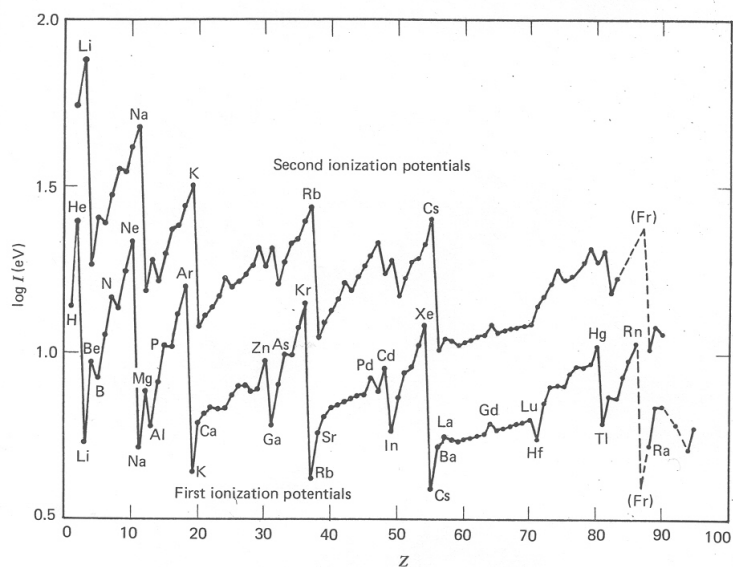


FIGURE 5.6
First and second ionization potentials of the elements. A number of the more significant peaks in the lower curve have been identified. The broken lines (---) give the probable behavior of the curves where no data are available.

Figure 65: Potenziali di I e II ionizzazione (sotto) e affinità elettronica (sopra)

ionizzare l'atomo. I primi 2 potenziali di ionizzazione, $I1 = E(M^+) - E(M)$, $I2 = E(M^{++}) - E(M^+)$, sono riportati in figura 65. Sono una delle proprietà che mostrano il più chiaro andamento periodico. Osserviamo che è sempre $I2 \gg I1$, poiché adesso si deve strappare un elettrone da un sistema già carico positivamente. Inoltre ha i picchi spostati di un'unità di Z , a $Z + 1$ (che corrispondono alle stesse configurazioni elettroniche). Si nota subito:

- i massimi di $I1(Z)$ si hanno per i gas nobili (configurazione a guscio chiuso, gli orbitali np sono al massimo della stabilità) - Piccoli massimi per altri gusci chiusi (ns^2 , $4d^{10}$, anche qui l'orbitale più esterno raggiunge il massimo della stabilità. Ancora, poiché $(n-1)d$ schermo meno di $(n-1)p$, i potenziali sono più alti nel gruppo dello zinco che negli alcalino terrosi)
- Piccoli massimi anche per configurazioni piene a meta' (np^3 , N, P, As...), a causa della stabilità particolare associata a elettroni a spin paralleli.
- I minimi si hanno per gli atomi alcalini (un solo elettrone, il primo con numero quantico superiore).
- Minimi secondari, molto meno marcati, i metalli del terzo gruppo (configurazione $ns^2 np$, viene aggiunto il primo elettrone np al guscio chiuso), e i metalli del gruppo del rame ($nd^{10}(n+1)s$, ma schermo minore, IP $4s$ maggiore)
- Nei metalli di transizione $(n-1)d^m ns^2$, e nei lantanidi, attinidi, $(n-2)f^m ns^2$, se ne va comunque l'elettrone ns , che è parecchio schermato dal guscio sottostante, e sente perciò una carica efficace poco dipendente da Z , per cui IP è largamente costante.
- Tutti questi dettagli sono sovrapposti a 2 andamenti su più larga scala: il comportamento ascendente lungo la riga (periodo), e quello decrescente lungo la colonna. Al solito questi sono legati all'aumento della carica nucleare lungo la riga, e alla salita di numero quantico n lungo la colonna.
- Considerazioni analoghe valgono per $I2$, e per le affinità elettroniche, $EA = E(X) - E(X^-)$, in figura 65. Queste ricalcano l'andamento di $I1$, ma con Z calato di un'unità, $Z - 1$. Infatti $EA(X) = IP(X^-)$. I

massimi si hanno per gli alogeni, con configurazione np^5 , che aggiungendo un elettrone raggiungono la configurazione del gas nobile. In generale tutti gli elementi in alto a destra della tabella periodica hanno alte affinità elettroniche.

- Sorprendentemente però un secondo picco si osserva in corrispondenza ai metalli del gruppo del Rame, Cu, Ag, Au, di nuovo per lo schermo parziale del guscio d. Così CsAu è un composto largamente ionico, circa come CsI . I minimi sono invece associati ad atomi con configurazioni eccezionalmente stabili, con gusci chiusi (gas nobili, alcalino terrosi, gruppo dello Zinco), o semipieni (np^3 , N, P, etc., nd^5 , Mn, Re).
- Nessun atomo ha $EA2$, corrispondente alla formazione di X^{--} , positiva, la repulsione coulombiana è troppo grande per legare un secondo elettrone. Tuttavia specie come O^{--} , S^{--} , esistono in cristalli ionici, dove sono stabilizzati dalla grande energia reticolare. Tutti questi composti si idrolizzano facilmente in soluzione acquosa, formando specie più stabili legate covalentemente (OH^- , HS^-)

Questi dati chiariscono immediatamente molti aspetti del comportamento chimico. Dopo i gas nobili, la famiglia di elementi più chiaramente definiti sono i metalli alcalini. I loro IP sono di circa 4 - 5 eV, confrontabili con le energie in gioco nelle reazioni chimiche. Pertanto formano facilmente ioni M^+ , e la loro chimica è essenzialmente la chimica di questi ioni (però le molecole M_2 , stabili in fase gassosa, sono ovviamente covalenti, anche se debolmente legate). Poiché hanno però gli $I2$ più grandi (25 - 27 eV) non si incontrano praticamente mai ioni M^{++} nei composti. Gli alcalino terrosi perdono con relativa facilità i due elettroni ns (hanno i più bassi $I2$, poiché M^+ è come alcalino), e danno con facilità ioni M^{++} . L'unica eccezione è Be, che ha l' $I2$ più grande, e forma prevalentemente composti covalenti. Perché perdono due elettroni, invece che uno solo, che costa meno in termini di energia? Questo perché nei composti ionici il grosso del guadagno di energia è l'energia reticolare, cioè l'attrazione coulombiana tra ioni di cariche opposte, alle distanze proprie di equilibrio del reticolo cristallino. Queste energie sono molto maggiori per ioni con carica più elevata, e compensano abbondantemente l'energia addizionale richiesta per la seconda ionizzazione. Quindi il guadagno di energia elettrostatica, sia nel cristallo, sia in soluzione (energia di solvatazione, dovuta all'interazione con i dipoli elettrici delle molecole di

H_2O), fa sì che gli ioni M^+ vengano rapidamente ossidati a ioni M^{++} . Mentre atomi alcalini e alcalino terrosi formano quasi esclusivamente composti ionici gli elementi dall'altro lato della tabella periodica formano volentieri legami covalenti mettendo a comune elettroni. Nella maggioranza dei casi questo dà origine a configurazioni a gas nobile attorno a ciascun atomo, da cui la regola dell'ottetto. Legami covalenti si formano principalmente tra elementi con elettronegatività simile.

Sono metalli quegli elementi in cui l'atomo ha uno o più elettroni di valenza debolmente legati. Questo è perfetto per gli elementi con gusci di valenza ns , ns^2 , $n > 1$, come pure np (anche np^2 verso la fine della tavola periodica). Ma anche gli elementi di transizione, perché hanno un guscio ns , ns^2 al di sopra di gusci $(n-1)d$ o $(n-2)f$ che si stanno riempiendo. Gli elettroni di valenza sono facilmente rimossi per formare ioni positivi, e in condizioni ordinarie i metalli formano solidi cristallini in cui questi elettroni sono relativamente liberi di muoversi attraverso il cristallo. La mobilità degli elettroni rende conto delle alte conducibilità elettriche e termiche caratteristiche dei metalli. Viceversa i tipici non metalli hanno gusci np quasi pieni, e possono formare configurazioni a guscio chiuso condividendo solo pochi elettroni in piccole molecole legate covalentemente (Cl_2 , O_2 , P_4 , etc.). Le forze di legame all'interno di queste molecole sono forti, ma le forze tra le molecole sono piuttosto deboli (come nei gas nobili), cosicché molti non metalli sono gassosi in condizioni ordinarie, o fondono a bassa temperatura. Lungo la linea di confine tra metalli e non metalli, gli elementi spesso esistono in forme solide contenenti reticoli infiniti di legami covalenti, gli esempi più noti sono le strutture diamante e grafite del carbonio.

Un altro aspetto importante della periodicità sono le dimensioni degli atomi. Naturalmente l'atomo è un oggetto sfumato, ciononostante le distanze interatomiche si possono stimare abbastanza bene in termini di raggi atomici. Possiamo definire il raggio covalente come metà della distanza $M-M$ negli elementi. Questa dovrebbe correlare piuttosto bene con il massimo di densità elettronica dell'ultima shell. In realtà le distanze interatomiche deviano da questa semplice additività, che è solo una utile guida. Le deviazioni maggiori vengono dalla formazione di legami multipli, ad es. la distanza $C-C$ è 1.54 Å in CH_3-CH_3 , 1.40 in C_6H_6 , 1.34 in $CH_2=CH_2$, 1.20 in $CH \equiv CH$. Così i legami si accorciano all'aumentare della differenza di elettronegatività, per il carattere parzialmente ionico del legame, ad esempio la distanza $C=O$ è attorno a 1.43 Å contro 1.51 prevista dalla somma dei raggi covalenti. Con tutte queste riserve, la tabella 66 fornisce

un'utile indicazione, e mostra di nuovo importanti proprietà periodiche, che si ritrovano anche nei volumi atomici degli elementi riportati in figura 66.

Naturalmente nei composti ionici i raggi sono molto differenti, e si parla in tal caso di raggi ionici, che dipendono fortemente dalla carica. Le dimensioni aumentano ancora all'aumentare del numero dei primi vicini (numero di coordinazione), ad esempio nei metalli la coordinazione è tipicamente tra 6 e 12, e le distanze interatomiche circa il 10% più lunghe della somma dei raggi covalenti.

Si possono interpretare facilmente un certo numero di andamenti generali. L'aumento della carica nucleare Z provoca sempre una contrazione degli orbitali, mentre l'aumento del numero quantico una forte espansione. Il risultato è che la dimensione degli atomi sono abbastanza comparabili, e aumentano lentamente negli elementi più pesanti all'aumentare del periodo (lungo le colonne). In particolare sono molto più piccoli dell'equivalente idrogenoide, per via dello schermo incompleto degli elettroni più esterni da parte di quelli interni come già visto. Ad esempio in Cs il massimo dell'orbitale esterno $6s$ è a circa $2.7 \text{ \AA}$ contro i $26 \text{ \AA}$ dell'atomo idrogenoide, e parallelamente anche IP varia poco, ad esempio tra Rb ($Z = 37$) e Cs ($Z = 55$), 4.18 contro 3.89 eV . Poiché elettroni dello stesso guscio si schermano poco (tendono a stare lontani, da parti opposte) l'aumento di Z porta a una diminuzione generale del raggio lungo il periodo, poi il salto di n provoca un forte aumento delle dimensioni, che sono massime negli atomi dei metalli alcalini, come si vede bene in figura 66. Questo genera il ben noto andamento periodico, contrazione lungo le righe, aumento scendendo lungo le colonne del sistema periodico. Il riempimento di orbitali $(n-1)d$ o $(n-2)f$ ha un effetto analogo. Poiché sono interni al guscio ns più esterno, e schermano meno efficacemente, portano generalmente a una contrazione, e gli atomi di transizione sono piuttosto piccoli. L'effetto è ancora più marcato nei lantanidi, in particolare gli elementi che seguono la fine delle terre rare hanno dimensioni pressoché uguali di quelli immediatamente sopra nella colonna, come ad esempio Zirconio e Hafnio, il che porta a proprietà chimiche molto simili. Questo fenomeno è noto come contrazione lantanidea. Osserviamo però i raggi anomalmente grandi di Eu , $4f^7 6s^2$ e Yb , $4f^{14} 6s^2$, legati a configurazioni complete del guscio f .

Poiché gli orbitali f , con un numero quantico inferiore di 2 a quello degli elettroni più esterni, sono spazialmente molto più contratti, la loro partecipazione al legame chimico è pressoché nulla, e dopo il primo elettrone f , i rimanenti diventano fortemente legati, cosicché, tranne che all'inizio

TABLE 5.2
SINGLE-BOND COVALENT RADII OF THE ELEMENTS (Å)

H 0.30	Li 1.34	Na 1.54	K 1.96	Rb 2.10	Cs 2.29	Fr 2.42
Be 0.89	Mg 1.36	Ca 1.74	Sr 1.92	Ba 1.98	Ra 2.10	
B 0.79	Al 1.25	Sc 1.44	Y 1.62	La 1.69	Ac 1.84	
C 0.77	Si 1.18	Ti 1.32	Zr 1.45	Ce 1.65	Th 1.65	
N 0.74	P 1.10	V 1.22	Nb 1.34	Pr 1.64	Pa 1.50	
O 0.74	S 1.02	Cr 1.18	Mo 1.30	Nd 1.64	U 1.42	
F 0.71	Cl 0.99	Mn 1.17	Tc 1.27	Pm 1.63	Np	
He (0.5)	Ne (0.7)	Fe 1.16	Ru 1.25	Sm 1.62	Pu	
	Ar (0.95)	Co 1.16	Rh 1.25	Eu 1.85	Am	
		Ni 1.15	Pd 1.28	Gd 1.62	Cm	
		Cu 1.17	Ag 1.34	Tb 1.61	Bk	
		Zn 1.25	Cd 1.41	Dy 1.60	Cf	
		Ga 1.24	In 1.43	Ho 1.58	Es	
		Ge 1.22	Sn 1.40	Er 1.58	Fm	
		As 1.22	Sb 1.41	Tm 1.58	Md	
		Se 1.17	Te 1.37	Yb 1.70	No	
		Br 1.14	I 1.33	Lu 1.56	Lw	
		Kr 1.10	Xe 1.30	Hf 1.44	104	
				Ta 1.34	105	
				W 1.30	106	
				Re 1.28		
				Os 1.26		
				Ir 1.26		
				Pt 1.30		
				Au 1.34		
				Hg 1.44		
				Tl 1.55		
				Pb 1.54		
				Bi 1.52		
				Po 1.53		
				At (1.50)		
				Rn (1.45)		

FIGURE 1.7
Atomic volumes of the elements, from solid-state density data extrapolated to 0 K (room-temperature data used for a few of the less common elements). Note the periodic behavior, especially the alkali metal peaks.

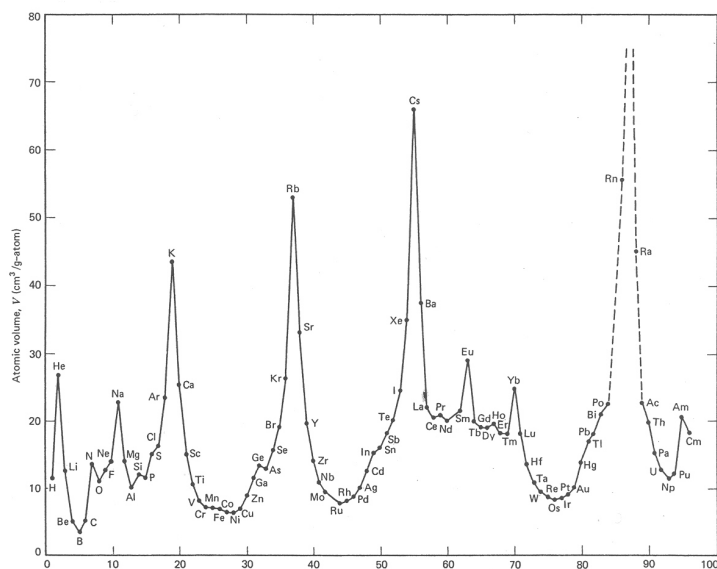


Figure 66: raggi covalenti (sopra) e volumi atomici degli elementi (sotto)

della serie, i lantanidi forniscono essenzialmente ioni M^{+3} che hanno un comportamento chimico estremamente simile. Gli orbitali d invece sono meno profondi e partecipano alla formazione dei legami insieme agli orbitali più esterni. Specialmente all'inizio della serie questo porta a una grande varietà di stati di ossidazione e di legami chimici. In generale gli orbitali d ed f diventano più contratti e più fortemente legati all'aumentare di Z , quindi lungo la fine delle serie di transizione e corrispondentemente si stabilizzano numeri di coordinazione e stati di ossidazione più bassi. Gli attinidi hanno un comportamento che si avvicina, specie all'inizio della serie, agli elementi di transizione, con una varietà di stati di ossidazione anche alti (U).

Una caratteristica tipica dei metalli e composti contenenti metalli di transizione e ancor più lantanidi, è di avere elettroni spaiati e mostrare paramagnetismo. Nella maggior parte dei composti non di transizione la formazione di ioni o di legami covalenti porta ad avere tutti gli elettroni appaiati e grandi separazioni tra l'ultimo orbitale occupato e il primo vuoto (gap HOMO - LUMO) e di conseguenza a sistemi a guscio chiuso e quindi diamagnetici. Questo non è più vero nel caso di atomi di transizione e ancor più nei lantanidi, dove si possono avere molti elettroni spaiati e suscettività paramagnetiche molto grandi. Ancora, specialmente negli elementi di transizione, si hanno separazioni HOMO - LUMO piuttosto piccole, dovute allo splitting degli orbitali d incompletamente riempiti nel campo molecolare, e quindi transizioni elettroniche che cadono ad energie basse, nel visibile, e molti composti sono intensamente colorati.

12.2 Effetti dell'interazione bielettronica

Esaminiamo adesso gli effetti più importanti dell'interazione elettrone-elettrone residua, cioè la parte trascurata a livello IPA.

12.2.1 Violazioni dell'aufbau

Consideriamo i seguenti fatti

1. Vi sono casi in cui più di un guscio è parzialmente riempito nello stato fondamentale, ad esempio nella prima serie di transizione $Cr\ 3d^5 4s^1$, nella seconda Nb, Mo, Ru, Rh , tutti $4d^m 5s^1$, $Ce\ 4f 5d 6s^2$, etc. Se fosse rispettato rigorosamente l'aufbau si riempirebbe completamente il livello di energia più bassa.

TABLE 4-3. EXPERIMENTALLY OBSERVED GROUND CONFIGURATIONS AND GROUND LS TERMS OF FREE ATOMS*

Element	Neutral		Singly-Ionized	Doubly-Ionized	Element	Neutral		Singly-Ionized	Doubly-Ionized	Element	Neutral		Singly-Ionized	Doubly-Ionized
	1s	2s	1s	1s		5s	5s	4p	4p		7s	7s	6s	6s
¹ H	1s	2s	1s	1s	³⁹ K	4s	4s	3s	3s	⁷¹ Lu	6s	6s	5s	5s
² He	1s ²	2s ²	1s	1s	⁴⁰ Ca	4s	4s	3s	3s	⁷² Hf	6s	6s	5s	5s
³ Li	2s	2s	1s	1s	⁴¹ Sc	4s	4s	3s	3s	⁷³ Ta	6s	6s	5s	5s
⁴ Be	2s ²	2s	1s	1s	⁴² Ti	4s	4s	3s	3s	⁷⁴ W	6s	6s	5s	5s
⁵ B	2p	2p	2s	2s	⁴³ V	4s	4s	3s	3s	⁷⁵ Re	6s	6s	5s	5s
⁶ C	2p ²	2p	2s	2s	⁴⁴ Cr	4s	4s	3s	3s	⁷⁶ Os	6s	6s	5s	5s
⁷ N	2p ³	2p	2s	2s	⁴⁵ Mn	4s	4s	3s	3s	⁷⁷ Ir	6s	6s	5s	5s
⁸ O	2p ⁴	2p	2s	2s	⁴⁶ Fe	4s	4s	3s	3s	⁷⁸ Pt	6s	6s	5s	5s
⁹ F	2p ⁵	2p	2s	2s	⁴⁷ Co	4s	4s	3s	3s	⁷⁹ Au	6s	6s	5s	5s
¹⁰ Ne	2p ⁶	2p	2s	2s	⁴⁸ Ni	4s	4s	3s	3s	⁸⁰ Hg	6s	6s	5s	5s
¹¹ Na	3s	3s	2s	2s	⁴⁹ Cu	4s	4s	3s	3s	⁸¹ Tl	6s	6s	5s	5s
¹² Mg	3s ²	3s	2s	2s	⁵⁰ Zn	4s	4s	3s	3s	⁸² Pb	6s	6s	5s	5s
¹³ Al	3p	3p	3s	3s	⁵¹ Ga	4s	4s	3s	3s	⁸³ Bi	6s	6s	5s	5s
¹⁴ Si	3p ²	3p	3s	3s	⁵² Ge	4s	4s	3s	3s	⁸⁴ Po	6s	6s	5s	5s
¹⁵ P	3p ³	3p	3s	3s	⁵³ As	4s	4s	3s	3s	⁸⁵ At	6s	6s	5s	5s
¹⁶ S	3p ⁴	3p	3s	3s	⁵⁴ Se	4s	4s	3s	3s	⁸⁶ Rn	6s	6s	5s	5s
¹⁷ Cl	3p ⁵	3p	3s	3s	⁵⁵ Br	4s	4s	3s	3s	⁸⁷ Fr	6s	6s	5s	5s
¹⁸ Ar	3p ⁶	3p	3s	3s	⁵⁶ Kr	4s	4s	3s	3s	⁸⁸ Ra	6s	6s	5s	5s
¹⁹ K	4s	4s	3s	3s	⁵⁷ Lr	4s	4s	3s	3s	⁸⁹ Ac	6s	6s	5s	5s
²⁰ Ca	4s	4s	3s	3s	⁵⁸ Th	4s	4s	3s	3s	⁹⁰ Pa	6s	6s	5s	5s
²¹ Sc	3d 4s ²	3d 4s	3s	3s	⁵⁹ U	4s	4s	3s	3s	⁹¹ Np	6s	6s	5s	5s
²² Ti	3d ² 4s ²	3d ² 4s	3s	3s	⁶⁰ Pu	4s	4s	3s	3s	⁹² Am	6s	6s	5s	5s
²³ V	3d ³ 4s	3d ³ 4s	3s	3s	⁶¹ Am	4s	4s	3s	3s	⁹³ Cm	6s	6s	5s	5s
²⁴ Cr	3d ⁵ 4s	3d ⁵ 4s	3s	3s	⁶² Bk	4s	4s	3s	3s	⁹⁴ Bk	6s	6s	5s	5s
²⁵ Mn	3d ⁵ 4s	3d ⁵ 4s	3s	3s	⁶³ Cf	4s	4s	3s	3s	⁹⁵ Cf	6s	6s	5s	5s
²⁶ Fe	3d ⁶ 4s	3d ⁶ 4s	3s	3s	⁶⁴ Gd	4s	4s	3s	3s	⁹⁶ Es	6s	6s	5s	5s
²⁷ Co	3d ⁷ 4s	3d ⁷ 4s	3s	3s	⁶⁵ Tb	4s	4s	3s	3s	⁹⁷ Fm	6s	6s	5s	5s
²⁸ Ni	3d ⁸ 4s	3d ⁸ 4s	3s	3s	⁶⁶ Dy	4s	4s	3s	3s	¹⁰⁰ Md	6s	6s	5s	5s
²⁹ Cu	3d ¹⁰ 4s	3d ¹⁰ 4s	3s	3s	⁶⁷ Ho	4s	4s	3s	3s	¹⁰¹ No	6s	6s	5s	5s
³⁰ Zn	3d ¹⁰ 4s	3d ¹⁰ 4s	3s	3s	⁶⁸ Er	4s	4s	3s	3s					
³¹ Ga	4p	4p	4s	4s	⁶⁹ Tm	4s	4s	3s	3s					
³² Ge	4p ²	4p	4s	4s	⁷⁰ Yb	4s	4s	3s	3s					
³³ As	4p ³	4p	4s	4s										
³⁴ Se	4p ⁴	4p	4s	4s										
³⁵ Br	4p ⁵	4p	4s	4s										
³⁶ Kr	4p ⁶	4p	4s	4s										

*C. E. Moore, *Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra*, NSRDS-NBS 34 (U.S. Govt. Printing Off., Washington, D.C., 1970), and references in Sec. IX of the bibliography. (Entries in parentheses have not been experimentally determined, but are reasonably certain.)

^bStrongly mixed with 6d⁷ 7s² 4f.

Figure 67: Configurazioni degli atomi neutri e ionizzati

2. Consideriamo come esempio le configurazioni $3d^m 4s^2$ della prima serie di transizione. Le configurazioni degli ioni M^+ corrispondenti sono o $3d^m 4s$, oppure $3d^{m+1}$, quelle degli ioni M^{++} sempre $3d^m$. Quindi il potenziale di ionizzazione dell'orbitale $4s$ e' invariabilmente minore di quello $3d$, se ne vanno per primi sempre gli elettroni $4s$. Inoltre all'aumentare della carica dello ione, si stabilizzano le configurazioni $3d^{m+1}$ rispetto a quelle $3d^m 4s$ (tabella 67).
3. Negli atomi leggeri, ad es. *Li* (figura 68) gli orbitali $3d$ vuoti sono piu' bassi dei $4s$ (cioe' l'energia di eccitazione al $3d$ e' minore di quella al $4s$), mentre la situazione si inverte all'aumentare di Z , (ad esempio in *Na*, figura 68), per poi ritornare alla situazione $3d \ll 4s$ negli atomi pesanti, quando entrambi sono completamente occupati (ad esempio in Kr $IP(3d) = 94$ eV, $IP(4s) = 27.5$ eV).
4. In generale le energie orbitaliche variano non solo con la carica nucleare Z , ma anche con la configurazione elettronica, e in particolare con il numero di elettroni. Questo e' ovvio se si pensa che il potenziale efficace dipende dalla densita' elettronica, e questa cambia al variare della configurazione. La dipendenza da Z e' illustrata in figura 69. Partendo dall'atomo di *H*, $Z = 1$, con la degenerazione idrogenoide, all'aumentare di Z i livelli ns si abbassano velocemente, per la maggior penetrazione degli orbitali s . Gli orbitali p , che penetrano un po' meno, partono piu' lentamente, e si perde la degenerazione $s - p$, poi si abbassano anch'essi piuttosto velocemente. Al contrario, gli orbitali nd e ancor piu' gli nf , penetrano molto poco, e rimangono parecchio al valore idrogenoide (ϵ costante), finche' l'aumento della carica nucleare li attira dentro la densita' di carica, e a questo punto la loro discesa e' piu' rapida, e ritornano all'ordinamento idrogenoide $3d < 4s$ pur con le separazioni dovute alla differenza di penetrazione. Quando la carica Z e' molto maggiore del numero di elettroni interni, la repulsione interelettronica pesa di meno rispetto all'attrazione nucleare, e si ritorna verso il caso idrogenoide. Questo vale sia per gli orbitali di core, sia in generale per gli orbitali di un atomo fortemente ionizzato, e spiega subito come $3d$ si stabilizzi rispetto a $4s$ all'aumentare della carica.
5. Generalmente la repulsione interelettronica destabilizza configurazioni con piu' elettroni nella stessa regione di spazio, e quindi il riempimento dello stesso guscio, e l'occupazione doppia dello stesso orbitale spaziale.



119



FIGURA 32A. Schema dei termini per l'atomo di sodio neutro. I numeri sulle linee inclinate indicano le lunghezze d'onda in ångstrom delle transizioni osservate. (Secondo Grotrian).

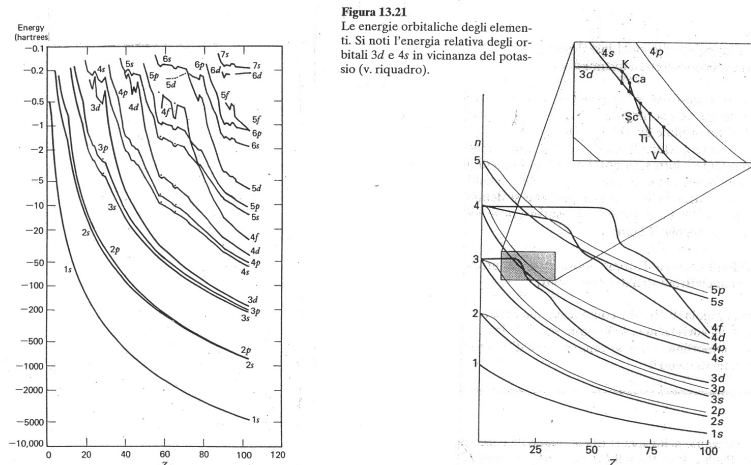


Figure 69: Variazione delle energie orbitaliche con Z per gli atomi neutri

Quindi compete con l'aufbau, nel senso che tende a promuovere elettroni ad orbitali vuoti, e a favorire situazioni con elettroni spaiati dello stesso spin. La promozione di elettroni comporta però una spesa di energia legata alla differenza delle energie orbitaliche. Quindi, se la separazione tra orbitali vuoti e occupati è grande, domina l'ordinamento dell'aufbau, e gli orbitali vengono riempiti regolarmente. Nelle situazioni però in cui la separazione energetica è piccola, diventa dominante l'interazione interelettronica, e l'aufbau viene violato. Osserviamo ancora che tale repulsione è tanto più grande quanto più sono localizzati spazialmente gli orbitali, ovvero sono compatti. Così ad esempio la repulsione interna al guscio 3d è molto maggiore di quella interna al 4s, cosicché, anche in situazioni in cui $\epsilon_{3d} < \epsilon_{4s}$ la repulsione favorisce la promozione di uno o due elettroni all'orbitale 4s per diminuire tale repulsione.

- Si è già accennato al fatto che la repulsione elettronica favorisce configurazioni con molti elettroni spaiati dello stesso spin. Questo effetto è tipicamente quantistico, ed è legato all'antisimmetria della funzione d'onda (poiché è legato alla permutazione di particelle e' detto effetto

di scambio). Osserviamo che e' un effetto puramente elettrostatico, non ha niente a vedere con interazioni dirette tra gli spin (interazioni magnetiche, che pure sono presenti, sono in realta' molto piccole). Questo effetto si puo' capire molto semplicemente considerando che la funzione d'onda deve cambiare segno per lo scambio di una coppia qualsiasi di elettroni. Consideriamo per semplicita' il caso di due soli elettroni, ma l'argomento e' del tutto generale

$$\Psi(x_2, x_1) = -\Psi(x_1, x_2) \Rightarrow \Psi(x_1, x_1) = 0$$

Questo implica che la Ψ si annulli quando due elettroni occupano la stessa coordinata spazio-spin, e per continuita'

$$\Psi(x_1, x_2) \rightarrow 0 \quad \text{per } x_2 \rightarrow x_1$$

Ora $x \equiv (x, y, z, \sigma)$, quindi l'eguaglianza $x_1 = x_2$ implica equaglianza della posizione spaziale e anche dello spin. Per questo elettroni dello stesso spin sono tenuti spazialmente separati dall'antisimmetria, e questo cala la loro repulsione coulombiana media. Per elettroni di spin diverso, invece, non si ha mai $x_1 = x_2$, anche se la posizione spaziale e' identica, e quindi Ψ puo' essere diversa da zero anche se gli elettroni sono uno sopra l'altro, e la loro repulsione coulombiana media e' maggiore. Il fatto che l'antisimmetria tenga lontani elettroni dello stesso spin, e quindi introduca una correlazione tra le loro densita' di probabilita', e' detto "correlazione di Fermi".

7. L'effetto di gran lunga dominante negli atomi a guscio aperto e' tuttavia la rimozione della degenerazione predetta a livello IPA, e la formazione di multipletti. Questo e' cosi' importante da meritare una trattazione separata. Osserviamo pero' a questo livello che ad ogni configurazione vengono a corrispondere piu' valori di energia, cosicche l'energia di una configurazione diventa mal definita. Si puo' definire ad esempio come valore del suo livello piu' basso, oppure come valore medio su tutti i livelli. Cosi' ad esempio in Ni lo stato fondamentale e' il livello 3F della configurazione $3d^8 4s^2$, ma la configurazione $3d^9 4s$ e' vicinissima, e meno splittata, cosicche' se si considerano i valori medi e' piu' bassa quest'ultima (vedi avanti).
8. Da ultimo ricordiamo che si possono adoperare gli stati prodotto $\{\Phi_I\}$ come base per sviluppare qualunque Ψ , e in particolare ottenere soluzioni

piu' accurate dell'equazione di Schrödinger, al di la' di IPA

$$\Psi = \sum_I C_I \Phi_I$$

Questo procedimento, che e' il solito sviluppo di un vettore in una base opportuna, e' detto "Interazione di Configurazione" (CI), ed e' un metodo standard per migliorare la qualita' delle funzioni d'onda. Funzioni cosi' ottenute sono anche dette "funzioni correlate". In generale mescolamenti di configurazioni negli atomi sono molto forti quando coinvolgono configurazioni con orbitali dello stesso numero quantico, un esempio semplice e' in Be

$$1s^2 2s^2 \leftrightarrow 1s^2 2p^2$$

ovvero i due Φ_I corrispondenti compaiono con coefficienti grandi nella Ψ totale.

12.2.2 Struttura di multipletto

L'interazione di configurazione diventa estremamente importante all'interno degli stati degeneri a livello IPA relativi a una configurazione a guscio aperto, cioe' con gusci nl incompletamente riempiti. Come si e' visto un guscio nl^p da' origine a $\binom{4l+2}{p}$ stati prodotto degeneri, e il numero totale relativo a piu' gusci aperti e' il prodotto delle degenerazioni di ciascun guscio. Come e' noto, nel caso di degenerazione anche un'interazione piccola porta a un completo mescolamento delle funzioni di base. Inoltre, essendo tali stati relativi allo stesso guscio, l'interazione e' generalmente forte. Quindi la descrizione IPA e' particolarmente inadeguata in questo caso, e una prima approssimazione qualitativamente corretta si puo' avere limitando l'interazione di configurazione agli stati prodotto degeneri relativi a una singola configurazione. Al solito, adoperando $\{\Phi_I\}$ come base, gli stati

$$\Psi = \sum_I C_I \Phi_I$$

sono gli autovettori del problema ad autovalori matriciale

$$HC = EC \quad H_{IJ} = \langle \Phi_I, H \Phi_J \rangle$$

ELECTRON CONFIGURATIONS

4-7

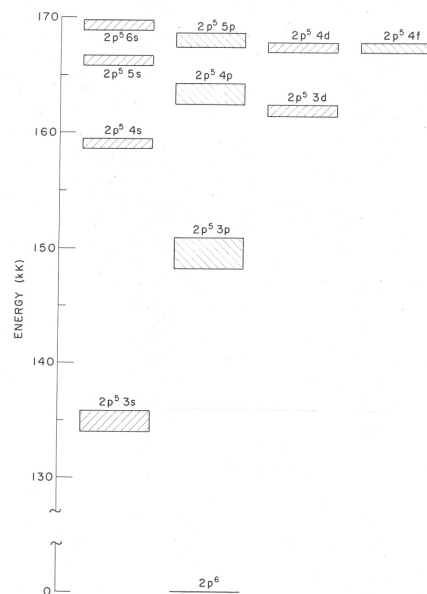


Fig. 4-1. Block diagram of the lowest configurations of Ne I. The levels of each configuration lie within the limited energy range shown by the corresponding shaded block. (There is one level in $2p^5$, and there are four levels in each p^5s configuration, ten levels in each p^5p , and twelve levels in each p^5d or p^5f configuration.)

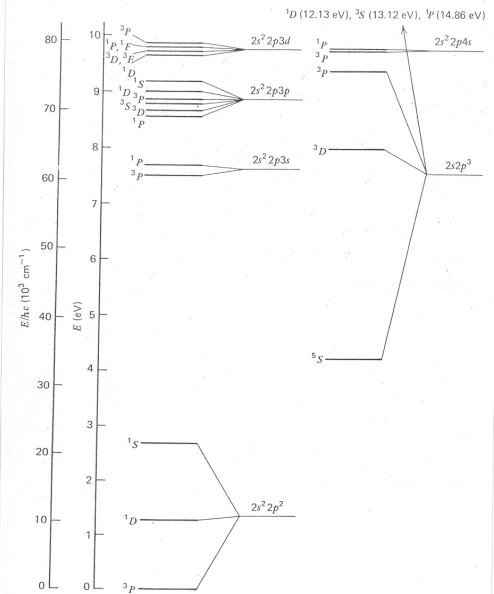


Figure 70: Splitting di multipletto in Ne e C

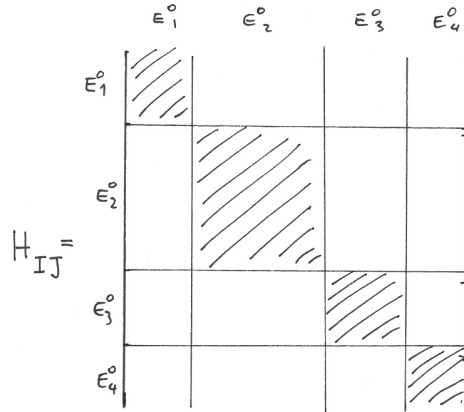


Figure 71: Struttura a blocchi della matrice di H . I blocchi sono relativi agli stati degeneri di ogni configurazione

Costruendo la matrice H_{IJ} sui Φ_I degeneri e diagonalizzando, la degenerazione viene parzialmente rimossa, e il livello degenero si suddivide in una serie di livelli relativamente vicini, detti struttura di multipletto. Vedi ad es. lo spettro di Ne , e gli stati piu' bassi dell'atomo di carbonio in Figura 70. Questo procedimento corrisponde a diagonalizzare, invece che tutta la matrice H_{IJ} su tutte le configurazioni (che diventa rapidamente molto grande), i singoli blocchi relativi ai Φ_I degeneri, cioe' alle energie IPA $E_1, E_2, E_3, \dots$ (figura 71).

In realta' senza bisogno di diagonalizzare si puo' studiare la struttura dello spettro risultante considerando un insieme di operatori che commutino con l'hamiltoniano e i relativi autovettori, costruibili come opportune combinazioni lineari dei Φ_I completamente determinate dalle proprieta' di commutazione.

Se si trascurano gli effetti relativistici, l'hamiltoniano commuta con le tre componenti del momento angolare totale L , e con le tre componenti dello spin totale S . Ancora commuta con l'operatore parita' P , relativo all'inversione delle coordinate. Possiamo allora scegliere come operatori che commutano

assieme all'hamiltoniano completo

$$\{H, L^2, L_z, S^2, S_z, P\}$$

e al posto di $H\Psi_i = E_i\Psi_i$ trovare gli autovettori comuni di

$$\begin{aligned} H\Psi_{nLSM_S\Pi} &= E_{nLS\Pi}\Psi_{nLSM_S\Pi} \\ L^2\Psi_{nLSM_S\Pi} &= L(L+1)\Psi_{nLSM_S\Pi} \\ L_z\Psi_{nLSM_S\Pi} &= M\Psi_{nLSM_S\Pi} \\ S^2\Psi_{nLSM_S\Pi} &= S(S+1)\Psi_{nLSM_S\Pi} \\ S_z\Psi_{nLSM_S\Pi} &= M_S\Psi_{nLSM_S\Pi} \\ P\Psi_{nLSM_S\Pi} &= \Pi\Psi_{nLSM_S\Pi} \end{aligned}$$

Osserviamo come senza alcun calcolo abbiamo imparato molto sulla struttura delle soluzioni dell'hamiltoniano completo. Al posto di un indice i generico che conta i livelli energetici, abbiamo una n -pla di numeri quantici $nLSM_S\Pi$ che ci dicono molte cose sulle soluzioni. L'indice n a questo punto conta gli autovalori di H con gli stessi valori per gli altri numeri quantici.

Al solito l'energia $E_{nLS\Pi}$ non dipende dagli autovalori M e M_S , ed è quindi $(2L+1)(2S+1)$ volte degenera. Quindi in generale, non tutta la degenerazione presente a livello IPA viene rimossa, ma solo una parte. La terna di numeri quantici L, S, Π si indica di solito con il simbolo

$$^{2S+1}L^\Pi$$

ad esempio $^3P, ^4S^o$, etc., dove il valore di L viene indicato al solito con le lettere $S, P, D, \dots$, maiuscole per indicare il momento angolare totale, lo spin totale S si rappresenta con il valore $2S+1$ in apice a sinistra. Questo è il numero dei possibili valori di M_S ed è detto molteplicità di spin. Infine l'autovalore $\Pi = \pm 1$ della parità si indica con l'apice o a destra per il caso dispari (odd) $\Pi = -1$, mentre viene sottinteso per il caso pari e (even). Così 3P si legge "uno stato tripletto P", e $^4S^o$ "quartetto S odd".

Rivediamo il caso dell'atomo di Carbonio nella configurazione fondamentale $1s^2 2s^2 2p^2$. Questa fornisce gli stati $^1S, ^1D, ^3P$, e quindi i 15 livelli degeneri si splittano in 3 livelli distinti, con degenerazione complessiva 1 (1S), 5 ($= 1 \times 5, ^1D$), 9 ($= 3 \times 3, ^3P$), come deve essere, poiché il numero di stati indipendenti si conserva. Le energie si ottengono diagonalizzando H_{IJ} sui prodotti Φ_I corrispondenti alla configurazione $1s^2 2s^2 2p^2$ (figura 70). Questo livello di descrizione è detto accoppiamento LS o "Russel-Saunders".

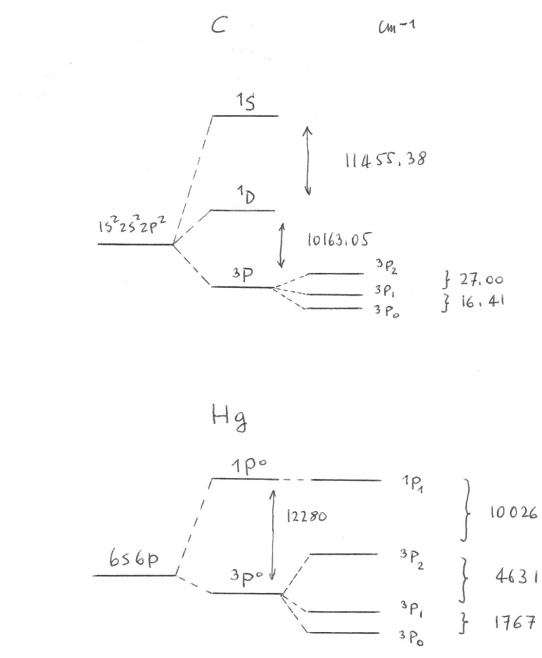


Figure 72: Splitting spin-orbita dei termini LS

Se si considerano anche gli effetti relativistici, l'hamiltoniano non commuta piu' separatamente con le componenti del momento totale orbitalico L e dello spin S , ma solo del momento totale

$$J = L + S$$

Di nuovo l'effetto piu' rilevante si otterra' all'interno degli stati LS degeneri, e porta ad un'ulteriore piccolo splitting dei livelli LS , secondo i possibili autovalori del momento totale J

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$$

Si parla in tal caso di accoppiamento LSJ , e il valore di J si mette come pedice al simbolo LS

$$^{2S+1}L_J^\Pi$$

Cosi' ad esempio nel caso precedente si ha

$$^1S \rightarrow ^1S_0 \quad ^1D \rightarrow ^1D_2 \quad ^3P \rightarrow ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$$

Di nuovo le energie si otterranno diagonalizzando l'hamiltoniano (questa volta contenente i termini relativistici) sul sottospazio degenero relativo ai vari livelli $^{2S+1}L^\Pi$. Un esempio per il caso visto del C e' in figura 72 (si controlli la degenerazione totale che deve essere conservata).

Vediamo ancora qualche esempio in maggiore dettaglio. I primi stati eccitati dell'atomo di He e lo spettro relativo sono riportati in figura 73. Gli stati eccitati corrispondenti alle configurazioni $1s\,nl$ sono splittati in due componenti corrispondenti a tripletto e singoletto di spin, $S = 1$ e $S = 0$. Non c'e' splitting di momento angolare orbitale perche' un elettrone e' nell'orbitale $1s$, con $l = 0$, e quindi $L = l$. Si hanno le coppie di stati 3L e 1L . Come si vede lo splitting e' significativo per i livelli piu' bassi, e poi decresce progressivamente: per $1s\,2s$ e' $\Delta E = 0.80$ eV, per $1s\,2p$ $\Delta E = 0.25$, $1s\,3s$ $\Delta E = 0.20$, $1s\,3p$ $\Delta E = 0.08$, $1s\,3d$ e' $\Delta E = 0.0004$.

La separazione dipende dall'interazione tra l'orbitale $1s$ e quello nl , che cala all'aumentare della separazione spaziale tra i due orbitali. Quindi cala al crescere di n , e soprattutto di l (ricordiamo che gli orbitali nl , $l > 0$ sono molto piccoli vicino all'origine, dove e' concentrato l'orbitale $1s$). Osserviamo ancora come le transizioni permesse (righe spettrali) rispettino la regola di selezione

$$l' = l \pm 1, \quad \Delta S = 0$$

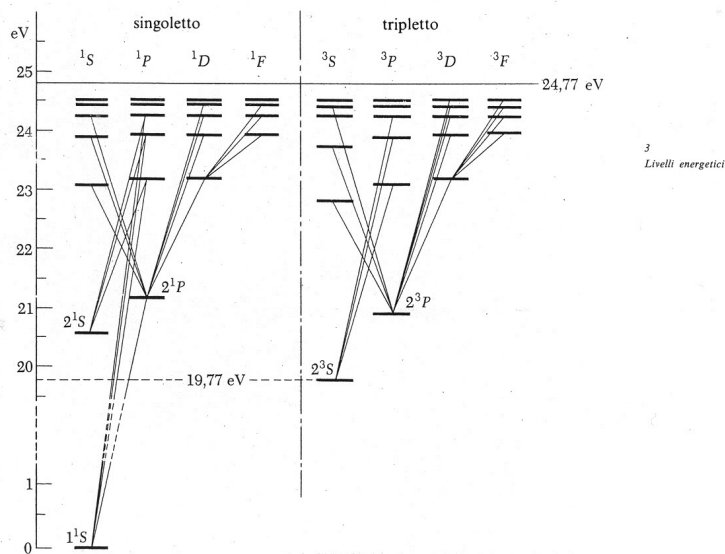


FIGURA 33A. Schema dei termini per l'atomo di elio neutro. Si rilevi la notevole separazione fra i sistemi di singoletti e di tripletti. Negli stati di tripletto, gli spin degli elettroni sono paralleli, e negli stati di singoletto sono antiparalleli. Esiste un'evidente corrispondenza fra i livelli di tripletto e di singoletto, tranne che lo stato fondamentale di singoletto non ha l'analogo fra gli stati di tripletto. Questo fatto è una conseguenza del principio di esclusione di Pauli: due elettroni i cui spin hanno la stessa orientazione non possono occupare entrambi il livello più basso. Non esiste una restrizione siffatta se gli spin hanno orientazione opposta.

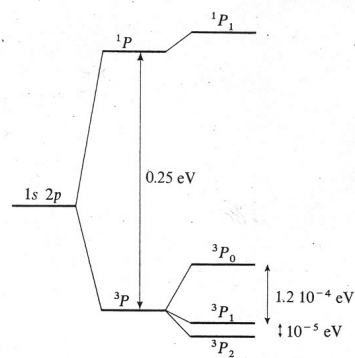


FIGURE 3

The relative position of the spectral terms and multiplets arising from the $1s, 2p$ configuration of the helium atom (the splitting of the three multiplets 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 has been greatly exaggerated in order to make the figure clearer).

Figure 73: Livelli energetici per l'atomo di He. Sopra: splitting dovuto all'interazione bielettronica. Sotto: splitting spin-orbita

Le separazioni diventano molto forti quando gli orbitali hanno lo stesso n . Rivediamo i primi livelli dell'atomo di C . Nello stato fondamentale $1s^2 2s^2 2p^2$, lo splitting e' dovuto unicamente ai 2 elettroni $2p^2$ ($1s^2$ e $2s^2$ sono gusci chiusi). Si ricava che le combinazioni permesse sono 1S , 1D , 3P , come gia' visto, riportate in figura 70. L'ordine energetico e' normalmente dato dalla regola di Hund:

I livelli di multipletto che originano da una stessa configurazione hanno energia tanto piu' bassa quanto piu' alta e' la molteplicita' di spin, e a parita' di S , quanto piu' alto e' il momento angolare L

Quindi nel caso p^2 , il livello piu' basso sara' il tripletto 3P . Poi tra i singoletti il piu' basso sara' $^1D < ^1S$. In definitiva l'ordine e'

$$^3P < ^1D < ^1S$$

Come si vede in figura 70 lo splitting cala fortemente quando un elettrone passa a un livello superiore, ad esempio $1s^2 2s^2 2p 3s$. Nel caso di elettroni in orbitali con n diversi i fattori $n_1 l_1 m_1 m_{s1}$ e $n_2 l_2 m_2 m_{s2}$ sono comunque diversi, etutte le possibilita' per S e L separatamente sono ammesse: cosi' ad esempio

$$2s 3p \rightarrow ^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$$

Osserviamo come si conservi sempre il numero di stati indipendenti: $2p 3p$ da' $n = 6 \times 6 = 36 = 1 + 3 + 3 + 9 + 5 + 15$ stati corrispondenti alla somma delle molteplicita' $(2S + 1)(2L + 1)$.

Osserviamo ancora come si possa avere uno stato eccitato corrispondente all'eccitazione $2s \rightarrow 2p$, dando la configurazione $2s 2p^3$. In questo caso lo splitting e' molto forte, e il multipletto copre una grande regione di energia, inframmezzandosi con gli altri stati (figura 70).

Come si e' detto L_i e S_i commutano separatamente con H se si considerano solo le interazioni elettrostatiche. Se si considerano anche le interazioni magnetiche, e in particolare l'interazione "spin-orbita" (o piu' precisamente le correzioni relativistiche), e' solo il momento angolare totale $J = L + S$ che commuta con H , e i livelli energetici $^{2S+1}L^\Pi$ si splittano in sottolivelli etichettati dal numero quantico J . Questi effetti sono molto piccoli negli atomi leggeri. Si e' gia' visto che nell'atomo di Idrogeno i livelli $2p$ si splittano in $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$; cosi' in He il livello $1s 2p \ ^3P^o$ si suddivide in $1s 2p \ ^3P_0^o \ ^3P_1^o \ ^3P_2^o$

(figura 73), dove si vede che lo splitting spin-orbita (s.o.) è circa 10^{-3} di quello singoletto-tripletto. Analogo risultato per C si è riportato in figura 72. Ma negli atomi pesanti l'effetto aumenta fortemente (cresce con Z^4). Ad esempio in Hg lo splitting diventa comparabile a quello singoletto-tripletto (figure 72 e 74). L'effetto diventa poi molto grande per gli orbitali interni (di core) i cui potenziali si possono misurare mediante spettroscopia di fotoelettroni, come ad esempio per l'atomo di Xe la separazione $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$ è di circa 320 eV.

Da ultimo osserviamo come negli atomi di transizione (e ancor più nei lantanidi) lo schema dei livelli diventi molto complesso, per la presenza di numerose configurazioni vicine in energia, i cui multipletti, spesso con molti termini, si intersecano. Così ad esempio lo stato fondamentale di Ni è descritto come $3d^8 4s^2$, ed effettivamente lo stato più basso è la componente 3F_4 . Ma già tra questa e la componente 3F_3 si infila la configurazione $3d^9 4s$ con le componenti 3D_3 , 3D_2 , e subito dopo la componente 1D_2 , cosicché, come media dei termini, è di fatto la configurazione $3d^9 4s$ più bassa in energia (figura 75). Si osservi ancora la configurazione $3d^{10} 3^1S$ a energia poco superiore.

Riassumiamo quanto visto.

- A livello IPA, $H^0 = \sum_i h_{eff}(i)$, sono definite le configurazioni elettroniche

$$I = (n_1 l_1)^{p_1} (n_2 l_2)^{p_2} \dots$$

con energie relative

$$E_I^0 = p_1 \epsilon_{n_1 l_1} + p_2 \epsilon_{n_2 l_2} + \dots$$

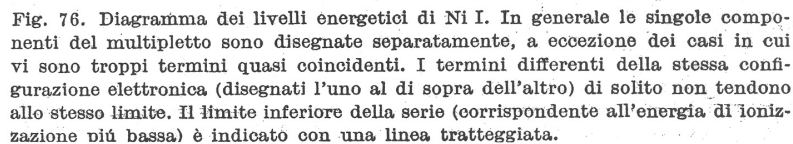
Tranne che nel caso del guscio chiuso, che corrisponde all'occupazione completa di tutti i gusci, es $Ne 1s^2 2s^2 2p^6$, ogni livello E_I^0 è degenere, con degenerazione pari a

$$\binom{4l_1 + 2}{p_1} \binom{4l_2 + 2}{p_2} \dots$$

corrispondente agli autostati

$$|n_1 l_1 m_1 m_s 1 n_2 l_2 m_2 m_s 2 \dots\rangle$$

relativi a tutte le possibili scelte per $m_1, m_{s1}, m_2, m_{s2}, \dots$



212

- L'hamiltoniano completo commuta con L^2, L_z, S^2, S_z, P , e quindi i suoi autostati si possono scegliere come i loro autovettori comuni e indicizzare con i relativi numeri quantici

$$H\Psi_{nLSM_S\Pi} = E_{nLS\Pi}\Psi_{nLSM_S\Pi}$$

- Poiche' H^0 e' una buona approssimazione ad H , gli autovalori E_I^0 sono una discreta approssimazione agli autovalori esatti. L'effetto dell'interazione interelettronica residua si puo' trattare abbastanza bene limitandosi a diagonalizzare H all'interno del sottospazio degenerare relativo a ciascuna configurazione. Il risultato importante e' una separazione dei livelli E_I^0 in piu' sottolivelli vicini, dando origine a una struttura a multipletti: l'approssimazione IPA descrive la struttura dei livelli su larga scala, la descrizione piu' accurata splitta questi livelli in piu' componenti ravvicinate.

Per le configurazioni piu' semplici (e piu' comuni) gli operatori L^2, L_z, S^2, S_z costituiscono un CSCO all'interno del sottospazio degenerare relativo alla configurazione I . In tal caso la specifica dei relativi autovalori, insieme a quella della configurazione I , fornisce un insieme completo di indici per gli autostati di H

$$H\Psi_{ILSM_S\Pi} = E_{ILS\Pi}\Psi_{ILSM_S\Pi}$$

Quindi al posto dell'indice n possiamo usare la configurazione I , avremo ad esempio il livello

$$1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P$$

Osserviamo come la parita' Π sia completamente determinata dalla configurazione, essendo semplicemente il prodotto delle parita' dei singoli orbitali che la compongono, che e' $(-1)^{l_i}$, cioe'

$$\Pi = (-1)^{l_1 p_1} (-1)^{l_2 p_2} \dots$$

In realta' l'hamiltoniano H completo contiene ulteriori interazioni (relativistiche), che fanno si' che H non commuti separatamente con L e S , ma solo col momento angolare $J = L + S$.

Di nuovo, (tranne che per i gusci interni degli atomi pesanti) questo effetto e' ancora piu' piccolo dell'interazione elettrostatica, e genera un

ulteriore splitting dei livelli $E_{ILS\Pi}$ a seconda dei possibili valori di J generati dall'accoppiamento di L ed S

$$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$$

così ad esempio

$$1s^2 2s^2 2p^2 \ ^3P \rightarrow \ ^3P_0, \ ^3P_1, \ ^3P_2$$

Abbiamo così i livelli $E_{ILSJ\Pi}$. Questo schema di classificazione si chiama così accoppiamento LSJ e corrisponde in modo naturale alla gerarchia di interazioni

$$V_{eff} \gg V_{LS} \gg V_J$$

dove abbiamo indicato con V_{LS} l'interazione coulombiana residua e con V_J l'interazione relativistica.

- Resta da determinare quali siano i termini associati a una data configurazione. Il primo problema è determinare i termini associati a un guscio $(nl)^p$. Ad esempio data la configurazione p^2 , corrispondente a due elettroni con $l = 1$ e $s = 1/2$, si potrebbe pensare che i valori di L ed S totali si ottengano applicando separatamente a l e ad s la regola dell'accoppiamento dei momenti angolari

$$l_1 = 1, l_2 = 1 \rightarrow L = 0, 1, 2 \quad s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \rightarrow S = 0, 1$$

e si ottengano quindi i termini

$$^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$$

In realtà quelli che si ottengono sono un sottoinsieme di questi. La ragione è che la regola dell'accoppiamento dei momenti angolari presuppone che lo spazio degli stati contenga tutti i possibili prodotti $l_1 m_1 l_2 m_2$, e lo stesso per lo spin, ma questo è generalmente proibito dall'antisimmetria, che non permette di costruire prodotti antisimmetrici con due fattori uguali. Così ad esempio il prodotto $|2p_{+1} \alpha \ 2p_{+1} \alpha\rangle$ sia identicamente nullo. (Corrisponderebbe ad uno stato 3D , con $M = 2, S = 1$).

I termini corrispondenti a un guscio $(nl)^p$ dipendono tuttavia solo dai valori di l e p , e possono essere tabulati una volta per tutte, come in tabella 76. la tabella elenca, per ogni valore di $2S+1$ i possibili valori di L . Così ad esempio la configurazione p^3 genera i termini $^2P^o, ^2D^o, ^4S^o$. (Nel caso di configurazioni più complesse, ad esempio d^3 , si ottengono più termini (ovvero vettori indipendenti) corrispondenti agli stessi valori di LS , 2 termini 2D in questo caso. In tale situazione L^2, L_z, S^2, S_z non bastano a costituire un CSCO all'interno della configurazione, e occorrono ulteriori numeri quantici per distinguere tra tali termini. Non indagheremo ulteriormente questo problema)

- Nel caso di più gusci aperti invece i momenti totali si ottengono accoppiando sequenzialmente i momenti angolare e di spin dei singoli gusci, poiché in questo caso la differenza dei numeri quantici radiali $n_1 \neq n_2$ fa sì che non ci siano mai due fattori uguali. Così ad esempio la configurazione $2p3p$ genera correttamente tutti i 6 termini corrispondenti a singoletti e tripletti S, P, D , e in generale dati due gusci con termini L_1, S_1 e L_2, S_2 questi generano tutti i termini LS consistenti con l'accoppiamento di $L_1 + L_2$ e $S_1 + S_2$. Nel caso di più gusci, si accoppiano i primi due, il risultato al terzo e così in sequenza.
- Ricavati così tutti i termini relativi a una data configurazione resta da determinare il loro ordinamento energetico. In generale questo non può essere ottenuto senza un calcolo specifico degli autovalori dell'hamiltoniano. Tuttavia, per molte configurazioni semplici, e in particolare per quella fondamentale, l'ordinamento corretto è dato dalla regola (empirica) di Hund:

I livelli di multipletto che originano da una stessa configurazione hanno energia tanto più bassa quanto più alta è la molteplicità di spin, e a parità di S , quanto più alto è il momento angolare L

Così nel caso della configurazione p^2 , il termine di energia più basso è il 3P , poi il 1D e più in alto il 1S .

Da ultimo, per i livelli a diversi valori di J che originano da un dato termine LS , l'ordinamento energetico segue la regola

Table 2.1. Terms of l^n configurations

Configuration	Terms	Statistical weight
s	2S	2
s^2	1S	1
p p^5	$^2P^0$	6
p^2 p^4	1SD	3P 15
p^3	$^2PD^0$	$^4S^0$ 20
d d^9	2D	10
d^2 d^8	1SDG	3PF 45
d^3 d^7	2P_2DFGH	4PF 120
d^4 d^6	1S_2D_2FGI	3P_4D_2FGH 5D 210
d^5	2S_3P_2DFGHI	4P_4DFG 6S 252
f f^{13}	$^2F^0$	14
f^2 f^{12}	1SDGI	3PFH 91
f^3 f^{11}	$^2P_2DFGHIKL^0$	$^4SDFGI^0$ 364
f^4 f^{10}	1S_2D_4F_4GH_4IKL_2N	3P_3D_2F_4GH_4IKLM 5SDFGI 1001
f^5 f^9	$^2P_4D_5F_7GH_6I_7JK_5LM_3NO^0$	$^4S_2P_3D_4F_4GH_4IKLM^0$ $^6PFH^0$ 2002
f^6 f^8	1S_4P_6D_8F_8GH_4I_6JK_4LM_2NOQ	3P_6D_5F_9GH_7I_9JK_6LM_3NO 7F 3003
f^7	$^2S_2P_5D_7F_10GH_10I_9JK_5LM_4NOQ^0$	5S_3P_2D_3F_2GH_2IKL 3432
		$^4S_2P_2D_6F_5GH_5I_5JK_3LMN^0$ $^8S^0$
		$^6P_2DFGHI^0$

The statistical weight of the configuration (total number of states pertaining to the given configuration) is shown in the last column of this table. For configurations not containing equivalent electrons, the statistical weight equals $2(2l_1 + 1) 2(2l_2 + 1) \dots$. For the configuration l^n , the statistical weight is determined by the number of possible combinations which can be formed from the

Figure 76: Termini associati alle configurazioni $(nl)^p$

Multipletto normale: i livelli energetici seguono l'ordine di J crescente, il livello piu' basso corrisponde al valore minimo di J . Si hanno multipletti normali nel caso di occupazione del guscio inferiore alla meta', ad esempio p^2, d^4 etc.

Multipletto invertito: i livelli energetici seguono l'ordine di J decrescente, il livello piu' basso corrisponde al valore massimo di J . Si hanno multipletti invertiti nel caso di occupazione del guscio inferiore alla meta', ad esempio p^5, d^7 etc.

Così' ad esempio si è visto nel caso della configurazione $1s^2 2s^2 2p^2$ il termine 3P da origine ai 3 livelli

$$E(^3P_0) < E(^3P_1) < E(^3P_2)$$

e viceversa la configurazione $3d^8 4s^2$ di Ni dà il termine piu' basso 3F , che origina un multipletto invertito

$$E(^3F_4) < E(^3F_3) < E(^3F_2)$$

13 Struttura Molecolare

13.1 Approssimazione di Born-Oppenheimer

Se separiamo l'hamiltoniano totale

$$H = T_N + H^e \quad H^e = T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$$

l'hamiltoniano elettronico H^e non contiene derivate che agiscano sulle coordinate dei nuclei, contiene pero' le coordinate nucleari come parametri esterni, che definiscono il potenziale V_{eN} , in cui si muovono gli elettroni, piu' il contributo V_{NN} , che fissate le coordinate dei nuclei e' una costante. Poiche' la massa dei nuclei e' molto maggiore di quella degli elettroni (T_N contiene l'inverso delle masse nucleari) si puo' trascurare tale termine nella soluzione del moto per gli elettroni. Questo equivale a considerare che la configurazione degli elettroni si aggiusti istantaneamente a quella dei nuclei.

Spezziamo allora la soluzione del problema completo $H\psi = E\psi$ in due parti. Per prima cosa risolviamo l'equazione ad autovalori per i soli elettroni

$$H^e\psi_i^e = E_i^e\psi_i^e$$

per ogni configurazione fissa dei nuclei. Quindi H^e , E_i^e , ψ_i^e sono tutte parametrizzate dalle coordinate dei nuclei X_k

$$H^e(X_1, \dots, X_p), \quad E_i^e(X_1, \dots, X_p), \quad \psi_i^e(x_1, \dots, x_n; X_1, \dots, X_p)$$

dove x_j in ψ sono le coordinate degli elettroni. Cioe', per ogni valore delle coordinate nucleari abbiamo un hamiltoniano $H^e(X)$ diverso, perche' contiene un potenziale diverso e in corrispondenza avremo una serie di autovalori $E_i^e(X)$ e di autofunzioni $\psi_i^e(X)$ (X indica collettivamente tutte le coordinate nucleari). In particolare, se consideriamo $E_i^e(X)$, per ogni stato elettronico i fissato, questa invece di un numero, come nell'atomo, e' una funzione delle coordinate nucleari, e costituisce quindi una ipersuperficie nello spazio delle coordinate nucleari, detta "superficie di energia potenziale", o PES (Potential Energy Surface).

Vediamo il caso piu' semplice di una molecola biatomica. In questo caso e' evidente che il potenziale sentito dall'elettrone dipende solo dalla distanza internucleare R , che e' l'unica variabile interna. Avremo quindi $E_i^e(R)$, $\psi_i^e(x_1, \dots, x_n; R)$, ed $E(R)$, descrivera' una curva di energia potenziale, del tipo in figura 77.

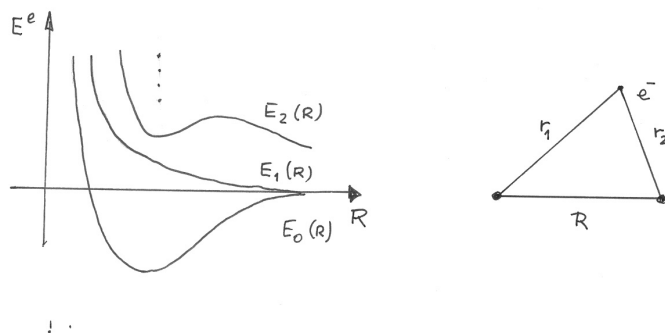


Figure 77: Curve di energia potenziale per la molecola biatomica

Naturalmente avremo una curva di potenziale per ogni autovalore E_i^e , cioè per ogni livello elettronico. Queste curve, per ogni valore di R , si ottengono risolvendo l'equazione elettronica

$$H^e \psi_i^e = E_i^e \psi_i^e$$

(figura 78). Fissato un valore di R , R_1 , si risolve il problema elettronico ottenendo

$$E_0(R_1), E_1(R_1), E_2(R_1), \dots$$

Si fissa ora un altro valore R_2 , e si risolve nuovamente, ottenendo $E_0(R_2)$, $E_1(R_2)$, e così via. Congiungendo tutti i punti E_0 così ottenuti, si ottiene la curva di potenziale $E_0(R)$, e analogamente per $E_1(R)$, $E_2(R)$, ... (figura 78). Anche nel caso poliatomico H^e , E_i^e , ψ_i^e , non dipendono da tutte le coordinate nucleari, ma solo dai gradi di libertà interni (coordinate interne, o vibrazionali, che alterano le distanze tra i vari nuclei). Consideriamo infatti una molecola come un corpo rigido, con distanze e angoli tra i vari atomi fissati. Il potenziale è ovviamente invariante se la molecola viene traslata o ruotata rigidamente nello spazio. Occorrono però tre coordinate, ad esempio quelle del baricentro, oppure le tre coordinate di un atomo qualsiasi per definire la traslazione nello spazio, e ancora tre coordinate per definire l'orientazione della molecola nello spazio. Prendiamo ad esempio H_2O , e fissiamo O nell'origine (figura 79). Possiamo poi fissare la posizione di H_1 dando le 2 coordinate angolari θ e ϕ del vettore OH_1 nel sistema di riferimento esterno (la distanza $O - H_1$ è fissata), e possiamo ancora fissare la

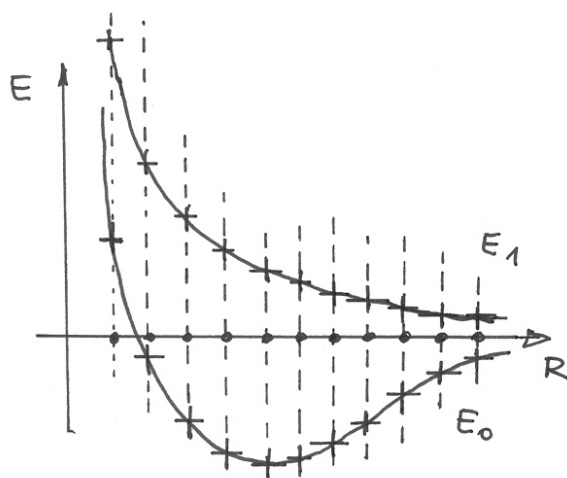


Figure 78: Costruzione della PES per una molecola biatomica

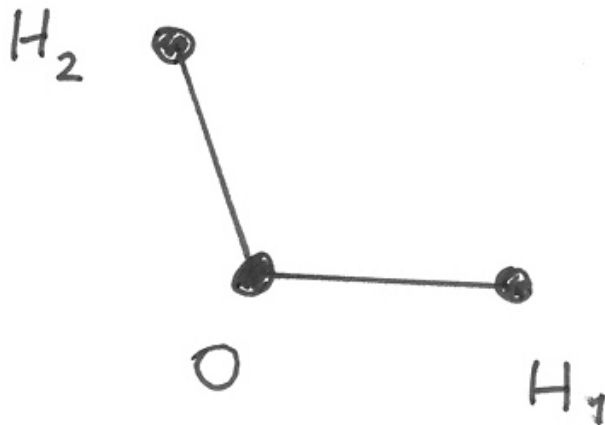


Figure 79: Gradi di liberta' interni

posizione di H_2 dando l'angolo di rotazione di $O - H_2$ attorno all'asse OH_1 (sia la distanza $O - H_2$ che l'angolo H_1OH_2 sono fissi). A questo punto l'orientazione della molecola e' completamente fissata nello spazio (e cosi' quella di ogni altro atomo rigidamente attaccato, se ce ne fossero stati di piu'). Osserviamo ancora il caso eccezionale delle molecole lineari: in questo caso, fissato il secondo atomo, tutti gli altri sono automaticamente fissati, il terzo angolo non serve piu'.

Riassumendo, la traslazione rigida e' definita da 3 coordinate, e la rotazione rigida da altre 3 (2 per le molecole lineari) in totale 6 (5). Il numero totale di coordinate cartesiane per N nuclei e' $3N$, e quindi il numero di coordinate interne, da cui dipende $E_i^e(X)$, e' $3N - 6$ ($3N - 5$). Questa e' quindi la dimensionalita' della PES.

biatomica	1	es.	HCl
triatomica non lin.	3	es.	H_2O
triatomica lin.	4	es.	CO_2
tetraatomica	6	es.	SO_3

Una volta calcolate le $E_i^e(X)$, si potra' risolvere il problema del moto

nucleare adoperando la PES come potenziale nell'equazione di Schrödinger per i nuclei

$$H_i^N \chi_{ik}^N = E_{ik} \chi_{ik}^N$$

$$H_i^N = T_N + E_i^e(X)$$

dove $\chi_{ik}^N(X)$ sono le autofunzioni nucleari e E_{ik} e' l'energia totale del sistema. Osserviamo che anche $H^N = H_i^N$, e' parametrizzato dall'indice i dello stato elettronico, cioe' dalla PES E_i^e scelta, da cui l'indice i nelle soluzioni E_{ik} , χ_{ik} , dove k conta gli autovalori di H_i^N .

13.2 Superfici di energia potenziale

Il concetto di PES $E^e(X)$ e' di importanza fondamentale

- La struttura geometrica delle molecole corrisponde ai punti di minimo sulla PES
- Le vibrazioni molecolari corrispondono a piccole oscillazioni attorno al punto di equilibrio
- L'esistenza di isomeri corrisponde a minimi diversi sulla stessa PES, e la differenza di energia tra isomeri alla differenza di energia tra i minimi corrispondenti
- Analogamente l'energia liberata in una reazione chimica corrisponde alla differenza tra le energie dei prodotti (ai rispettivi minimi) e quelle dei reagenti
- Così' tutto il decorso di una reazione chimica puo' vedersi come cammino lungo la PES che porta dalla situazione iniziale a quella finale. Così' dal caso piu' semplice di moto conformazionale (ad esempio rotazione nell'etano, inversione in NH_3) all'interconversione tra isomeri, al caso della reazione chimica.

Lo studio completo del moto sulla PES, ad esempio in una reazione complessa, che porta alla descrizione completa del processo, e in particolare al calcolo della velocita' assoluta di reazione, e' un problema molto complesso che puo' essere risolto accuratamente solo in casi relativamente semplici. In generale pero' una descrizione semplificata che permette anche discrete stime quantitative, si puo' avere studiando il cosiddetto "profilo di reazione" che

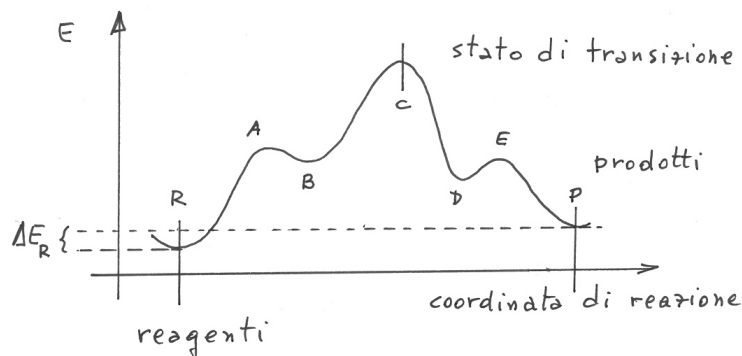


Figure 80: Profilo di reazione

rappresenta una sezione monodimensionale della PES lungo il cammino di minima energia che connette la buca di potenziale dei reagenti (stato iniziale) a quella dei prodotti (stato finale). In particolare permette di identificare i passi caratteristici attraverso cui si svolge la reazione. I minimi locali intermedi sono detti "intermedi di reazione", i massimi locali (che corrispondono a punti di sella sulla superficie globale) sono detti "stati di transizione", e le differenze di energia con i minimi sono le barriere di energia per la reazione, o "energie di attivazione" (figura 80).

La coordinata di reazione è una coordinata lungo il cammino di reazione che porta dai reagenti ai prodotti.

In figura 81 sono riportate le soluzioni dell'equazione $H^e\psi^e = E^e\psi^e$ per lo stato fondamentale delle molecole biatomiche H_2 , LiF , He_2 , in particolare $E = E(R)$, $\psi = \psi(R)$, $\rho = \rho(R)$. ρ è la densità elettronica. Tutte le grandezze dipendono dalla distanza internucleare R . Seguiamo l'evoluzione per H_2 . A grande distanza, (punto a , $R > 5$), i due atomi non interagiscono ancora. Siamo nella zona asintotica. Attorno al punto b comincia a formarsi il legame, la densità si deforma rispetto alla somma dei due atomi separati, e si accumula nella regione internucleare. A distanze più brevi la deformazione è maggiore, e l'energia scende, fino a raggiungere il minimo tra i punti f e g , dove ψ e ρ sono completamente delocalizzate su entrambi i nuclei. Per distanze ancora più corte, punto h , l'energia risale rapidamente, perché l'energia puramente elettronica, che tende a un limite finito

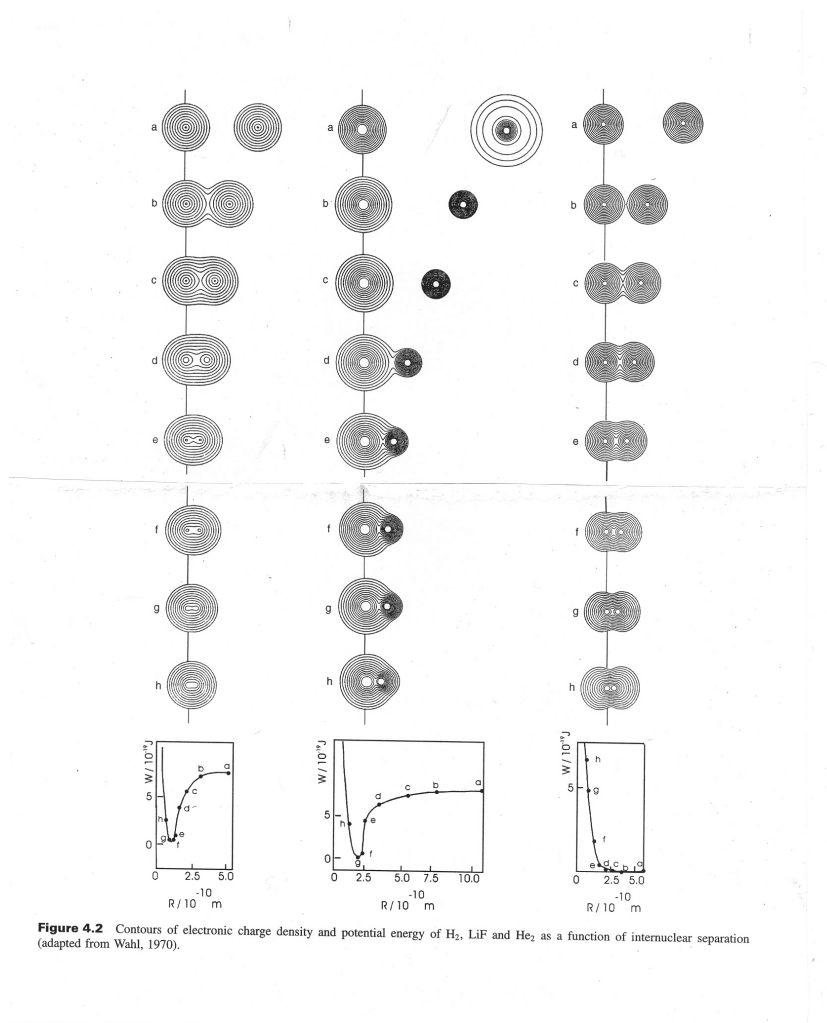


Figure 81: Energie e densita' elettroniche per H_2 , LiF e He_2

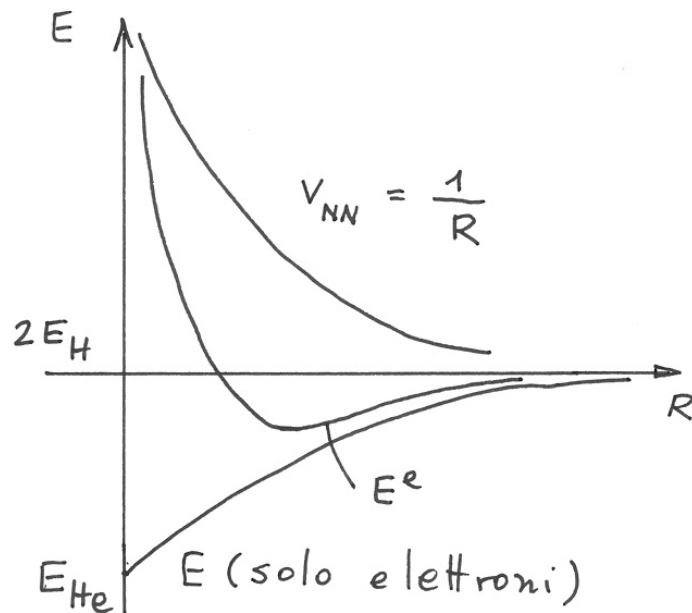


Figure 82: Contributi all'energia elettronica totale, energia di repulsione nucleare ed energia elettronica pura

per $R \rightarrow 0$ (in questo caso, all'energia dell'atomo di He , quando i due nuclei sono sovrapposti) non compensa il rapido incremento dovuto alla repulsione coulombiana tra i due nuclei: il termine $V_{NN} = 1/R$ (figura 82. La densità diventa quasi sferica, tende a quella dell'atomo di elio.

Nel caso di LiF , al solito, a distanza molto grande (punto a , $R > 10$), i due atomi non sentono l'uno dell'altro, la molecola è completamente dissociata. Osserviamo come si abbia



si dissocia negli atomi neutri. Il potenziale di ionizzazione di Li è 5.3917 eV e l'affinità elettronica di F è 3.41 eV, quindi la dissociazione in ioni $Li^+ + F^-$ è più alta in energia di $\Delta E = 1.98 \text{ eV} = 0.072 \text{ au}$. Se definiamo $1/R_0 = \Delta E$, $R_0 = 13.8 \text{ au}$, alla distanza critica R_0 , l'attrazione coulombiana tra gli ioni

$Li^+ + F^-$ uguaglia (e diviene maggiore a distanze piu' corte) l'energia necessaria a formare la coppia ionica. Come si puo' vedere, al punto *b* si ha un brusco salto dell'elettrone esterno, $2s$ del litio (che e' molto diffuso, come vediamo in *a*) al fluoro. Da qui in avanti l'energia decresce essenzialmente per il contributo di attrazione coulombiana $-1/R$, a distanze piu' corte si ha comunque una certa delocalizzazione anche su Li^+ , che mantiene tuttavia la sua individualita' fin nella regione di minimo.

Analogo discorso per He_2 , qui in realta' un legame non si forma mai e la curva e' completamente repulsiva (se si eccettua la debole attrazione di Van Der Waals a lunghe distanze) perche' entrambi gli atomi di He hanno gli orbitali di valenza pieni, e come vedremo questo porta sempre a un'interazione repulsiva.

In ogni caso, si calcola l'energia elettronica totale a varie distanze internucleari, e si ottiene la curva di potenziale $E^e(R)$ interpolando i punti ottenuti.

La figura 83 illustra una serie di curve di energia potenziale per la molecola H_2 . La piu' bassa $1\sigma_g^2$ ($1s\sigma$ e' un modo per indicare l'orbitale molecolare σ_g ottenuto combinando linearmente due orbitali atomici $1s$ sui due atomi, $1s\sigma = 1s_1 + 1s_2$, vedi piu' avanti) e' la curva relativa allo stato fondamentale, che presenta un profondo minimo (legame forte) alla distanza di circa $0.7 \text{ \AA}$. La curva successiva (primo stato eccitato) e' completamente repulsiva, si e' eccitato un elettrone nell'orbitale antilegante. Come si vede ci sono molte (∞) curve di energia potenziale, corrispondenti ai vari stati eccitati di H_2 . L'ultima curva corrisponde alla ionizzazione di H_2 . Un elettrone se ne va lasciando la molecola H_2^+ nel suo stato fondamentale, che come si vede e' ancora stabilmente legato con un minimo pronunciato (ma piu' piccolo che in H_2) e distanza di equilibrio piu' grande, $R_e = 1 \text{ \AA}$. Il legame infatti e' indebolito perche' adesso c'e' un solo elettrone di legame.

Le figure 84 illustrano le varietas di forme che possono assumere le curve di energia potenziale, anche con piu' minimi. Spesso queste forme inusuali sono il risultato di cosiddetti "incroci evitati". Un esempio e' schematizzato in figura 83 per la molecola BH^+ . La linea continua rappresenta le curve di potenziale relative a due configurazioni elettroniche Φ_1 e Φ_2 , prese separatamente. Ad esempio $\Phi_1 = (X^3P_u + H^2S_g)$ ha un minimo profondo, ma un'energia asintotica piu' alta. Φ_2 , invece, e' repulsiva, ma dissocia a un'energia minore. A una certa distanza internucleare, R_0 , le due curve si intersecano. In realta' l'interazione elettronica mescola le due configurazioni,

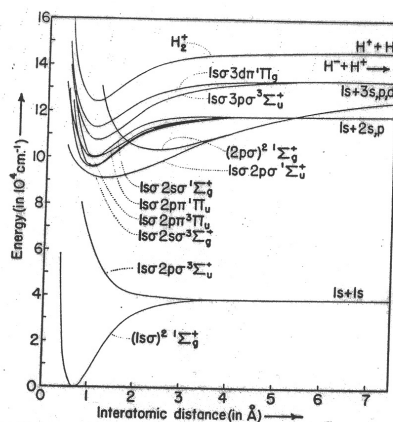


FIG. 11-3. Potential energy curves for various states of the hydrogen molecule. The atomic states from which the molecular states are derived are indicated on the right.

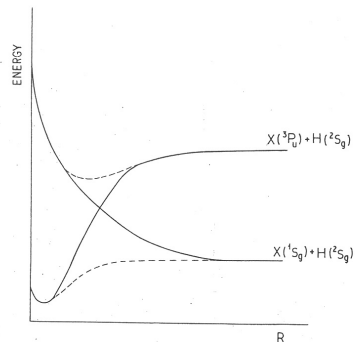


Figure 2.4. An avoided crossing between two $2\Sigma^+$ states. Broken curves indicate the potential curves resulting from an avoided crossing between full curves.

Figure 83: Sopra: curve di energia potenziale per H_2 . Sotto: Incrocio evitato tra due curve di energia potenziale

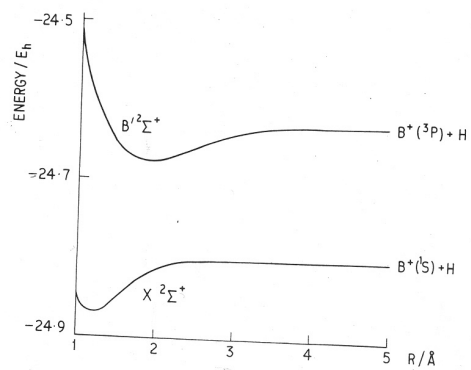


Figure 2.5. Potential curves for the $X^2\Sigma^+$ and $B'^2\Sigma^+$ states of BH^+ .

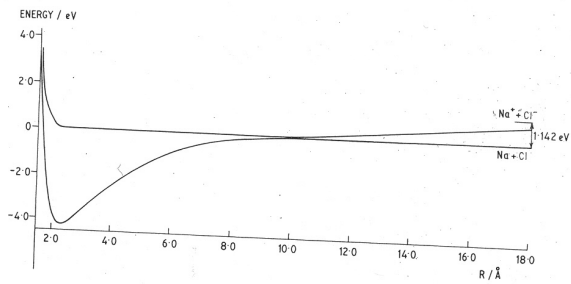


Figure 2.6. Potential curves for NaCl showing avoided crossing between covalent and ionic curves.

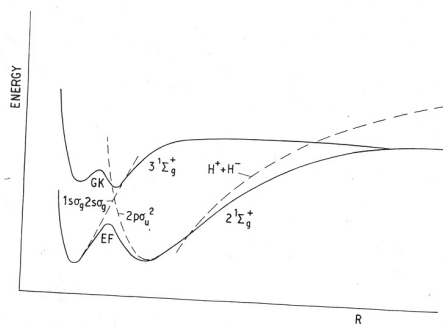


Figure 2.8. Potential curves for the EF and GK states of H_2 .

Figure 84: Curve di potenziale nelle biatomiche

fornendo

$$\begin{aligned} E_1^e \quad \psi_1^e &= C_{11}\Phi_1 + C_{21}\Phi_2 \\ E_2^e \quad \psi_2^e &= C_{12}\Phi_1 + C_{22}\Phi_2 \end{aligned}$$

con C autovettori di H

$$H^e C_i = E_i^e C_i, \quad H_{IJ} = \langle \Phi_I, H \Phi_J \rangle$$

Adesso le curve E_1^e e E_2^e sono come quelle tratteggiate, e non possono mai intersecarsi. Come sappiamo dalla soluzione del problema 2×2 , anche nel caso degenere $H_{11} = H_{22}$, i due autovalori sono separati. Naturalmente per

$$R \ll R_0 \quad \Rightarrow \quad \psi_1^e \simeq \Phi_1 \quad \psi_2^e \simeq \Phi_2$$

e viceversa per

$$R \gg R_0 \quad \Rightarrow \quad \psi_1^e \simeq \Phi_2 \quad \psi_2^e \simeq \Phi_1$$

Nell'intorno di R_0 quindi la natura della funzione d'onda cambia bruscamente, da una configurazione all'altra. Il risultato finale e' quello indicato in figura 84 in alto.

Un caso gia' discusso e' quello degli alogenuri alcalini. In figura 84 (al centro) sono illustrate le prime due curve di potenziale per $NaCl$. Il discorso e' analogo a quello gia' visto per LiF . La ΔE tra le situazioni a $R_0 = \infty$: $Na + Cl$ e $Na^+ + Cl^-$ e' di 1.42 eV, con lo stato ionico a energia superiore. La curva relativa alla sola configurazione $\Phi(NaCl)$ e' sostanzialmente piatta, quella di $\Phi(Na^+Cl^-)$ e' dominata dall'attrazione coulombiana. Le due curve quindi si intersecano a $R_0 = 1/\Delta E \simeq 10\text{\AA}$. Si ha un incrocio evitato molto stretto, e di fatto lo stato fondamentale cambia bruscamente natura da $\psi_1^e \simeq \Phi_{Na+Cl^-}$ fino a R_0 , a $\psi_1^e \simeq \Phi_{NaCl}$ per $R > R_0$.

Nel caso di piu' incroci evitati (piu' comuni negli stati eccitati) questo puo' portare a curve con piu' minimi, vedi ad esempio figura 84 in basso in H_2 .

Nel caso di una molecola triatomica, ci sono 3 (4 se lineare) coordinate interne, ad esempio R_1, R_2, θ

$$\underbrace{A \overset{R_1}{-} B \overset{R_2}{-} C}_{\theta}$$

(θ_1 e θ_2 lungo due piani perpendicolari se lineare)

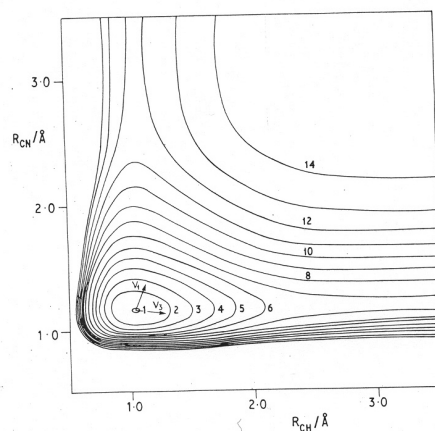


Figure 3.5. Collinear potential energy surface for HCN. Contour 1 = -13.75 eV. Contours drawn at intervals of 1 eV. (Reproduced from SERC Potential Energy Data Base.)

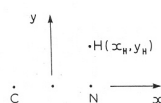


Figure 3.6. Geometrical parameters for HCN $\rightarrow$ HNC potential energy surface.

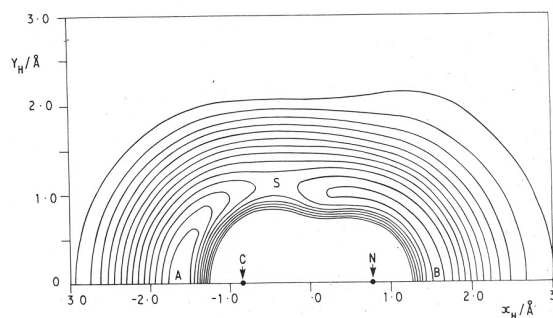


Figure 3.7. Potential energy surface for HCN $\rightarrow$ HNC isomerization. Contours drawn at intervals of 0.4 eV. (Reproduced from SERC Potential Energy Surface Data Base.)

Figure 85: Sezioni della PES per HCN

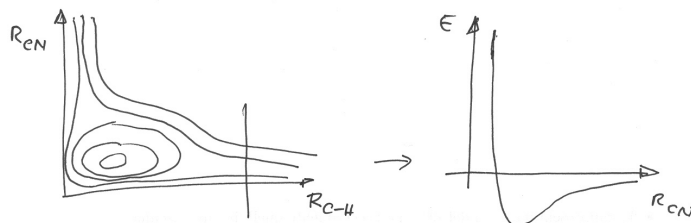


Figure 86: Sezioni asintotiche della PES

Possiamo cercare di visualizzare $E^e(Q_1, Q_2, Q_3)$ prendendone delle sezioni ottenute tenendo fisso il valore di una coordinata e variando le altre due. Un modo per rappresentare una funzione di due variabili, $z = f(x, y)$ e' di disegnare delle sezioni a $z = costante$ dette curve di livello. Questo e' come si rappresentano i rilievi montuosi in una carta topografica. Nella figura 85 sono rappresentate due sezioni di E^e per la molecola HCN . Nella figura in alto si e' tenuto $\theta = 180^\circ$ costante, cioe' la molecola lineare, e si e' considerata $E^e(R_1, R_2)$, $R_1 = H - C$ e $R_2 = C - N$. Osserviamo il minimo (punto 1) a -13.75 eV. L'energia sale rapidamente se R_1 o R_2 diventano piu' corte. Le direzioni di minima pendenza sono v_3 (allungamento di R_{CH}) e v_1 (allungamento di R_{CN}). Come si vede la salita e' meno ripida allungando $C - H$, che raggiunge il valore asintotico dopo la curva di livello 6, quindi a circa -8 eV (energia di dissociazione < 6 eV), mentre e' piu' ripida allungando R_{CN} , che dissocia dopo la curva 10, e richiede quindi $\Delta E = 10$ eV. Se facciamo due sezioni ulteriori, tenendo fissa una distanza a valori grandi, ad esempio $R_{CH} = 3$, otterremo la curva di potenziale della molecola biatomica residua, in questo caso CN . E analogamente fissando $R_{CN} = 3$ otterremo la curva relativa alla biatomica CH (figura 86).

Il profilo di reazione ottenuto dal percorso che porta da $R_{CH} = \infty$ a $R_{CN} = \infty$ per la strada di minima pendenza, sara' una curva del tipo in figura 87, e descrivera' esperimenti di collisione in cui ad esempio un atomo di idrogeno reagisce con un radicale CN per fornire $CH + N$, oppure la situazione in cui HCN viene eccitato a dissociare in $CN + H$ o $CH + N$.

La sezione in figura 85 in basso e' ottenuta invece fissando R_{CN} alla distanza di equilibrio sull'asse x , e considerando come coordinate interne le

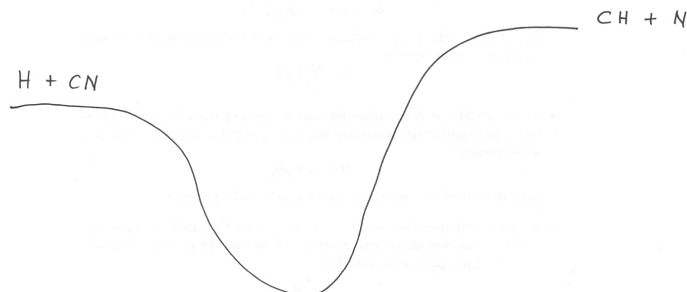


Figure 87: Profilo di reazione $H + CN = HC + N$

coordinate (x, y) dell'atomo di idrogeno. Questa superficie visualizza bene il processo di interconversione tra i due isomeri $H - C - N$ e $C - N - H$. I due minimi sono a $y = 0$, $x = A$ ($\simeq 0.8 \text{ \AA}$ la distanza $H - C$ di equilibrio) e $x = B$ ($\simeq 0.85 \text{ \AA}$ quella di $N - H$). Come si vede l'interconversione avviene lungo un cammino di minima energia che corrisponde a una rotazione del protone attorno al frammento CN . La barriera di energia che porta da A al punto di sella S è circa il doppio (4 curve di livello, $\simeq 1.6 \text{ eV}$) rispetto a quella da B a S (2 curve, $\simeq 0.8 \text{ eV}$), e il punto S è corrispondentemente spostato verso C .

Osserviamo che il concetto stesso di PES è legato all'approssimazione di Born-Oppenheimer, ove questa non fosse valida, cade il concetto di PES, e di evoluzione del sistema su una singola PES. Fortunatamente in generale, e in particolare per lo stato elettronico fondamentale, l'approssimazione B.O. è un'ottima approssimazione, anche quantitativamente (come si è visto dalle correzioni molto piccole ai livelli dell'atomo di H quando si consideri la massa finita del protone).

Riassumiamo i punti fondamentali:

- l'equazione completa è

$$H\psi = E\psi \quad H = T_N + H^e$$

- Risolviamo inizialmente il problema elettronico

$$H^e\psi_i^e = E_i^e\psi_i^e$$

Thermal Isomerization of C₃H₄

- Prototype for larger systems
- Many reactions basic to hydrocarbon chemistry
 - 1,2 and 1,3 H-shifts
 - Ring opening and closure
 - Bond reorganization

Isomers and possible reaction paths on C₃H₄

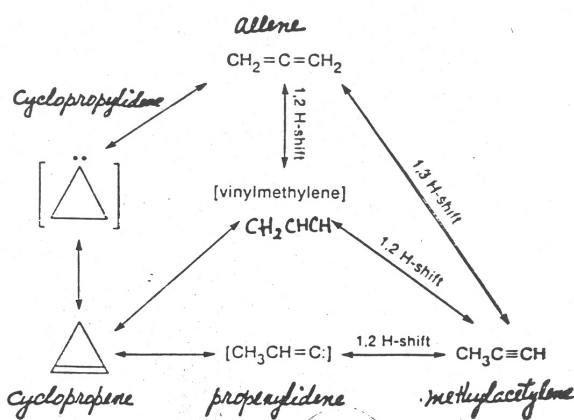


Figure 88: interconversione tra gli isomeri dell'allene

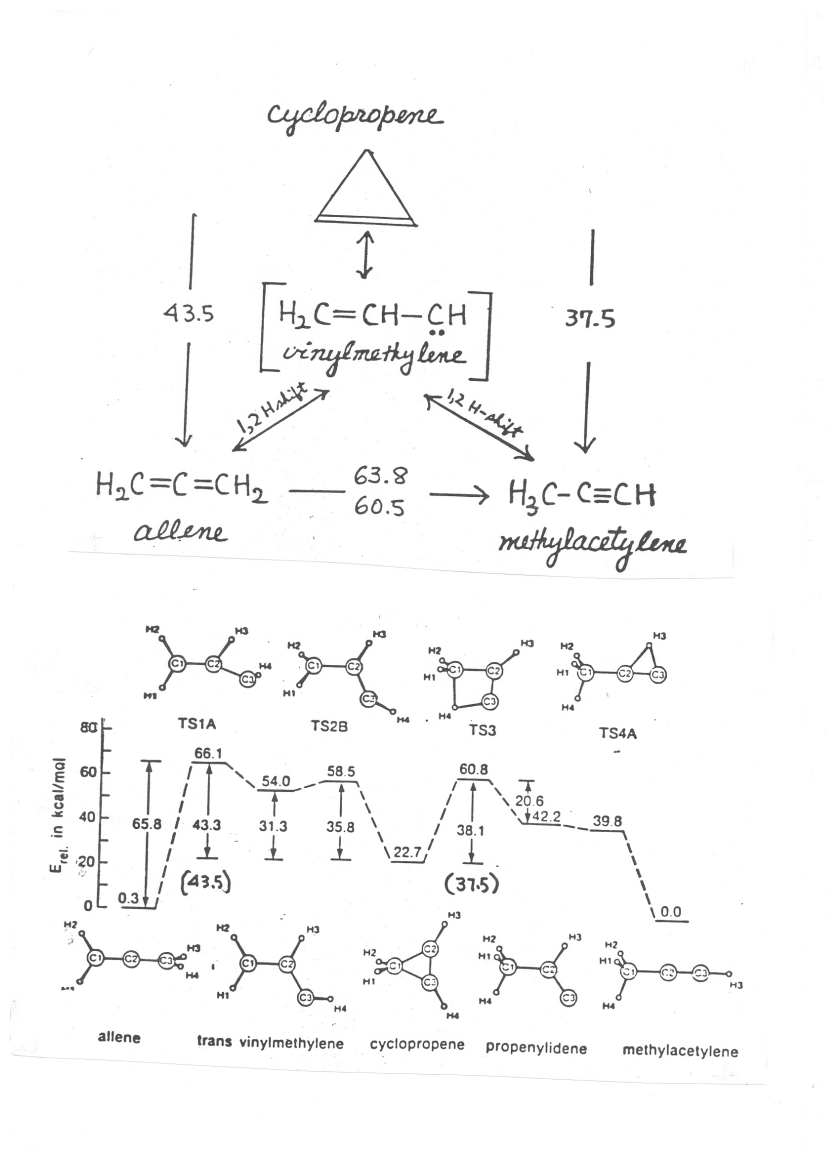


Figure 89: profilo di reazione da allene a metilacetilene

Allene to Methylacetylene Interconversion

- Previously proposed mechanism based on experimental and previous theoretical data
 - Two 1,2 H-shift via vinylmethylene
 - vinylmethylene $\leftrightarrow$ cyclopropene as competing process
- Isomerization occurs in 4 steps via vinylmethylene, cyclopropene, and propenylidene
- All other paths are much higher in energy
- Theo. activation energy 65.8 kcal/mol
- Expt. activation energy 60.5 and 63.8 kcal/mol

Pyrolysis of Cyclopropene

- **Observation:** main product is methylacetylene, small amount of allene
- **Theory:** allene produced via vinylmethylene while methylacetylene produced via propenylidene
- Therefore the key intermediate in the pyrolysis of cyclopropene is propenylidene, not vinylmethylene
- Computed activation energies in good agreement with the experiment

Figure 90: allene: conclusioni

dove H^e , E_i^e , ψ_i^e dipendono dalle coordinate nucleari X_k .

- Risolviamo quindi il problema per i nuclei

$$H_i^N \chi_{ik}^N = E_{ik} \chi_{ik}^N \quad H_i^N = T_N + E_i^e$$

Osserviamo che l'hamiltoniano H_i^N e' indicizzato dall'indice i , che e' l'indice dello stato elettronico i -esimo, e quindi dalla PES E_i^e , su cui si risolve il moto nucleare. L'energia totale E_{ik} e la funzione d'onda dei nuclei χ_{ik} , sono indicizzate anch'esse da i , stato elettronico, e da k , che conta gli autovalori di H_i^N (k sara' l'insieme dei numeri quantici che definiscono gli autostati di H_i^N).

- La funzione d'onda totale corrispondente e' il prodotto

$$\psi_{ik}(x_1, \dots, x_n, X_1, \dots, X_p) = \psi_i^e(x; X) \chi_{ik}^N(X)$$

Come ultimo esempio possiamo riportare uno studio dei cammini di interconversione tra gli isomeri di C_3H_4 : allene, ciclopropene e metilacetilene, illustrati nelle figure 88 - 90.

13.3 Livelli vibrorotazionali per la molecola biatomica

Consideriamo in maggior dettaglio la soluzione del moto nucleare per una molecola biatomica. Lasciamo sottinteso l'indice i dello stato elettronico. Siano m_A e m_B le masse dei due nuclei A e B , e R la distanza internucleare. L'equazione per il moto nucleare e'

$$\{T_N + E^e(R)\} \chi_k = E_k \chi_k$$

$$T_N = \frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_B^2}{2m_B} = \frac{P^2}{2M} + \frac{p^2}{2\mu}$$

separando al solito il moto del baricentro, con energia $\frac{P^2}{2M}$, $M = m_A + m_B$, da quello del moto relativo, con massa ridotta μ e coordinata relativa $\bar{R} = \bar{R}_A - \bar{R}_B$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

E'

$$H^N = H_{CM} + H_{rel} \quad H_{CM} = \frac{P^2}{2M}$$

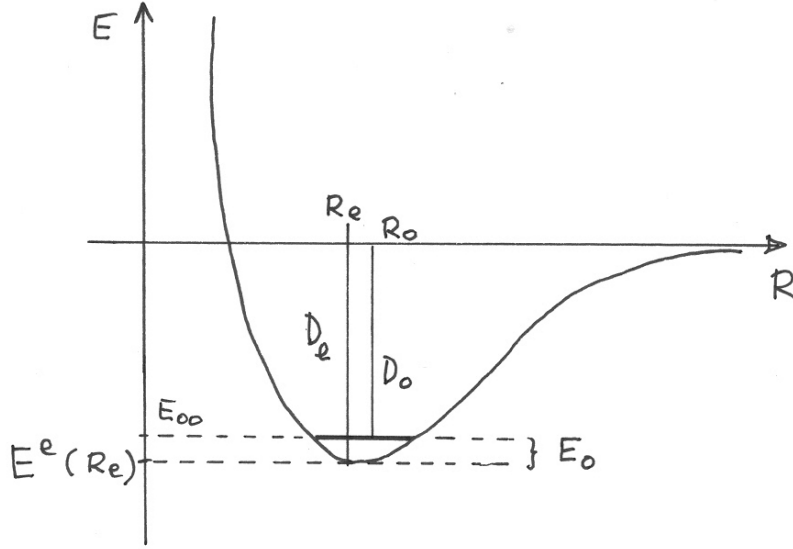


Figure 91: potenziale radiale $E^e(R)$

H_{CM} rappresenta il moto libero del baricentro (ovvero moto della particella nella scatola, se consideriamo il volume in cui e' racchiusa la molecola. Poiche' tale volume e' macroscopico, i livelli sono cosi' fitti che il moto e' identico a quello classico).

$$H_{rel} = \frac{p^2}{2\mu} + E^e(R) = -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} R + \frac{J^2}{2\mu R^2} + E^e(R)$$

che e' l'hamiltoniano di una particella di massa μ nel potenziale radiale $E^e(R)$ (campo centrale).

Sappiamo che la soluzione si fattorizza nel prodotto di una funzione radiale $R_{vJ}(R)$ e di un'armonica sferica $Y_{JM}(\theta, \phi)$

$$\chi_{vJM} = R_{vJ}(R) Y_{JM}(\theta, \phi)$$

dove $R_{vJ}(R)$ e' soluzione dell'equazione radiale

$$h_J R_{vJ} = E_{vJ} R_{vJ} \quad h_J = -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} R + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + E^e(R)$$

che puo' essere risolta accuratamente nota la PES $E^e(R)$. Rivediamola piu' in dettaglio in figura 91. E'

- R_e = distanza corrispondente al minimo della buca di potenziale
- D_e = energia del minimo rispetto all'energia degli atomi separati,

$$D_e = E^e(\infty) - E^e(R_e)$$

- D_0 = energia del livello E_{00} (stato vibrorotazionale fondamentale) rispetto all'energia degli atomi separati. Questa e' l'energia di dissociazione della molecola che si misura sperimentalmente.
- R_0 = valore medio della distanza nucleare

$$R_0 = \langle \chi_{00}, R \chi_{00} \rangle$$

e' quello che si misura sperimentalmente, e puo' essere diverso (leggermente) da R_e a causa dell'anarmonicita' del potenziale.

Possiamo ottenere buone soluzioni approssimate, senza risolvere esplicitamente l'equazione, introducendo ulteriori approssimazioni.

13.3.1 Il rotatore rigido

Nella maggior parte dei casi l'ampiezza di vibrazione attorno al minimo di equilibrio e' piuttosto piccola, e si puo' approssimare il termine

$$\frac{J(J+1)}{2\mu R^2} \simeq \frac{J(J+1)}{2\mu R_e^2}$$

che e' comunque piuttosto piccolo. Ricordando $\mu R_e^2 = I$, momento di inerzia della molecola alla distanza internucleare di equilibrio, questo termine e' l'autovalore dell'hamiltoniano rotazionale

$$H_{rot} = \frac{J^2}{2I} \quad H_{rot}\psi_{JM} = E_{rot}\psi_{JM}$$

$$E_{rot} = E_J = \frac{J(J+1)}{2I} \quad \psi_{JM} = Y_{JM} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

H_{rot} corrisponde all'espressione per l'energia rotazionale classica di un corpo rigido di momento di inerzia I (isotropo, I uguale attorno a qualunque

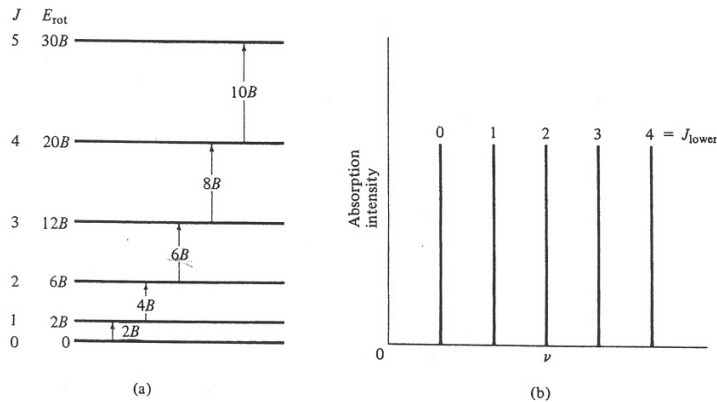


Figure 4.2
(a) Energy levels of a rigid diatomic rotor, showing dipole-allowed transitions. (b) Absorption spectrum of such a rotor.

Figure 92: Livelli e transizioni rotazionali

asse), e rappresenta quindi i livelli di energia rotazionale della molecola considerata come rigida, due masse m_A e m_B separate dalla distanza R_0 . Si usa scrivere

$$E_J = BJ(J+1)$$

dove $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ e' detta "costante rotazionale" (introducendo anche il fattore $\hbar^2$ per esprimere il momento di inerzia e le energie in qualunque unita' di misura). Osserviamo che l'energia cresce in modo quadratico con J (figura 92). Se consideriamo transizioni tra livelli contigui $J \rightarrow J+1$

$$\Delta E_J = E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1)$$

Queste sono le transizioni permesse per assorbimento di radiazione elettromagnetica (solo se la molecola possiede momento di dipolo permanente, quindi ad esempio in HCl ma non in H_2 o Cl_2). Questi sono detti spettri rotazionali puri e consistono in una serie di righe equispaziate con spaziatura $2B$ (nell'approssimazione del rotatore rigido). Da queste si ricava il valore di B , quindi di I , e, nota μ , il valore di R_e . In generale i valori piu' accurati di questo parametro derivano proprio dall'analisi degli spettri rotazionali.

L'equazione per la funzione radiale $R_{vJ}(R) \equiv R_v(R)$ diventa indipendente

da J e si riduce a

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} R + E^e(R)\right] R_v = E_v R_v$$

ed e'

$$E_{vJ} = E_v + E_J$$

dove E_v e' l'energia vibrazionale. Abbiamo quindi la separazione

$$H^N = H_{CM} + H_{rot} + H_{vib} \Rightarrow E = E_{trasl} + E_{rot} + E_{vib} + E_{el}$$

dove $E_{el} = E^e(R_e)$ e' l'energia elettronica, e E_{vib} e' relativa a $E^e(R_e)$ come zero. Quindi in questa approssimazione l'energia totale della molecola si separa nella somma dell'energia traslazionale del centro di massa, e nella somma di un contributo rotazionale, uno vibrazionale e uno elettronico.

13.3.2 L'oscillatore armonico

Possiamo ottenere una soluzione analitica dell'equazione vibrazionale

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E^e(R)\right] P_v(R) = E_v P_v(R) \quad P_v(R) = R R_v(R)$$

se approssimiamo $E^e(R)$ con un potenziale armonico. Questo equivale a sviluppare $E^e(R)$ in serie di Taylor nel punto di minimo R_e

$$E^e(R) = E^e(R_e) + \frac{dE^e}{dR}|_{R_e}(R-R_e) + \frac{1}{2} \frac{d^2 E^e}{dR^2}|_{R_e}(R-R_e)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 E^e}{dR^3}|_{R_e}(R-R_e)^3 + \dots$$

Poiche' $\frac{dE^e}{dR}|_{R_e} = 0$ al minimo della curva, e trascurando i termini cubici e superiori, posto $x = R - R_e$, e'

$$V(x) = E^e(R) - E^e(R_e) = \frac{1}{2} k x^2 \quad k = \frac{d^2 E^e}{dR^2}|_{R_e}$$

k e' la curvatura della PES al minimo, e rappresenta la costante di forza del legame. Otteniamo cosi' l'equazione di Schrödinger per l'oscillatore armonico. Quindi P_v sono le autofunzioni dell'oscillatore armonico, e le corrispondenti

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu + E^e(R_e)$$

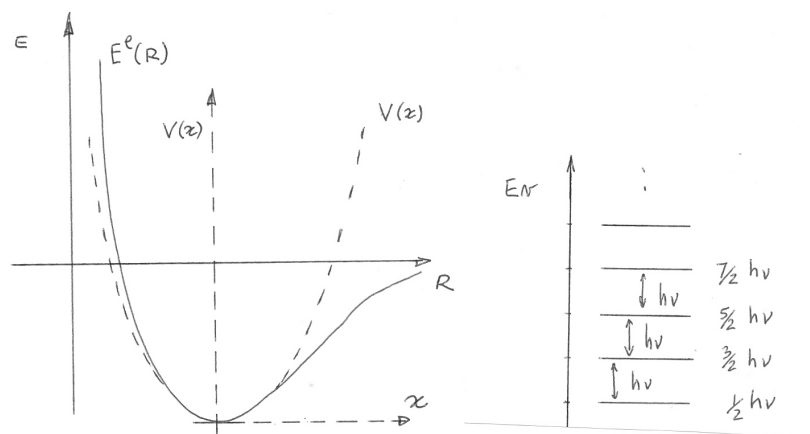


Figure 93: Potenziale armonico e transizioni vibrazionali

sono le energie dell'oscillatore armonico, relative ad $E^e(R_e)$ come zero di energia (abbiamo traslato l'origine del sistema di riferimento nel punto di minimo di $E^e(R)$, figura 93). E' evidente che l'approssimazione armonica sara' una buona approssimazione nelle vicinanze del minimo, e quindi per i livelli vibrazionali piu' bassi, e degrada via via che si sale verso il limite di dissociazione (nell'approssimazione armonica la molecola non potrebbe mai dissociare). Le deviazioni dai risultati dell'approssimazione armonica sono spesso detti "effetti di anarmonicita'".

La frequenza armonica e'

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

con i livelli equispaziati (figura 93).

Le regole di selezione per l'assorbimento di radiazione nell'approssimazione armonica dicono che

- Sono possibili transizioni solo se

$$\nu \rightarrow \nu \pm 1$$

e se

$$\left. \frac{d\mu}{dx} \right|_{R_e} \neq 0$$

cioe' se la variazione di momento di dipolo rispetto alla distanza interatomica (alla posizione di equilibrio) non e' nulla. Così' ad esempio in HCl si osserva la transizione vibrazionale in assorbimento, ma non in H_2 o Cl_2 . Di norma (ν sufficientemente grande) a temperatura ambiente solo il livello $\nu = 0$ e' significativamente popolato, e in assorbimento si osserva la sola transizione $0 \rightarrow 1$, a frequenza ν . La misura della frequenza vibrazionale, nota μ , fornisce immediatamente la costante di forza k del legame. Ancora, poiche' la forma della PES per le varie molecole nello stato fondamentale e' abbastanza simile, empiricamente vi e' una relazione abbastanza ben verificata tra costante di forza k e energia di dissociazione D_e (cioe' profondita' della buca): maggiore e' k , tanto piu' forte e' il legame e maggiore e' l'energia di dissociazione.

Riassumendo, l'energia totale di una molecola biatomica e:

$$E = E_{CM} + E_{ivJ}$$

$$E_{ivJ} = E_J + E_v + E_i$$

$$E_J = B_i J(J+1) \quad B_i = \frac{\hbar^2}{2I_i} \quad I_i = \mu R_{ei}^2$$

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu_i \quad \nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu}} \quad k_i = \frac{d^2 E_i^e}{dR^2} |_{R_{ei}}$$

$$E_i = E^e(R_{ei})$$

dove abbiamo messo in evidenza che R_e e k dipendono dal particolare stato elettronico i , e quindi anche B e ν (spesso si considera solo lo stato elettronico fondamentale, e si sottintende).

Vediamo alcuni numeri

	ν (cm^{-1})	B (cm^{-1})	R_e ($\text{\AA}$)	D_0 (eV)
H_2	4401.21	60.853	.74144	4.4781
D_2	3115.50	30.443	.74152	4.5563
HCl	2990.95	10.593	1.2746	4.4326
N_2	2358.57	1.9982	1.09768	9.759
CO	2169.81	1.9313	1.12832	11.09
$RbBr$	169.46	0.04753	2.9447	3.90
$RbKr$	13.		5.29	0.0091

Commenti

- H_2 ha la piu' alta ν tra tutte le molecole, a causa della massa molto piccola. Così in generale le frequenze di $H - X$, dove X e' un atomo pesante, sono generalmente alte ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) poiche' $\mu \simeq m_H$
- Effetto isotopico: se sostituiamo ad esempio H con D , la PES rimane identica, poiche' dipende solo dalle cariche dei nuclei, che determinano il potenziale, $R_e(H_2) = R_e(D_2)$. E' $m_D \simeq 2m_H$, $\mu_{D_2} \simeq 2\mu_{H_2}$ e si vede che e'

$$B_{D_2} \simeq \frac{1}{2}B_{H_2} \quad \nu_{D_2} \simeq \frac{1}{\sqrt{2}}\nu_{H_2}$$

Le piccole differenze osservate sono dovute principalmente agli effetti di anarmonicita', e alle altre approssimazioni introdotte, che come si vede sono piuttosto piccole. In ogni caso l'effetto della sostituzione isotopica e' ben rilevabile spettroscopicamente, e fornisce importanti informazioni.

- Osserviamo come la k , e quindi la ν (a parita' di massa) rifletta la forza del legame. μ e' quasi uguale in $RbBr$ e $RbKr$, ma ν varia di oltre un fattore 10.
- Si vede come generalmente B sia dell'ordine di $10^{-2} \nu$, e anche meno: questo significa che la spaziatura dei livelli rotazionali e' molto piu' piccola (circa 10^{-2} per quelli piu' bassi) dei corrispondenti livelli vibrazionali. Tuttavia, poiche' l'energia rotazionale aumenta in modo quadratico con J , livelli rotazionali alti possono avere energie comparabili.

Analogamente la spaziatura tra i livelli vibrazionali e' circa 10^{-1} o anche meno di quella tra i livelli elettronici:

$$\Delta E_i = E_{i+1}^e - E_i^e$$

e in particolare tra il livello elettronico fondamentale E_0^e e gli stati eccitati E_i^e . Per questo la struttura globale dei livelli energetici e' del tipo illustrato in figura 94.

- Alle energie piu' basse avremo transizioni rotazionali pure, nello stato elettronico e vibrazionale fondamentale. Le frequenze relative cadono nella regione delle microonde, per cui gli spettri rotazionali sono anche detti "spettri a microonde", e come si e' visto consistono in una serie di righe equispaziate di $2B$ (nell'approssimazione del rotatore rigido).

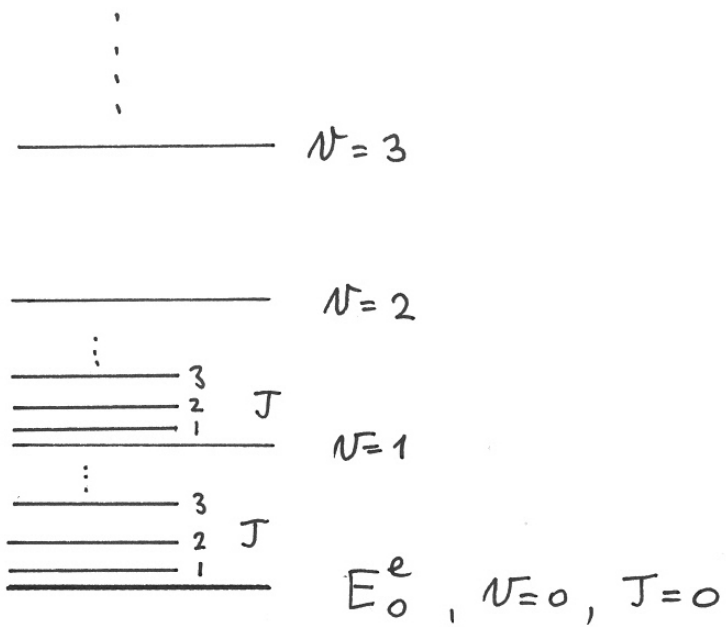
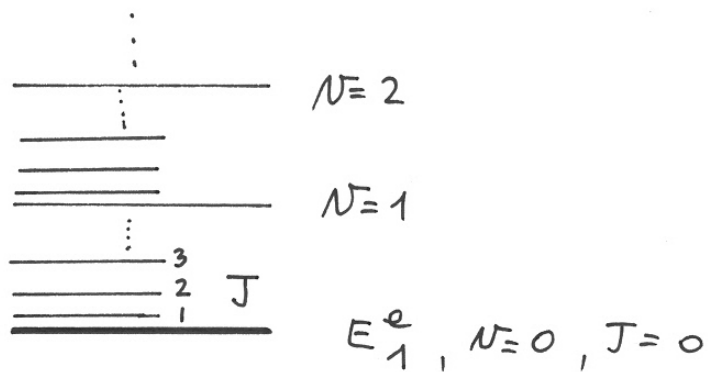


Figure 94: Livelli energetici molecolari

A energie piu' alte possiamo avere transizioni vibrazionali, in particolare la transizione $0 \rightarrow 1$. La regione spettrale e' quella dell'infrarosso (IR), per cui gli spettri vibrazionali vengono anche detti "spettri IR". Osserviamo che alla transizione $v = 0 \rightarrow v = 1$ possono accompagnarsi transizioni rotazionali, come indicato in figura 95. Questo perche' a temperatura ambiente, sono generalmente popolati diversi livelli rotazionali. Senza entrare nei dettagli, si osservera' quindi una "banda vibrazionale" che consiste di molte righe ravvicinate, corrispondenti alle diverse transizioni rotazionali, che a bassa risoluzione risultera' una struttura allargata, da cui il nome di "banda". Analogo discorso vale per le eccitazioni elettroniche, che saranno accompagnate da concomitanti transizioni vibrazionali e rotazionali, che danno un insieme di molte righe ravvicinate. Queste si risolvono solo in spettri ad alta risoluzione, su molecole in fase gassosa, a bassa pressione (le collisioni tra le molecole allargano le righe). A risoluzione piu' bassa, e quindi sempre negli spettri in soluzione, si osserveranno delle bande molto larghe, come in figura 95. (questo e' vero in particolare per le molecole poliatomiche, dove all'aumentare della complessita' molecolare aumenta parallelamente la densita' dei livelli).

Le transizioni elettroniche cadono nelle regioni spettrali del visibile (nel caso di stati elettronici eccitati particolarmente bassi in energia) o piu' spesso nell'ultravioletto (UV). Per questo gli spettri elettronici sono spesso chiamati anche spettri "UV-visibile".

13.4 Struttura elettronica molecolare

La soluzione del problema elettronico

$$H^e \psi_i^e = E_i^e \psi_i^e$$

$$H^e = T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} g(i, j) + V_{NN}$$

$$h(i) = -1/2\Delta_i - \sum_j \frac{Z_j}{R_{ij}}$$

e nell'approssimazione IPA, con un potenziale efficace V_{eff}

$$H^e \simeq \sum_i h_{eff}(i)$$

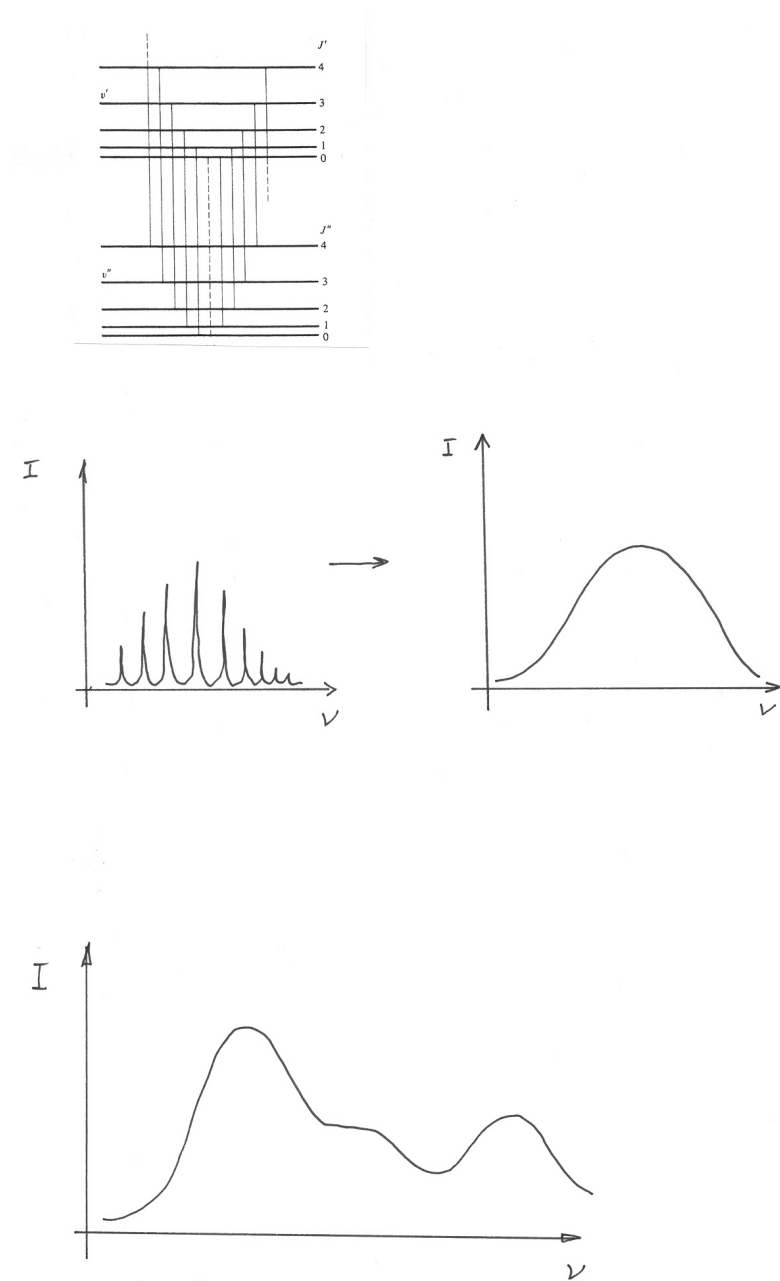


Figure 95: Transizioni e bande vibrorotazionali. Sotto: bande elettroniche

La differenza sostanziale con il caso atomico e' che adesso $h_{eff}(i)$ non ha piu' un potenziale a simmetria sferica, e la soluzione dell'equazione monoelettronica $h\phi_k = \epsilon_k\phi_k$ non e' piu' separabile, ed e' quindi piu' complicata da risolvere.

L'approccio canonico per la soluzione dell'equazione ad autovalori e' lo sviluppo in una base $\{\chi_\mu\}$: si ottengono gli elementi di matrice

$$h_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu, h\chi_\nu \rangle \quad S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu, \chi_\nu \rangle$$

(che nel caso specifico sono integrali) e si risolve il problema ad autovalori algebrico

$$hc_k = \epsilon_k Sc_k$$

dove e'

$$\phi_k = \sum_{\mu} \chi_{\mu} c_{\mu k}$$

Adoperando in pratica una base troncata, conosciamo le proprieta' variazionali delle soluzioni: al limite della base infinita le soluzioni convergono ordinatamente dall'alto verso quelle esatte. Naturalmente con una base troncata (finita) la qualita' della soluzione dipende in modo essenziale dalla scelta delle funzioni di base, che devono essere in grado di approssimare bene la soluzione cercata.

13.4.1 Approccio LCAO

Poiche' nelle vicinanze di ciascun nucleo domina il potenziale coulombiano di quel nucleo (questo potenziale va all'infinito, mentre gli altri sono praticamente costanti, vedi figura 96) e' evidente che la soluzione di $h\phi = \epsilon\phi$, nell'intorno del nucleo A assomiglierà a quella dell'hamiltoniano h_A dell'atomo A libero.

$$\text{per } r_A \rightarrow 0 \quad h \simeq h_A \quad \phi \simeq \chi_A$$

dove

$$h_A\chi_A = \epsilon_A\chi_A$$

O meglio, sara'

$$\phi \simeq \sum_i c_{Ai} \chi_{Ai}$$

dove χ_{Ai} sono le autofunzioni di h_A , cioe' le soluzioni dell'atomo isolato: quelle che chiamiamo orbitali atomici (AO). Cosi' ad esempio per un carbonio avremo $C1s, C2s, C2p, \dots$

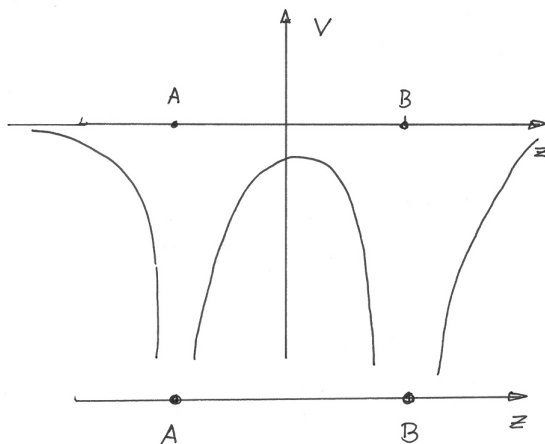


Figure 96: potenziale lungo l'asse internucleare in una molecola biatomica

Allora, se la molecola contiene i nuclei $A, B, C, \dots$ una base adatta sarà la riunione di AO centrati sui vari nuclei, cioè

$$\{\chi_\mu\} = \{\chi_{Ak}\} \cup \{\chi_{Bk}\} \cup \{\chi_{Ck}\} \cup \dots$$

Ad esempio per H_2O

$$\{\chi_\mu\} = \{O1s, O2s, O2p_x, O2p_y, O2p_z, H_11s, H_21s\}$$

Potremo anche scrivere

$$\phi = \sum_{\mu} \chi_{\mu} c_{\mu} = \sum_A \sum_k \chi_{Ak} c_{Ak}$$

Del resto osserviamo che

- la base LCAO descrive esattamente la soluzione nel limite degli atomi separati a grandi distanze.
- Di fatto la formazione della molecola comporta una distorsione piuttosto modesta della densità elettronica rispetto alla somma delle densità atomiche. Questo si vede bene ad es. in fig 97 che illustra la densità elettronica dell'antracene. Si distinguono bene gli atomi di carbonio, un po' meno gli idrogeni a causa della loro densità elettronica molto bassa, che è non ben definita nell'esperimento.

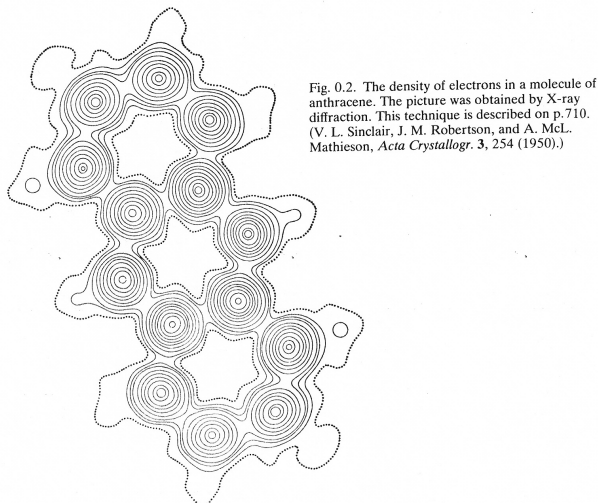


Figure 97: densita' elettronica dell'antracene

Nota. Questo discorso non va inteso in senso letterale. Ricordiamo che $\{\chi_\mu\}$ e' semplicemente una base con cui sviluppiamo la soluzione ϕ_k . Mentre e' vero che gli AO occupati, e in genere quelli di valenza (cioe' dello stesso numero quantico principale di quelli occupati, anche se vuoti: cosi' per Li o Be, anche gli orbitali 2p sono di valenza) sono essenziali per avere una buona approssimazione, da soli non sono sufficienti per una soluzione numericamente accurata. Questo perche' da soli non riescono a descrivere accuratamente la deformazione della densita' elettronica dovuta alla presenza degli atomi vicini attorno a ciascun atomo (formazione di legami, polarizzazione, eccetera). Per questo occorre aggiungere ulteriori funzioni di base. A questo scopo, tuttavia, i veri orbitali atomici che descrivono stati eccitati dell'atomo sono del tutto inefficaci, perche', aumentando il numero quantico principale, diventano molto diffusi, mentre le funzioni richieste debbono restare localizzate nella stessa regione spaziale di quelle di valenza. L'esperienza ha mostrato come costruire funzioni addizionali adatte, sempre centrate sui vari nuclei, che per questo vengono comunque chiamate AO, anche se non sono piu' in relazione con i veri orbitali atomici, cioe' soluzioni dell'equazione $h_A \chi_{Ai} = \epsilon_{Ai} \chi_{Ai}$ per i singoli atomi. Con queste funzioni addizionali la convergenza e' abbastanza rapida. In ogni caso la base formata dai soli AO di valenza, detta spesso "base minima" o LCAO puro, fornisce di solito risultati

qualitativamente corretti, anche se non quantitativamente accurati.

13.4.2 Il problema secolare 2×2

Rivediamo l'equazione ad autovalori nella base $\{\chi_\mu\}_{\mu=1,\dots,m}$

$$hc_k = \epsilon_k Sc_k$$

che e' un problema ad autovalori algebrico generalizzato (per la presenza della matrice S , a causa della non ortogonalita' della base).

In generale, date le matrici h ed S , sara' necessaria una soluzione numerica del problema. Per questo esistono algoritmi ben consolidati, per cui si puo' considerare la soluzione standard fino a dimensioni $m \simeq 10^4$.

Sappiamo che si ottengono m autovettori c_k , ortonormali

$$\langle c_k, c_l \rangle = c_k^+ Sc_l = \delta_{kl}$$

tanti quanti le funzioni di base, con $\epsilon_k \geq \epsilon_k^\infty$, ϵ_k^∞ soluzioni esatte dell'equazione di partenza, a cui si converge nel limite di una base completa.

Vediamo la soluzione analitica nel caso 2×2 degenerare, cioe $h_{11} = h_{22}$. Gli autovalori sono le soluzioni che annullano il determinante $|h - \epsilon S| = 0$

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \epsilon S_{11} & h_{12} - \epsilon S_{12} \\ h_{21} - \epsilon S_{21} & h_{22} - \epsilon S_{22} \end{vmatrix}$$

Assumendo χ_μ normalizzate e' $S_{11} = S_{22} = 1$. Inoltre $S_{12} = S_{21} \equiv S$; $h_{12} = h_{21} \equiv V$ e $h_{11} = h_{22} \equiv E_A$ Riscrivendo quindi

$$\begin{vmatrix} E_A - \epsilon & V - \epsilon S \\ V - \epsilon S & E_A - \epsilon \end{vmatrix} = 0 = (E_A - \epsilon)^2 - (V - \epsilon S)^2$$

si ottiene

$$(E_A - \epsilon)^2 = (V - \epsilon S)^2 \Rightarrow E_A - \epsilon = \pm(V - \epsilon S)$$

Se scegliamo il segno $(-)$ otteniamo

$$(-) \quad E_A - \epsilon = \epsilon S - V \quad E_A + V = \epsilon(1 + S) \quad \epsilon_1 = \frac{E_A + V}{1 + S}$$

Analogamente

$$(+) \quad E_A - \epsilon = V - \epsilon S \quad E_A - V = \epsilon(1 - S) \quad \epsilon_2 = \frac{E_A - V}{1 - S}$$

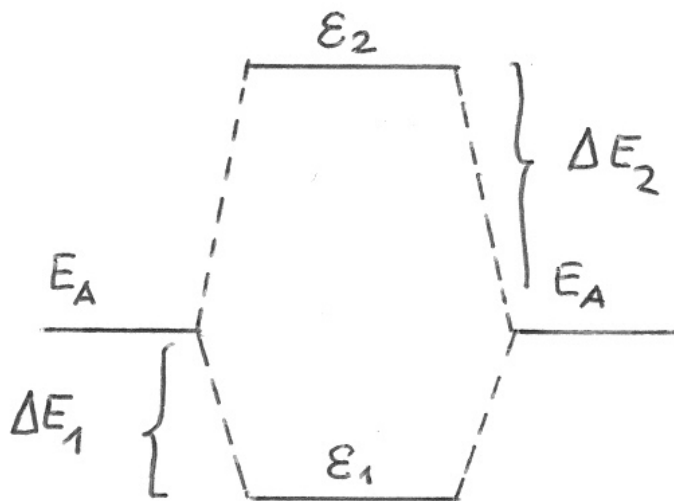


Figure 98: Interazione tra due AO e formazione di MO legante e antilegante

I relativi autovettori sono

$$(-) \quad (E_A - \epsilon)c_1 + (V - \epsilon S)c_2 = 0$$

ma $E_A - \epsilon = -(V - \epsilon S)$ da cui

$$c_1 - c_2 = 0 \quad c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

e analogamente per (+)

$$c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

Possiamo schematizzare la situazione come in figura 98

Osserviamo che si ottengono un autovalore ϵ_1 , più basso dell'energia E_A dell'atomo isolato di una quantità ΔE_1 , e uno più alto della quantità ΔE_2 . (V è assunto negativo e S positivo, vedremo che corrisponde alla situazione fisica, altrimenti il discorso si capovolge). In generale è anche $\Delta E_1 < \Delta E_2$, poiché la differenza $E_A \pm V$ è divisa per $(1+S) > 1$ per ϵ_1 , e per $(1-S) < 1$ per ϵ_2 .

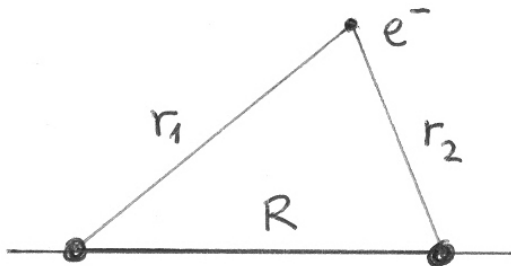


Figure 99: Molecola H_2^+

13.4.3 La molecola H_2^+

Questa e' la molecola piu' semplice, con due nuclei e un solo elettrone. Osserviamo che e' una molecola stabile, che esiste ed e' ben caratterizzata spettroscopicamente, anche se non si puo' avere un pallone pieno di H_2^+ , perche' e' carica e molto reattiva.

L'hamiltoniano elettronico e'

$$H^e = T_e + V_{eN} + V_{NN} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R}$$

(figura 99). A R fisso l'ultimo termine e' una costante, che viene aggiunta all'energia elettronica calcolata con l'hamiltoniano elettronico puro

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \quad H^e = H + V_{NN}$$

Le quantita' piu' importanti sono la distanza di equilibrio R_e e la profondita' della buca D_e , che caratterizzano la curva di energia potenziale $E^e(R)$ (figura 91). Per H_2^+ e' $R_e \simeq 2.00 \text{ a.u.}$ nello stato fondamentale (questo e' un caso, non e' un numero intero!).

Per H_2^+ e' possibile una soluzione numerica estremamente accurata, che permette un confronto preciso con i risultati di altri metodi approssimati di

impiego piu' generale. Riportiamo alcuni risultati per D_e dello stato fondamentale in tabella.

	R_e (au)	D_e (au)	
Esatto	2.00	0.102 634 214 494 946 461 508 968 91 ...	
$1s_1 + 1s_2$	2.493	0.064 831	$\alpha = 1$, LCAO puro
$1s(\alpha)$	2.00	0.086 505	$\alpha_{opt} = 1.228$
$1s(\alpha_s) + a2p(\alpha_p)$	2.00	0.099 80	$\alpha_s = 1.247, \alpha_p = 2.868, a = 0.145$

Le curve per lo stato fondamentale e il primo stato eccitato sono riportate in figura 100, a tratto pieno. La soluzione LCAO puro, cioe' con due orbitali $1s$ dell'atomo di idrogeno, fornisce la curva tratteggiata. Come si vede, descrive in modo qualitativamente corretto la formazione del legame e la forma della buca di potenziale, ma la distanza di equilibrio e' troppo lunga $\simeq 2.5$ au contro 2.0, e la D_e e' solo circa il 60 % di quella esatta.

Per tener conto della deformazione degli orbitali nella molecola, si puo' adoperare un parametro variabile nella funzione $1s$, scrivendo

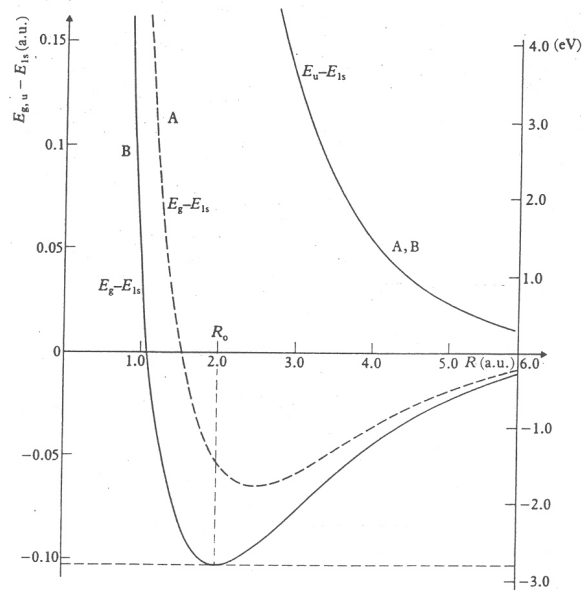
$$1s(\alpha) = e^{-\alpha r}$$

(per $H1s$ $\alpha = 1$) e ottimizzando il valore di α in modo da rendere minima l'energia (per il teorema variazionale, piu' bassa e' l'energia, migliore e' la soluzione). Se si fa questo, si ottiene un importante miglioramento. R_e adesso e' in accordo con il valore esatto, e D_e e' circa l'85 % del valore esatto. Per migliorare significativamente il risultato e' importante aggiungere una funzione con momento angolare piu' alto, cioe' una funzione $2p$, che permette la deformazione angolare della densita' elettronica e il suo accumulo nella regione di legame. Avremo cosi' una funzione a tre parametri:

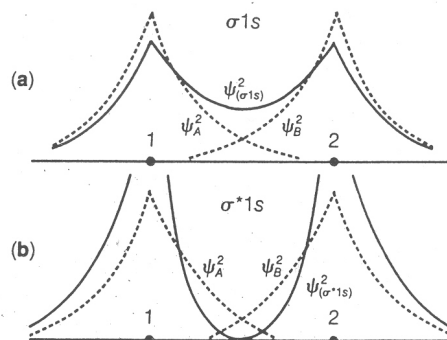
$$\phi = c_1 1s(\alpha_s) + c_2 2p(\alpha_p) = N(1s(\alpha_s) + a 2p(\alpha_p))$$

Risolvendo il problema ad autovalori 2×2 si ottengono gli autovalori ϵ_i in funzione di α_s e α_p , che vengono quindi ottimizzati. Così facendo non solo R_e ma anche D_e e' ormai accurata: 0.0998 contro 0.1026.

Osserviamo: il peso di $2p$ ($a = 0.145$) e' piccolo in confronto a $2s$ ma il suo contributo all'energia e' importante. L'esponente α $2p$ ottimale, $\alpha_p = 2.868$, e' molto piu' grande di quello dell'orbitale atomico $H2p$, che ha $\alpha = Z/n = 1/2$. Questo permette a tale funzione di essere localizzata nella stessa regione di $1s$, mentre $H2p$ sarebbe circa 4-5 volte piu' esteso.



The lowest electronic potential energy curves of H_2^+ . The dashed lines labelled A, show $(E_g(R) - E_{1s})$ and $(E_u(R) - E_{1s})$ calculated using the simple LCAO wave functions of [9.47], while the solid curves labelled B show the exact values of the same quantities calculated from equations [9.61] to [9.64].



FIGURE

The probability density, ψ^2 , for the (a) bonding or σ , and (b) antibonding or σ^* molecular orbitals of H_2^+ , along the molecular axis. The points 1 and 2 represent the positions of the nuclei. The probabilities for the atomic densities of 1s orbitals centered on 1 and 2 are drawn to half scale, to permit comparison of the molecular density with the sum of the atomic densities $\frac{1}{2}(\psi_1^2 + \psi_2^2)$. (Redrawn from Coulson, 1961.)

Osserviamo ancora che i valori degli esponenti α_s , α_p ottimali, sono diversi per ogni valore della distanza internucleare R . Per questo la loro ottimizzazione e' fastidiosa in pratica e si puo' evitare aggiungendo qualche funzione in piu' con esponenti fissi. Ad esempio

$$1s(\alpha) \rightarrow c_1 1s(\alpha_1) + c_2 1s(\alpha_2)$$

con α_1 e α_2 opportunamente scelti una volta per tutte e c_1 c_2 determinati dalla soluzione del problema da autovalori. Ad ogni modo, come si vede, la convergenza e' piuttosto rapida anche con un numero limitato di funzioni di base.

Come si osserva in figura 100, dai due orbitali atomici $1s_A$ e $1s_B$ si ottengono due combinazioni lineari

$$\phi_1 = N_1(1s_A + 1s_B) \quad \text{e} \quad \phi_2 = N_2(1s_A - 1s_B)$$

Il primo corrisponde alla curva di potenziale $\epsilon_1(R)$, piu' bassa, cioe' alla formazione di un legame chimico. Il secondo a $\epsilon_2(R)$, piu' alta, e che non presenta un minimo, ma decresce in modo monotono al crescere di R , e rappresenta quindi uno stato dissociativo. Per questo la prima soluzione, che corrisponde a una sovrapposizione positiva dei due AO, e' detta orbitale legante, la seconda, con sovrapposizione negativa, e' detta orbitale antilegante, e si indicano anche con ϕ e ϕ^* . In figura 100 e' disegnato il valore di $|\phi|^2$ e $|\phi^*|^2$, confrontato con la somma degli AO separati $|1s_A|^2 + |1s_B|^2$. E'

$$|\phi|^2 = 1s_A^2 + 1s_B^2 + 2 1s_A 1s_B$$

che porta a un aumento di densita' di carica nella regione tra i nuclei: $|\phi|^2 > 1s_A^2 + 1s_B^2$ in questa regione (vedi anche in figura 81). L'attrazione elettrostatica di questa densita' da parte di entrambi i nuclei provoca una diminuzione di energia e la formazione del legame. Viceversa, $|\phi^*|^2 < 1s_A^2 + 1s_B^2$. In questo caso si ha impoverimento di densita' elettronica tra i nuclei (anzi $\phi^*(R/2) = 0$) e quindi una situazione repulsiva.

Questi aspetti sono esaminati piu' quantitativamente nella figura 101 (e tabella). Il riquadro B presenta la sezione di ϕ , lungo l'asse di legame ($\phi(0, 0, z)$). La curva continua e' il valore esatto, la curva $- . - .$ e' la funzione LCAO puro (che si vede resta parecchio piu' bassa rispetto a quella esatta); la curva $-..-..$ e' $1s(\alpha)$ con α ottimizzato (funzione di Finkelstein); la curva $-----$ e' $1s(\alpha_s) + a2p(\alpha_p)$ (funzione di Dickenson). Si vede come le

approssimazioni convergano verso il risultato esatto, anche se lo scostamento dalla funzione esatta e' ancora visibile anche per la funzione di Dickenson. Il riquadro A mostra il valore di $\phi(x, 0, R/2)$, cioe' sul piano perpendicolare alla molecola passante per il punto di mezzo, con analoghe considerazioni.

Nella tabella sono confrontati i valori numerici della funzione esatta e della funzione LCAO puro, lungo l'asse di legame (come in figura B) a diverse distanze dal centro (0 centro della molecola, 1 posizione dei nuclei, ecc.). Sopra per l'orbitale legante ϕ (indicato come $1s\sigma_g$) e sotto per l'antilegante ϕ^* ($2p\sigma_u$). La colonna a sinistra si riferisce alla distanza di equilibrio, $R = 2 au$; quella di destra a distanza $R = 4 au$. Come si vede le differenze numeriche sono considerevoli.

Osserviamo da ultimo un problema tipico. In generale non siamo tanto interessati alle energie assolute, quanto alla differenze di energia, che corrispondono alla quantita' misurate. In particolare, $D_e = E^e(\infty) - E^e(R_e)$. Di fatto sono gli autovalori E_i della sola parte elettronica, $H\phi_i = E_i\phi_i$, $H^e = H + V_{NN}$, che calcoliamo, ed e' $E^e(R) = E(R) + V_{NN}(R)$. Allora per $R = \infty$ e' $E(\infty) = -0.5$ ($E_{H1s} + E_{H+}$, energia di un atomo di idrogeno nello stato $1s$ piu' l'energia elettronica di un protone, che e' zero). All'equilibrio, $R_e = 2.0$ e $V_{NN} = 0.5$, da cui

$$D_e = -0.5 - E(R_e) - 0.5 = -1.0 - E(R_e)$$

quindi $E(R_e) = -1.102 \dots$

La conclusione e' che D_e e' appena il 10 % di E elettronica totale. Questo e' un caso favorevole perche' H_2 ha un solo elettrone, ma in generale la frazione e' molto piu' piccola. Cosi' ad esempio la barriera di rotazione nell'etano

$$\Delta E = E_{eclissato} - E_{sfalsato}$$

e' di circa 12 KJoule/mole $\simeq 5 \cdot 10^{-3} au$. Viene calcolata come differenza tra le $E^e(x)$ calcolate per le due conformazioni. $E^e \sim 80 au$ in C_2H_6 , per cui

$$\frac{\Delta E}{E} \sim 6 \cdot 10^{-5}$$

cioe' una frazione molto piccola dell'energia totale. Questo implica che per ottenere risultati accurati per piccole differenze di energia la soluzione numerica dell'equazione deve essere molto accurata.

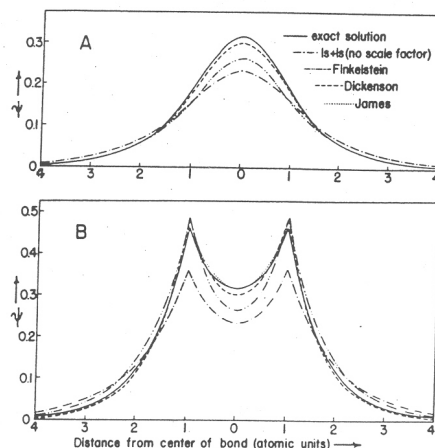


FIG. 12-1. Comparison of the exact wave function of the ground state of the H_2^+ molecule-ion with various approximate wave functions. All of the wave functions have been normalized. The wave function of James is indistinguishable from the exact solution on the scale of this drawing at nearly all points.
A. Values of the wave functions along a line normal to the H-H bond and passing through the midpoint of the bond.
B. Values of the wave functions along a line passing through the two protons. The protons are located at the two peaks.

TABLE 4. COMPARISON OF EXACT AND L.C.A.O. WAVE FUNCTIONS OF $1s\sigma_g$ AND $2p\sigma_u$ STATES OF THE HYDROGEN MOLECULAR ION

distance from centre along inter-nuclear axis (in atomic units)	wave function		wave function	
	exact	L.C.A.O.	exact	L.C.A.O.
0	0.315	0.233	0.127	0.099
1	0.458	0.360	0.175	0.153
2	0.120	0.132	0.378	0.373
3	0.030	0.049	0.123	0.137
4	0.007	0.018	0.039	0.050
0	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.453	0.536	0.146	0.141
2	0.199	0.197	0.436	0.435
3	0.078	0.073	0.158	0.160
4	0.029	0.027	0.055	0.059

In treating complex molecules frequent use is made of the L.C.A.O. approximation, so it is instructive to examine how accurate this is in the case of H_2^+ . Table 4 shows a comparison with the two centre wave functions of the $1s\sigma_g$ and $2p\sigma_u$ states which, on the L.C.A.O. approximation, are represented by

$$[e^{-r_1} + e^{-r_2}] / [2\pi(1+S)]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

and

$$[e^{-r_1} - e^{-r_2}] / [2\pi(1-S)]^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

respectively, r_1 and r_2 being the distances of the electron from the two nuclei and S being the function

$$(1 + R + \frac{1}{3}R^2) e^{-R}. \quad (22)$$

13.4.4 Molecole polielettroniche

In generale e'

$$H^e = \sum_i h_i + \sum_{i<j} g(i, j) + V_{NN}$$

Come nel caso atomico il problema a molte particelle non e' separabile. Se al solito approssimiamo

$$\sum_{i<j} g(i, j) \simeq \sum_i V_{eff}(i) \quad \text{e'} \quad H^e \simeq H^0$$

$$H^0 = \sum_i h_{eff}(i) \quad h_{eff}(i) = h(i) + V_{eff}(i)$$

e le soluzioni del problema monoelettronico

$$h_{eff}\phi_k = \varepsilon_k \phi_k$$

risolvono completamente il problema

$$H_0\Phi_I = E_I^0\Phi_I$$

$$\Phi_I = |\phi_{i_1} \cdots \phi_{i_n}\rangle \quad E_I^0 = \varepsilon_{i_1} + \cdots + \varepsilon_{i_n}$$

I ϕ_i sono detti orbitali molecolari e le ε_i energie orbitaliche. Lo stato fondamentale della molecola si costruisce con l'aufbau, popolando i livelli a partire dal piu' basso, questo determina la sua configurazione elettronica. Non entreremo nel dettaglio di come si possa approssimare esplicitamente V_{eff} , valgono le stesse considerazioni che nel caso atomico. Possiamo pero' descrivere qualitativamente gli orbitali molecolari, basandoci su poche semplici regole.

Introdotta una base $\{\chi_\mu\}$ (LCAO), occorre calcolare gli elementi di matrice dell'hamiltoniano monoelettronico h_{eff} che chiameremo per brevità h , e della matrice di sovrapposizione, e risolvere il problema ad autovalori matriciale, ottenendo gli autovalori ε_k e i gli autovettori che forniscono gli orbitali molecolari (MO) ϕ_k , come combinazioni lineari della base, come già visto per il caso di H_2^+ .

1. Gli elementi diagonali della matrice hamiltoniana

$$h_{\mu\mu} = \langle \chi_\mu, h\chi_\mu \rangle = \langle \chi_{Ak}, h\chi_{Ak} \rangle \simeq \langle \chi_{Ak}, h_A\chi_{Ak} \rangle = E_{Ak} \equiv E_{\mu\mu}$$

raccomandano essenzialmente l'energia di un elettrone nell'orbitale χ_{Ak} sull'atomo A isolato. Così, ad esempio, per $C2p$ e' $h_{\mu\mu} \simeq E_{C2p}$. Quindi in prima approssimazione $h_{\mu\mu}$ possono considerarsi delle costanti caratteristiche dell'atomo e dell'orbitale χ_{μ} considerato. Analogamente avremo

$$\langle \chi_{Ak}, h\chi_{Al} \rangle = 0 \quad \text{per } k \neq l$$

(AO sullo stesso atomo sono ortogonali).

2. Gli elementi relativi a due funzioni su atomi diversi si possono approssimare come:

$$h_{\mu\nu} = \langle \chi_{Ak}, h\chi_{Bl} \rangle \simeq \frac{E_{Ak} + E_{Bl}}{2} S_{Ak,Bl} = \frac{E_{\mu} + E_{\nu}}{2} S_{\mu\nu}$$

Di nuovo

$$\langle \chi_{Ak}, h\chi_{Bl} \rangle \simeq \langle \chi_{Ak}, h_B\chi_{Bl} \rangle = E_B \langle \chi_{Ak}, \chi_{Bl} \rangle = E_B S_{Ak,Bl}$$

ma anche e' uguale a $\langle h\chi_{Ak}, \chi_{Bl} \rangle = E_A S_{Ak,Bl}$ e prendiamo la media di questi valori.

Gli elementi $h_{\mu\nu}$ esprimono l'interazione tra i due orbitali χ_{μ} su A e χ_{ν} su B . Vediamo che sono approssimativamente proporzionali alla sovrapposizione $S_{\mu\nu}$. Inoltre, poiche' $E_A, E_B < 0$, e' $h_{\mu\nu} < 0$ (stabilizzazione, interazione legante) se $S > 0$, e viceversa (destabilizzazione, interazione antilegante) se $S < 0$. Questa dipendenza da S e' fondamentale, esprime la condizione piu' importante per la formazione di un legame.

Le energie E_A si possono ottenere dai dati sperimentali sugli atomi (ad esempio potenziali di ionizzazione) o da calcoli atomici, e le $S_{\mu\nu}$ si possono calcolare adoperando espressioni analitiche per gli AO. Il modello cosi' ottenuto e' detto EHT (Extended Hückel Theory, o Hückel esteso) e puo essere adoperato per effettuare i calcoli. A scopo qualitativo e' sufficiente stimare i valori di E_A su scala relativa: ad esempio E_{2p} e' proporzionale all'elettronegativita' dell'atomo, E_{2s} e' considerevolmente piu' bassa, circa il doppio di E_{2p} , e E_{1s} e' molto piu' bassa. In generale tutti gli orbitali piu' interni sotto il livello di valenza, sono molto piu' bassi in energia, sono detti orbitali core, e come vedremo, restano essenzialmente atomici, non partecipano alla formazione dei legami.

Anche la sovrapposizione puo' essere stimata qualitativamente. La sovrapposizione e' grande tra orbitali della stessa estensione spaziale, mentre e' piccola se le estensioni spaziali sono molto differenti. E' maggiore per orbitali

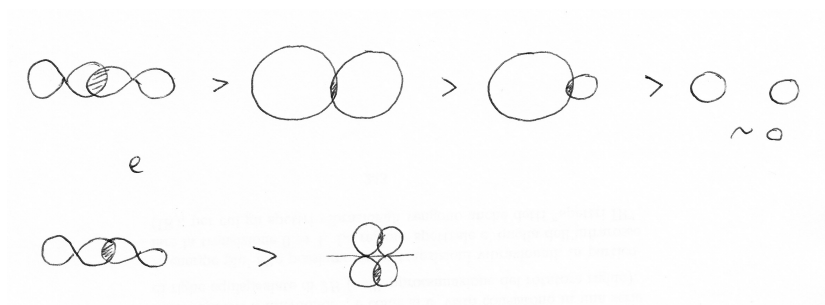


Figure 102: Dipendenza della sovrapposizione S dalla natura degli orbitali

orientati lungo il legame, ad esempio orbitali $2p$ rispetto a orbitali $2s$, ed e' maggiore lungo l'asse di legame (sovrapposizione σ) che in direzione perpendicolare (π). Infine S cala esponenzialmente al crescere della distanza (perche' gli orbitali decrescono esponenzialmente $\sim e^{-\alpha r}$). La situazione e' illustrata in figura 102.

Riesaminiamo ora le proprieta' delle soluzioni nel caso 2×2

$$\begin{vmatrix} E_A - \epsilon & V - \epsilon S \\ V - \epsilon S & E_B - \epsilon \end{vmatrix} = 0 = (E_A - \epsilon)(E_B - \epsilon) - (V - \epsilon S)^2$$

che fornisce il diagramma in figura 103 ($E_A < E_B$).

Come si e' gia' visto nel caso degenerare, si ottiene $\epsilon_1 < E_A$, $\epsilon_2 > E_B$, con $\Delta E_1 < \Delta E_2$, quindi la destabilizzazione (antilegante) di E_B e' sempre maggiore della stabilizzazione (legante) di E_A .

Ancora, sono tanto maggiori quanto

- $|E_B - E_A|$ e' piu' piccolo, cioe' l'abbassamento e innalzamento di energia e' massimo nel caso degenerare, e diventa trascurabile quando le energie dei due livelli sono molto distanti (figura xx I)
- quanto maggiore e' S , sovrapposizione tra i due orbitali coinvolti (questo anche attraverso la proporzionalita' di $h_{12} = V$ a S). Quindi grande sovrapposizione implica legame forte, bassa sovrapposizione legame debole (II)

Nel caso di tre o piu' livelli coinvolti, ($E_A \leq E_B \leq E_C$), la situazione e' difficile da analizzare e richiede un calcolo specifico. Ad ogni modo si otterranno tre MO, con $\epsilon_1 < E_A$, $\epsilon_3 < E_C$ ed ϵ_2 attorno a meta'. Un modo

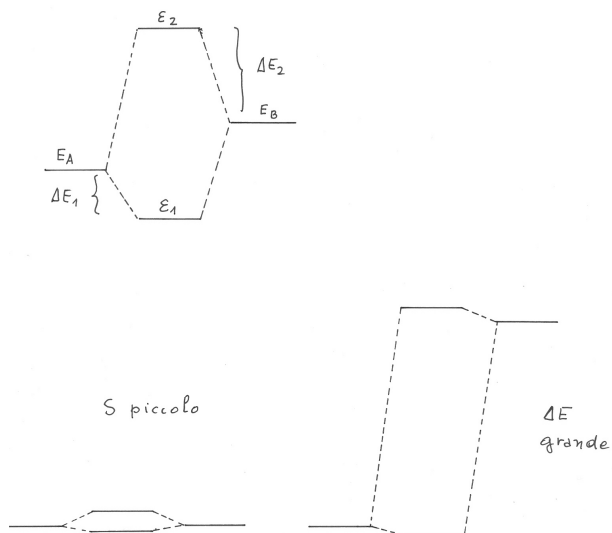


Figure 103: Autovalori nel caso 2×2 . Dipendenza da $E_B - E_A$ e S

utile di ragionare e' considerare prima i due livelli piu' vicini (o piu' interag-
neti) e poi accoppiare il terzo con il risultato intermedio (ε_1 o ε_2) piu' vicino,
trascurando l'interazione con quello piu' lontano.

A Costanti fondamentali

I valori per le costanti di uso piu' comune sono riportati nella tabella allegata. Come le seguenti e' presa dal sito del National Institute of Standards and Technology (NIST,). Si consiglia di consultare il sito molto ricco di dati, anche per i valori sempre aggiornati.

B Unita' atomiche

Nelle equazioni della MQ compaiono spesso le costanti fondamentali

$\hbar$	costante di Planck ridotta
m_e	massa dell'elettrone
e	carica dell'elettrone (in valore assoluto, cioe' $e > 0$, la carica dell'elettrone e' $-e$)

queste ultime 2 in particolare in fisica atomica e molecolare, o in chimica quantistica. E' comodo per questo adoperare un sistema di unita' di misura in cui queste costanti abbiano valore 1, cosi' scompaiono dalle espressioni. Vogliamo anche scrivere la legge di Coulomb nella forma piu' semplice

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

cioe' ponendo $1/4\pi\epsilon_0$ del sistema SI uguale a 1. Il sistema di unita' che ne deriva e' detto **unita' atomiche (a.u.)**. Facciamo vedere che e' perfettamente coerente, e ricaviamo i fattori di trasformazione col sistema SI (MKSQ). Abbiamo gia' le unita' fondamentali di massa (m_e) e di carica elettrica e , ricaviamo quelle di lunghezza e tempo, e da queste tutte le altre. Il punto di partenza e' quindi

$$\hbar = 1 \quad m_e = 1 \quad e = 1 \quad F = q_1 q_2 / r^2$$

Da $E = h\nu$ e Energia = Forza $\times$ spostamento segue $[E] = [FL] = [MLT^{-2}L] = [ML^2T^{-2}]$, ($[]$ = dimensione), da cui

$$[h] = [\hbar] = [FLT] = [ML^2T^{-1}]$$

e da Coulomb:

$$[e^2] = [FL^2]$$

Di qui otteniamo

$$[\hbar/e^2] = [T/L] \quad \text{e} \quad [\hbar/m] = [L^2/T]$$

da cui $[\hbar/e^2 \times \hbar/m] = [L]$ che definisce l'unita' atomica di lunghezza

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

detta anche Bohr. Da qui anche $[T] = [\hbar/e^2 \times \hbar^2/me^2]$ che definisce l'unita' atomica di tempo

$$\tau_0 = \frac{\hbar^3}{me^4}$$

e per l'energia $[E] = [\hbar/\tau_0] = [me^4/\hbar^2]$, che definisce l'unita' atomica di energia

$$E_0 = \frac{me^4}{\hbar^2}$$

detta anche Hartree, abbreviata 1 H. Un'altra forma utile e'

$$[E] = [e^2/L], \quad E_0 = e^2/a_0$$

Osserviamo ancora $[e^2/\hbar] = [L/T] = [v]$, dimensione di una velocita', da cui

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq 1/137$$

e' un numero puro, adimensionale, detto *costante di struttura fine*. Quindi, in unita' atomiche, $c = 1/\alpha \simeq 137$, e $\alpha c = e^2/\hbar$ e' l'unita' atomica di velocita',

$$v_0 = e^2/\hbar = \alpha c \simeq \frac{1}{137}c$$

Possiamo anche esprimere attraverso α le unita' a_0 e E_0

$$a_0 = \frac{\hbar}{\alpha mc} \quad E_0 = \alpha^2 mc^2$$

Abbiamo quindi

m	=	unita' di massa	$9.11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}$
e	=	unita' di carica	$1.60 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$
a_0	=	unita' di lunghezza	$0.53 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.53 \text{ \AA} = 53 \text{ pm (picometri)}$
τ_0	=	unita' di tempo	$2.4 \cdot 10^{-17} \text{ s} = 24 \text{ as (attosecondi)}$
E_0	=	unita' di energia	$4.36 \cdot 10^{-18} \text{ J} \simeq 2.6 \cdot 10^6 \text{ J/mole}$
v_0	=	unita' di velocita'	$2.2 \cdot 10^6 \text{ m/s}$

L'unita' di energia e' il doppio dell'energia dell'elettrone nella prima orbita di Bohr dell'atomo di idrogeno, l'unita' di velocita' e' la velocita' corrispondente, e il tempo che l'elettrone impiega a percorrere la prima orbita e' 2π l'unita' di tempo. Osserviamo che in letteratura (specie quella atomica piu' vecchia) e' usata anche l'unita' di energia Rydberg, che e' la meta' di un'unita' atomica

$$1Ry = me^4/2\hbar^2 = 1/2 H$$

che e' l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. Attenzione, 1 Ry e' uguale alla costante di Rydberg volte h .

La tabella allegata riporta i valori delle unita' atomiche, e delle unita' naturali ($\hbar = 1$, $c = 1$, usate in MQ relativistica)

C Fattori di conversione per l'Energia

E' tradizionale adoperare unita' di energia diverse in campi diversi, ed e' necessario frequentemente convertire dall'una all'altra.

- In SI e' $E = [ML^2T^{-2}]$, 1 Joule = 1 Kg $1m^2 1s^{-2}$ = 1 Newton 1 metro
- Da $E = h\nu$ abbiamo la possibilita' di esprimere energie in frequenze ν e da $\lambda\nu = c$, $\lambda = c/\nu$ possiamo adoperare anche la lunghezza d'onda λ (ma la relazione e' inversamente proporzionale), oppure il numero d'onda $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$. ν si misura in Hz, 1 Hz = $1s^{-1}$ (oscillazioni al secondo), λ in m e suoi (sotto)multipli, $\bar{\nu}$ (lunghezza inversa), tradizionalmente in cm^{-1} , (o in SI in m^{-1} , 1 cm^{-1} = 100 m^{-1}).
- Da $E = kT$, dove k e' la costante di Boltzmann, possiamo esprimere E anche in T (temperatura assoluta, in gradi Kelvin, K)
- Da $E = mc^2$ possiamo esprimere E in termini di massa m (Kg in SI, unita' di massa atomica, uma = 1/12 massa ^{12}C , m_e , ...), o viceversa la massa in unita' di energia.
- Da ultimo, $E = q \cdot V$ (carica elettrica q per differenza di potenziale V). Se prendiamo $q = e$, carica dell'elettrone, e $V = 1$ volt, abbiamo l'unita' di misura eV (elettronvolt) che e' molto adoperata.

I fattori di conversione accurati si trovano nella tabella allegata (sempre dal NIST)

Ancora: possiamo convertire i valori microscopici (per un atomo, una molecola, ecc.) a valori macroscopici (per una mole) moltiplicando per il Numero di Avogadro, N_A . Avremo così l'unità molto adoperata $J/mole$, Joule per mole.

$1 J/mole = 1J/N_A$ per un atomo equivale a $1 J/mole \cdot N_A = 1 J$ per una mole di atomi.

Fattori di conversione approssimati:

$$\begin{aligned} 1 \text{ H} &\simeq 27.21 \text{ eV} \simeq 2.2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \simeq 2600 \text{ KJ / mole} \\ 1 \text{ eV} &\simeq 8066 \text{ cm}^{-1} \simeq 96 \text{ KJ / mole} \\ 1 \text{ cm}^{-1} &\simeq 1.44 \text{ K} \simeq 12 \text{ J / mole} \simeq 30 \text{ GHz} \\ 1 \text{ K} &\simeq 2.0 \text{ GHz} \\ 1 \text{ cm} (\lambda) &= 1 \text{ cm}^{-1} (\bar{\nu}) \simeq 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \end{aligned}$$

Se usiamo le lunghezze d'onda avremo le relazioni inverse:

$$\begin{aligned} \lambda \text{ in cm} &\rightarrow 1/\lambda = \bar{\nu} \text{ in cm}^{-1} \\ \lambda \text{ in } \text{\AA} &= 10^{-8} \text{ cm} \rightarrow \bar{\nu} = 10^8/\lambda \text{ in cm}^{-1} \\ 1 \text{ \AA} &= 10^8 \text{ cm}^{-1} \simeq 10^8/8065 \text{ eV} \simeq 12.4 \text{ KeV} \end{aligned}$$

Energia termica a temperatura ambiente

$$\text{Per } T = 300 \text{ K} \quad kT \simeq 200 \text{ cm}^{-1} \simeq 2.5 \text{ KJmole} \simeq 1/40 \text{ eV}$$

Per convertire l'Energia in Tempo, usare $t = \hbar/\Delta E$; se E è in unità atomiche, il tempo in secondi è l'inverso dell'energia $\times \tau_0$.

D Scala Energie

$\nu(\text{Hz})$	$\lambda(\text{m})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	1.24 eV	4.56 au(H)	Electromagnetic spectrum
3MHz	100m	10^{-4}	10^{-8}	10^{-10}	radiofrequency
3GHz	10cm	0.1	10^{-5}	10^{-7}	
30GHz	1cm	1	10^{-4}	$1\mu\text{H}$	microwave
300GHz	1mm	10	1meV	$10\mu\text{H}$	millimeter
3THz	$100\mu\text{m}$	100	10meV	$100\mu\text{H}$	submillimeter
30THz	$10\mu\text{m}$	1000	0.1eV	1mH	far-IR (100-500 cm^{-1})
300THz	$1\mu\text{m}$	10^4	1eV	10mH	mid-IR (500-5000 cm^{-1})
3PHz	100nm	10^5	10eV	0.1H	near-IR (5000-12500 cm^{-1})
30PHz	10nm	10^6	100eV	1H	Visible (800-400nm)
3EHz	100pm	10^8	10KeV	100H	near-UV (400-200nm)
300EHz	1pm	10^{10}	1MeV	10KH	Vacuum ultraviolet (VUV)
300ZHz	1fm	10^{13}	1GeV	10MH	Soft X-Ray
					Hard X-Ray
					γ - Ray

Alcuni semplici esercizi di applicazione delle formule di MQ viste e di conversione di unita' sono acclusi fig 104,fig 105,fig 106)

Problems

The values of physical constants are given on p. 1. The answers to Problems 1.1 to 1.7 should be given to 3 significant digits.

1.1 The ionisation energy of the hydrogen atom in its ground state is $E_{\text{ion}} = 13.60 \text{ eV}$. Calculate the frequency, wavelength, and wave number of the electromagnetic radiation that will just ionise the atom.

1.2 Atomic clocks are so stable the second is now *defined* as the duration of 9 192 631 770 periods of oscillation of the radiation corresponding to the transition between two closely spaced energy levels in the caesium-133 atom. Calculate the energy difference between the two levels in eV.

1.3 A He-Ne laser emits radiation with wavelength $\lambda = 633 \text{ nm}$. How many photons are emitted per second by a laser with a power of 1 mW?

1.4 In the presence of a nucleus, the energy of a γ -ray photon can be converted into an electron-positron pair. Calculate the minimum energy of the photon in MeV for this process to occur. What is the frequency corresponding to this energy?
[The mass of the positron is equal to that of the electron.]

1.5 If a dc potential V is applied across two layers of superconducting material separated by a thin insulating barrier, an oscillating current of paired electrons passes between them by a tunnelling process. The frequency ν of the oscillation is given by $h\nu = 2eV$. Calculate the value of ν when a potential of 1 V is applied across the two superconductors.

1.6 (a) The magnetic dipole moment μ of a current loop is defined by

$$\mu = IA,$$

where I is the current, and A is the area of the loop, the direction of A being perpendicular to the plane of the loop. A current loop may be represented by a charge e rotating at constant speed in a small circular orbit. Use classical reasoning to show that the magnetic dipole moment of the loop is related to L , the orbital angular momentum of the particle, by

$$\mu = \frac{e}{2m}L,$$

where m is the mass of the particle.

Figure 104: esercizi 1

(b) If the magnitude of L is $\hbar$ ($= h/2\pi$), calculate the magnitude of μ for (i) an electron, and (ii) a proton.

1.7 Calculate the value of the magnetic field required to maintain a stream of protons of energy 1 MeV in a circular orbit of radius 100 mm.

1.8 Neutron diffraction may be used to determine crystal structures.

- (a) Estimate a suitable value for the velocity of the neutrons.
- (b) Calculate the kinetic energy of the neutron in eV for this velocity.
- (c) It is common practice in this type of experiment to select a beam of monoenergetic neutrons from a gas of neutrons at temperature T . Estimate a suitable value for T .

1.9 The most accurate values of the sizes of atomic nuclei come from measurements of electron scattering. Estimate roughly the energies of electrons that provide useful information.

1 (a) Prima si considerino, e quindi si descrivano in breve, il tipo di ragionamento e i tipi di misurazioni che hanno condotto all'attribuzione definitiva dei pesi atomici e molecolari.

(b) Nel 1815 William Prout avanzò l'ipotesi che tutti gli elementi possano essere combinazioni di idrogeno, il quale sarebbe così la sostanza primordiale della quale è fatta ogni altra. Che cosa può averlo spinto a formulare questa ipotesi, e perché essa è stata respinta durante il diciannovesimo secolo?

5 Un'antenna trasmittente per radiodiffusione emette radiazione (onde radio) alla frequenza di 1 MHz, e la potenza irradiata è 1 kW. Qual è il numero corrispondente di fotoni emessi in un secondo? Il valore di questo numero spiega perché la natura quantistica della radiazione elettromagnetica non risulta subito evidente quando si studia la radiazione emessa dalle antenne.

6 Per vedere che l'asserzione che la radiazione elettromagnetica si propaga in pacchetti di energia $E = h\nu$, dove ν è la frequenza, non viola il senso comune (cioè, non viola la esperienza fatta con i fenomeni macroscopici), si calcoli il numero di fotoni emessi in un secondo da una sorgente luminosa dell'intensità di 1 candela. Si supponga per semplicità che la luce emessa sia di colore giallo, di lunghezza d'onda 5600 Å. Una sorgente della intensità di 1 candela emette energia luminosa con una potenza di 0,01 watt.

Si supponga che un osservatore guardi una sorgente luminosa isotropa dell'intensità di 1 candela da una distanza di 100 metri. Si calcoli il numero di fotoni che penetrano nei suoi occhi in ogni secondo, supponendo che la pupilla d'ingresso dell'occhio abbia il diametro di 4 mm. Poiché il numero di fotoni è quello che è, non si osserva alcun «tremolio» anche se il flusso luminoso ricevuto dall'occhio è piccolo rispetto ai campioni macroscopici.

7 Tutti sanno che le stelle «scintillano». Per accertare se ciò possa essere una manifestazione della natura quantistica della luce, si valuti il numero di fotoni che entrano nell'occhio di un osservatore quando egli guarda una stella di prima magnitudine visuale apparente. Tale stella produce sulla superficie della terra un flusso di circa 10^{-6} lumen/metro². Un lumen, alla lunghezza d'onda di massima visibilità, che è circa 5600 Å, corrisponde a 0,0016 watt. Una stella della prima magnitudine visuale apparente è abbastanza brillante ed è facilmente visibile a occhio nudo, sebbene non faccia parte delle stelle più brillanti. La stella Aldebaran è un esempio.

Si supponga che in ogni secondo entrino nell'occhio dell'osservatore N fotoni. Qual è la fluttuazione media di questo numero? Dopo avere determinato N , si decida quale sia la spiegazione probabile della scintillazione. Perché i pianeti sembrano scintillare molto meno, o niente affatto?

7 Una delle righe dello spettro dell'idrogeno ha lunghezza d'onda 4861,320 Å. H. Urey ha scoperto nel 1932 che questa riga ha un compagno debole situato a 4859,975 Å. [Si veda *Phys. Rev.* 39, 164 (1932); 40, 1 (1932)]. La spiegazione è che l'idrogeno ordinario non è isotopicamente puro, bensì è un miscuglio di due isotopi, ^1H e $^2\text{H} = \text{D}$. L'atomo dell'isotopo più pesante, il deuterio, è presente solo per circa lo 0,015 per cento, e questo isotopo è responsabile della debole riga menzionata.

Nello studio dello spettro dell'idrogeno si può, in prima approssimazione, trascurare il moto del nucleo. Si supponga ora di volere tenere conto del moto del nucleo. In questo caso non si ha più a che fare con il nucleo fisso ma con il centro di massa del nucleo e dell'elettrone. Una teoria che tiene conto del moto nucleare prevede perciò una posizione delle righe spettrali lievemente spostata rispetto alle previsioni di una teoria in cui il nucleo è infinitamente pesante e l'entità dello spostamento dipende naturalmente dalla massa reale del nucleo (nel caso in esame, dalla massa del protone e del deutone).

Si cerchi di formulare una semplice teoria che spieghi il rapporto fra le due lunghezze d'onda indicate. Si usino le due lunghezze d'onda per calcolare il rapporto fra la massa del deutone e la massa del protone, e si confronti il risultato trovato con il rapporto che si può ricavare da una tabella delle masse nucleari.

8 L'elio ionizzato una volta, cioè, un atomo di elio privo di m elettrone, è, come l'atomo di idrogeno, un sistema costituito da un singolo elettrone rotante intorno a un nucleo. Perciò, ci si può aspettare che le righe spettrali emesse dall'elio ionizzato una volta siano del tutto analoghe alle righe spettrali emesse dall'atomo di idrogeno. Ma i due sistemi non sono identici: il nucleo dell'elio porta due cariche elementari mentre il nucleo dell'idrogeno (protone) ne porta una sola. Tenendo presente quanto è stato detto in questo capitolo, si potrebbe trovare quali conseguenze abbia per lo spettro la carica centrale dell'elio ionizzato una volta, la quale è superiore a quella dell'idrogeno, e perciò si potrebbe anche prevedere la lunghezza d'onda di ogni riga emessa dall'elio ionizzato una volta, conoscendo la lunghezza d'onda della riga corrispondente nell'idrogeno. In altre parole, è possibile, senza una teoria particolareggiata della struttura atomica, trovare i rapporti fra le lunghezze d'onda corrispondenti.

Una delle righe visibili dell'idrogeno ha la lunghezza d'onda 6562,99 Å. Qual è la lunghezza d'onda della riga corrispondente emessa dall'elio ionizzato una volta? Questa riga giace nella regione del visibile?

Si può supporre che entrambi i nuclei siano infinitamente pesanti. Questo esempio insegna che i ragionamenti dimensionali primitivi, come quello del paragrafo 27, possono essere impiegati talvolta per fare previsioni quantitative precise.