

ELEMENTI DI MECCANICA QUANTISTICA

G. DATTOLI, A. PETRALIA

ENEA – Laboratorio di Modellistica Matematica
Centro Ricerche Frascati, Roma

V. PETRILLO

INFN - Milano e Università di Milano
Via Celoria, 16 - 20133 Milano, Italy

S. BIEDRON, S. MILTON

Colorado Sate University, Fort Collins, CO 80523, U.S.A.



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

ELEMENTI DI MECCANICA QUANTISTICA

G. DATTOLI, A. PETRALIA

ENEA – Laboratorio di Modellistica Matematica
Centro Ricerche Frascati, Roma

V. PETRILLO

INFN - Milano e Università di Milano
Via Celoria, 16 - 20133 Milano, Italy

S. BIEDRON, S. MILTON

Colorado Sate University, Fort Collins, CO 80523, U.S.A.

I Rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina
<http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici>

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia.

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

ELEMENTI DI MECCANICA QUANTISTICA

G. DATTOLI, A. PETRALIA, V. PETRILLO, S. BIEDRON, S. MILTON

Riassunto

Nel libro vengono introdotti, seguendo un filo conduttore fenomenologico, i concetti della Meccanica Quantistica quali il modello atomico, il dualismo onda-particella, la fisica dei materiali, la spettroscopia. Discuteremo lo svilupparsi delle idee che portarono della nuova meccanica attraverso il dispiegarsi dei fatti sperimentali che decretarono la fine della concezione classica della natura. Mostriamo infatti come metodi matematici e sperimentali abbiano fornito una nuova chiave interpretativa del mondo atomico e non solo.

Il mondo quantistico ed i concetti ad esso associati sono ancora difficilmente percepibili nella esperienza quotidiana, ciononostante esso è uno strumento su cui sempre di più si basano molti aspetti di tecnologie attualmente disponibili o in via di sviluppo. Lo scopo è quello di favorire una agevole e disincantata comprensione dei suoi aspetti essenziali.

Parole chiave: meccanica quantistica, teoria atomica, funzioni d'onda, operatori e autostati, spettroscopia

Abstract

In this book the concepts of Quantum Mechanics, such as the atomic model, the wave-particle duality, the materials' physics, spectroscopy... are introduced using a phenomenological approach. We study as experimental events led to the birth of Quantum Mechanics and how mathematical methods and experiments provided a new key to the interpretation of the atomic world and beyond.

The purpose is to simplify the understanding of the essential points of a theory which is increasingly involved with many aspects of the present and in developing technologies, despite the quantum world is still hardly noticeable in everyday experience.

Keywords: quantum mechanics, atomic theory, wavefunction, operators and eigenstates, spectroscopy

INDICE

Prefazione.....	7
-----------------	---

CAPITOLO I

LA STRUTTURA ATOMICA E IL NUCLEO: DALLA TEORIA DI DALTON AL MODELLO DI RUTHERFORD	
I.1. Introduzione: cenni alla Teoria Atomica di Dalton	9
I.2. Gli Atomi: considerazioni preliminari.....	10
I.3. La Spettroscopia di Massa.....	13
I.4. Le dimensioni degli atomi e il Modello di Thomson.....	17
I.5. L'esperimento di Geiger-Mersden e il Modello di Rutherford.....	21
ESERCIZI & COMPLEMENTI I	
Es-I.1. L'esperimento di Millikan.....	23
Es-I.2. Il Tubo Teltron e la misura del rapporto e/m	25
Es-I.3. Il numero di Avogadro e la Teoria Atomica della Materia.....	26
Es-I.4. Dettaglio sulla fisica dell'atomo di Thomson.....	31
Es-I.5. Derivazione della Formula di Rutherford.....	32

CAPITOLO II

ELETTRONI, FOTONI E ONDE MATERIALI	
II.1. La Radiazione di Corpo Nero.....	37
II.2. L'Effetto Fotoelettrico.....	42
II.3. La Serie di Balmer e il Modello di Bohr dell'atomo di Idrogeno.....	44
II.4. Il concetto di Fotone, le onde di materia e l'Equazione di Schroedinger.....	46
II.5. L'Equazione di Schroedinger: qualche risultato preliminare.....	51
II.6. Il Principio di indeterminazione di Heisenberg.....	53
ESERCIZI & COMPLEMENTI II	
Es-II.1. Effetto Compton.....	60
Es-II.2. L'esperimento di Frank e Hertz.....	62
Es-II.3. Il Modello di Bohr.....	63
Es-II.4. Fisica Classica ed Effetto Tunnel	66
Es-II.5. Il Principio di Indeterminazione e le parentesi di commutazione.....	66
Es-II.6. Cenno alle Forze Nucleari	68
Es-II.7. Soluzione dell'Equazione di Schroedinger per la particella libera.....	69
Es-II.8. Onde Materiali.....	71

CAPITOLO III

FUNZIONI D'ONDA E PROBLEMI FISICI	
III.1. Onde stazionarie associate ad una particella vincolata in una dimensione.....	77
III.2. Una digressione matematica.....	81
III.3. Barriera di Potenziale ed Effetto Tunnel.....	86
III.4. L'Effetto Tunnel: il Decadimento α e il Microscopio a Scansione Atomica.....	89
III.5. Funzioni d'Onda e Potenziale: L'Oscillatore Armonico.....	91
III.6. Evoluzione temporale degli stati quantistici ed Equazioni di Heisenberg.....	96
III.7. Il Teorema di Eherenfest.....	100
ESERCIZI & COMPLEMENTI III	
Es-III.1. Proprietà degli operatori Hermitiani.....	103

Es-III.2. Parentesi di Commutazione.....	106
Es-III.3. I Polinomi di Hermite.....	107
Es-III.4. Problemi sull'Oscillatore Armonico.....	109
Es-III.5. Elettrone in un potenziale quadratico e soggetto all'azione di un campo elettrico.....	115
Es-III.6. Il Potenziale di Morse e l'Oscillatore Armonico.....	116
Es-III.7. La Funzione di Dirac.....	117

CAPITOLO IV

ELEMENTI DI FISICA ATOMICA E MOLECOLARE

IV.1. Introduzione	121
IV.2. Modello Atomico dell'atomo di Idrogeno e Numeri Quantici.....	124
IV.3. Le Funzioni d'Onda atomiche.....	126
IV.4. Momento Angolare ed Effetto Zeeman	128
IV.5. Interazione Spin-Orbita.....	133
IV.6. Effetto Zeeman Anomalo e Spin dell'elettrone.....	136
IV.7. Cenno agli atomi con più elettroni.....	138
IV.8. Lo Spin dell'elettrone e il Sistema Periodico Degli Elementi.....	141
IV.9. Cenni alla struttura molecolare.....	145
IV.10. Gli Spettri Molecolari.....	148

ESERCIZI & COMPLEMENTI IV

Es-IV.1. I Polinomi di Laguerre e le funzioni ortogonali associate.....	153
Es-IV.2. I Polinomi e le Funzioni di Legendre.....	155
Es-IV.3. Coordinate Cartesiane e Sferiche.....	156
Es-IV.4. Fattori di Landè e Effetto Zeeman.....	158
Es-IV.5. Effetto Paschen-Back.....	160
Es-IV.6. L'esperimento di Stern e Gerlach.....	161
Es-IV.7. Moto Vibrazionale delle molecole biatomiche.....	162
Es-IV.8. Effetto Tunnel.....	164
Es-IV.9. Effetto Tunnel e molecola di ammoniaca.....	165
Es-IV.10. Perché gli atomi irradiano?	165

CAPITOLO V

CONSIDERAZIONI GENERALI E APPLICAZIONI DELLA MECCANICA QUANTISTICA

V.1. Interferenza di particelle.....	167
V.2. Gli stati di Oscillatore Armonico, la dinamica Vibrazionale e le regole di transizione.....	169
V.3. Transizioni tra stati quantistici e regole di selezione.....	175
V.4. Stati Coerenti di Oscillatore Armonico.....	179
V.5. Vibrazioni Reticolari e Fononi.....	181
V.6. Moto "quantistico" degli elettroni in un campo magnetico e stati di Landau.....	184
V.7. Eccitoni, interazioni correlate Elettrone-Lacuna e Nano-Materiali.....	185
V.8. La dinamica dello Spin.....	190
V.9. I sistemi a due livelli e lo Spin.....	193
V.10. Logica Quantistica.....	195

ESERCIZI & COMPLEMENTI V

Es-V.1. Disaccoppiamento operatoriale: Identità di Weyl, Identità di Sack, Identità di Berry.....	198
Es-V.2. Equazioni Matriciali.....	200
Es-V.3. Gli Operatori di Innalzamento e Abbassamento di Momento Angolare e le Armoniche Sferiche.....	201
Es-V.4. Fononi, Vibrazioni Reticolari e Coppie di Cooper.....	202

Prefazione

Queste lezioni sono dedicate ad una introduzione fenomenologica alla Meccanica Quantistica, ovvero ad un tentativo di cogliere gli aspetti essenziali di una teoria che è ormai diventata uno strumento alla base di molti aspetti della tecnologia corrente (laser, dispositivi a stato solido, flash memories).

Malgrado il suo ampio utilizzo in problemi di natura “pratica” e i suoi straordinari successi come teoria interpretativa, la Meccanica Quantistica rimane uno strumento che va ben al di là del comune “senso fisico” e ancora continua a porre questioni di natura epistemologica.

Come è ben noto il primo grande tabù, che la nuova visione della fisica metteva in discussione, fu l’idea che i fenomeni fossero deterministici, ovvero uno dei cardini della concezione interpretativa della fenomenologia naturale. Sebbene il problema fosse posto dalla quasi coeva filosofia di Bergson, tale concezione, parzialmente inglobata, in uno schema matematico coerente ha disturbato i fisici e non solo quelli.

Una delle caratteristiche comunemente associate alle particelle, e che le distingue dalle onde, è la localizzazione. Immaginiamo di calciare un rigore. Non dubitiamo che le alternative siano che la palla entri nella porta, oppure no e che una terza opzione non sia data. E ci aspettiamo che, ripetendo in maniera assolutamente identica lo stesso tiro, si ottenga lo stesso risultato e che la palla verrà quindi a trovarsi in una posizione rigorosamente prevedibile lungo la sua traiettoria. Ma, riducendo la dimensione di palla e porta fino a scale atomiche o molecolari, il quadro cambia. Sappiamo, infatti, che la dinamica delle particelle è descritta dall’equazione di Schroedinger che ha molte affinità con l’equazione delle onde e che, quindi, prevede comportamenti di tipo ondulatorio (la diffrazione, l’effetto tunnel). Inoltre, la Meccanica Quantistica ha una natura statistica di base. Nell’esempio precedente si verificherebbe che lo stesso pallone, calciato in modo assolutamente identico, avrebbe una certa probabilità di trovarsi fuori o dentro la porta, ma senza nessuna certezza. Mentre la localizzazione è una caratteristica tipica delle particelle, associamo alle onde la capacità di formare frange di interferenza o di diffrazione, quando vengano fatte propagare attraverso superfici su cui sono posti degli ostacoli. Questi fenomeni, ampiamente studiati da Hooke, Newton, Huygens, Fresnel, Fraunhofer usando luce visibile, sono riscontrabili in tutti i campi che riguardano onde anche di diversa lunghezza d’onda e natura e producono ben noti effetti quali i battimenti acustici, la diffrazione dei raggi X dai cristalli e sono alla base di numerosissime applicazioni, tra le quali, per esempio, il filtraggio spaziale, l’olografia, il microscopio a contrasto di fase. La fisica delle particelle subatomiche mostra comportamenti simili, per cui la differenza fra onde e corpuscoli diventa sempre meno marcata. Al di là dell’astrazione concettuale, effetti puramente quantistici che mettono in evidenza la natura ondulatoria delle particelle come l’effetto tunnel, sono alla base di strumenti (le flash memories) oramai parte integrante della nostra vita quotidiana.

La meccanica quantistica pone al centro delle proprie considerazioni il dilemma, mai risolto, del dualismo onda corpuscolo, inglobandolo in un unico contesto matematico e pagando, al tempo stesso, il prezzo di dover rinunciare al concetto di misura assoluta. Di qui nasce non solo un modo nuovo di concepire il mondo, ma anche una nuova matematica, o meglio nuovi strumenti matematici diventano gli elementi della teoria. Il concetto di misura passa attraverso quello di operatore e le quantità fisiche (impulso, energia, posizione...) non sono più semplicemente variabili ma operatori.

In queste lezioni diremo di come i fatti sperimentali determinarono la nascita della meccanica quantistica e di come metodi matematici ed esperimento hanno fornito una nuova chiave interpretativa del mondo atomico e non solo.

CAPITOLO I

LA STRUTTURA ATOMICA E IL NUCLEO: DALLA TEORIA DI DALTON AL MODELLO DI RUTHERFORD

I.1. Introduzione: cenni alla Teoria Atomica di Dalton

Il concetto di Atomo¹ nacque in ambito chimico più che fisico e in tale contesto viene definito come la più piccola quantità di una di un certo elemento, che ne conserva le proprietà essenziali.

Una delle prime indicazioni sulla esistenza degli atomi venne da una serie di osservazioni sperimentali che portarono alla formulazione della legge di Dalton (detta anche delle *proporzioni multiple*). Essa può essere formulata come segue²:

“ Se due Elementi formano più di un composto, allora i rapporti delle masse del secondo elemento del composto che si combina con una massa fissata del primo sono costituiti da numeri interi piccoli”

Un esempio vale certamente più delle parole. Come è ben noto il Carbonio forma due ossidi: il monossido (CO) e il bi-ossido (CO_2) di carbonio. Nel primo caso 100 g di carbonio reagiscono con 133 g di ossigeno per formare il monossido, nel secondo caso con 266 g per produrre l'altro. Il rapporto tra numeri “piccoli”³ è $1:2 (= \frac{133}{266})$. Una analoga considerazione vale per gli ossidi dell'azoto



Fu lo stesso Dalton (un chimico) a formulare la teoria atomica della materia, basata sui seguenti assunti

- a) la materia è fatta da particelle microscopiche indivisibili e indistruttibili chiamate atomi;
- b) tutti gli atomi di un elemento sono uguali tra loro e hanno la stessa massa;
- c) dagli atomi di un elemento non è possibile ottenere atomi di un altro elemento;
- d) gli atomi di un elemento si possono combinare solo con numeri interi di atomi di un altro elemento;

¹ Avremmo voluto risparmiare la definizione greca di atomo come “indivisibile” introdotta da Democrito, ma ci è mancato il coraggio.

² La legge di Dalton era stata preceduta dalle leggi di Proust, che può essere formulata come segue
“In un composto chimico gli elementi che lo costituiscono sono sempre presenti in rapporti in massa costanti e definiti”

In termini grossolani la legge può essere spiegata come segue: lo zolfo e il ferro reagiscono per formare il solfuro ferroso, 1 g di ferro e 0.57 g di zolfo formano 1.57 g di solfuro ferroso, in base a tale legge avremo che 4g di ferro e 0.57 g di zolfo reagiranno formando 1.57 g di solfuro ferroso e 3 g di ferro.

³ L'aggettivo “piccolo”, utilizzato nella formulazione originaria di Dalton, va preso con una certa cautela, nel caso di composti organici ($C_{10}H_{22}$, $C_{11}H_{24}$) il rapporto delle masse di idrogeno è 121:120.

- e) in una reazione chimica gli atomi di un elemento non possono essere né creati né distrutti e si trasferiscono interi formando nuovi composti.

Oggi sappiamo che l'assunto di cui il punto a) non è vero, come pure il punto b), visto che esistono gli isotopi di un elemento, il decadimento radioattivo inficia pure il punto c); ciononostante la teoria atomica di Dalton pose le basi per una concezione moderna della chimica e delle relative leggi stechiometriche.

Nei prossimi paragrafi vedremo come la nozione di atomo possa essere formulata in termini più quantitativi e discuteremo alcuni semplici criteri per stimarne le dimensioni e le masse.

I.2. Gli Atomi: considerazioni preliminari

La materia è fatta di molecole, a loro volta composte da atomi e questi, come già ricordato, contengono un nucleo centrale attorno a cui ruotano gli elettroni.

Oggi sappiamo che il nucleo di un atomo è composto da neutroni e protoni, i quali hanno masse pressoché identiche.

Il protone ha carica positiva, opposta a quella dell'elettrone, e una massa pari $1.6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ (si veda il seguito per una discussione più approfondita), il neutrone è privo di carica (di qui il motivo del suo nome) e ha una massa di poco superiore a quella del protone.

L'elettrone è circa 2000 volte meno pesante del protone ($9.0195 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) ed è dunque evidente che la massa di un atomo è essenzialmente concentrata nel nucleo.

Date le grandezze in gioco, l'utilizzo del kg come unità di misura delle masse atomiche può risultare scomodo, per tale motivo i chimici (e i fisici) decisero di adottare unità più "pratiche".

Ritorniamo dunque alla massa del protone che, in linea di principio, potrebbe essere utilizzata come unità di massa atomica e notiamo che per avere 1 grammo di materia protonica avremmo bisogno di circa $5.979 \cdot 10^{23}$ protoni.

In prima approssimazione utilizzeremo tale quantità come riferimento e diremo che costituisce all'incirca la **mole** di una sostanza; tre moli di protoni saranno dunque date da "circa" $1.8 \cdot 10^{24}$ protoni, mentre tre moli di ossigeno (atomico) saranno date "circa" dallo stesso numero di atomi di ossigeno.

Non a caso abbiamo utilizzato l'avverbio circa, perché la definizione di mole prima data è solo all'incirca corretta.

Prima di fornire una definizione rigorosa ricordiamo che un elemento chimico è caratterizzato da

- 1) numero totale di elettroni (pari al numero di protoni) o numero atomico Z
- 2) numero di massa $A = Z + N$ dato dalla somma del numero di protoni (Z) e di neutroni (N), che costituiscono il nucleo
- 3) Si dicono isotopi quegli elementi con lo stesso numero atomico ma con diverso numero di massa (e quindi di neutroni).

L'isotopo 16 dell'ossigeno si indicherà come ^{16}O , mentre, per l'isotopo 23 del sodio, scriveremo ^{23}Na .

L'unità di massa atomica o Dalton, indicata con il simbolo u , è definita come la dodicesima parte dell'isotopo del carbonio ^{12}C . Per realizzare 12 grammi di tale isotopo abbiamo bisogno di un numero di atomi di ^{12}C pari a

$$N_A \cong 6.022 \cdot 10^{23} \quad (\text{I.2})$$

che costituisce il numero di Avogadro e che potremo, più correttamente, indicare come

$$N_A = \frac{12 \text{ g/mol}}{12 u} = \frac{1 \text{ g/mol}}{u} = \frac{1 \text{ g/mol}}{1.66057 \cdot 10^{-24} \text{ g}} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{I.3})$$

La differenza percentuale dal valore stimato utilizzando la massa del protone come unità atomica non è grande (è infatti minore dell'1 %), ma il valore di riferimento ora ottenuto tiene conto della differenza di massa tra protoni e neutroni e della presenza degli elettroni. In base alla definizione (I.3) la massa del protone non costituisce più l'unità di massa, ma un valore leggermente superiore dato da $1.00783 u$. A questo punto potremmo concludere che una mole di una certa sostanza è, con un buon grado di approssimazione, pari a tanti grammi quanti sono i numeri di protoni e neutroni in essa contenuti o, più precisamente, equivale a una quantità di sostanza, in grammi, pari al peso atomico o al peso molecolare.

Una mole di ossigeno atomico (^{16}O) è dunque circa 16g, mentre una mole di ossigeno molecolare (O_2) corrisponde a 32g circa.

Il numero di Avogadro anche detto di Loschmidt viene utilizzato in maniera piuttosto disinvolta e, a volte, una mole di elettroni può indicare una quantità di carica pari a

$$Q = N_A \cdot q_e = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Coul} = 9.635 \cdot 10^4 \text{ Coul} \quad (\text{I.4})$$

Dove $1.6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb è la quantità di carica dell'elettrone misurata con esperimenti di tipo Millikan, cui accenneremo negli esercizi riportati alla fine del capitolo⁴, dove saranno anche discussi alcuni esperimenti dedicati alla determinazione sperimentale di N_A .

Riguardo a questo ultimo punto facciamo notare che un metodo molto diretto per la misura sperimentale di N_A è l'**elettrolisi** del solfato di rame: $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ in tale esperienza per precipitare una mole di rame ^{65}Cu (65 g) è necessaria una intensità di corrente pari a 100 A per 1930 s.

Il numero totale di elettroni utilizzati per far precipitare lo ione di rame è dunque dato da

$$N_E = \frac{I \cdot t}{q_e} \cong \frac{100 \cdot 1930}{1.6 \cdot 10^{-19}} \cong 1.2 \cdot 10^{24} \quad (\text{I.5})$$

da cui, tenuto conto che lo ione del rame è due volte positivo, segue (vedi **Es**)

$$2 N_A = N_E \rightarrow N_A \cong 6 \cdot 10^{23}. \quad (\text{I.6})$$

Proviamo ora a trarre qualche conseguenza quantitativa da quanto abbiamo imparato.

Dal modello di Rutherford, cui torneremo nei prossimi paragrafi, possiamo desumere che il nucleo e gli elettroni che “ruotano” intorno ad esso siano tenuti insieme (legati) dalla forza di Coulomb. Poiché la materia è elettricamente neutra possiamo anche concludere che le cariche nucleari (positive) siano bilanciate da quelle elettroniche (negative). Infine possiamo anche ipotizzare che il sistema atomico più semplice (l'idrogeno) sia costituito da un protone e un neutrone, che visualizzeremo come in Fig. I.1.

⁴ Nel seguito indicheremo con (**Es**) gli argomenti approfonditi negli esercizi alla fine del capitolo, gli esercizi costituiscono una sorta di complemento al testo del capitolo e servono da approfondimento e chiarimento degli argomenti trattati nel corpo centrale delle lezioni.

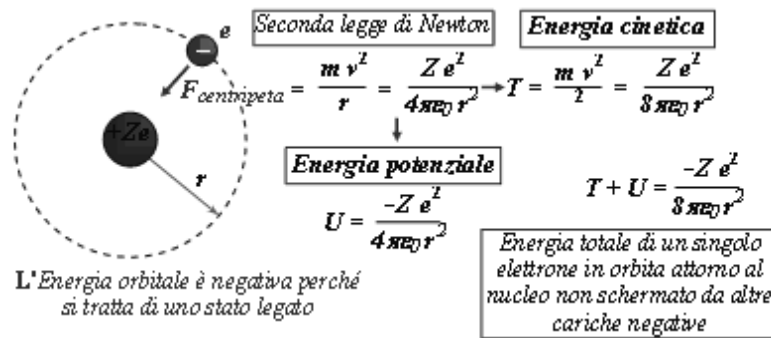


Fig. I.1 - Modello atomico di Rutherford (Fonte F. Ciocci e G. Dattoli: Appunti di Fisica Generale Applicata, Parte Terza).

Vediamo ora di combinare modello e dati sperimentali per ottenere informazioni sulle dimensioni dell'atomo.

L'energia totale di un atomo di idrogeno ($Z=1$), nelle condizioni stazionarie, è uguale alla somma dell'energia cinetica e potenziale (Coulombiana)

$$E = \frac{1}{2} m_e v_e^2 - k \frac{e^2}{r_A}, \quad (\text{I.7})$$

dove $e \equiv q_e$ è la carica dell'elettrone e $k = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \equiv 8.987 \cdot 10^9 \frac{\text{N} \cdot \text{m}^2}{\text{C}^2}$ con ϵ_0 costante dielettrica del vuoto.

Poiché, in condizioni stazionarie, la forza centrifuga e quella dovuta all'attrazione Coulombiana si equilibrano, si avrà

$$m_e \frac{v^2}{r_A} = k \frac{e^2}{r_A^2} \quad (\text{I.8})$$

inserendo il valore dell'energia cinetica stimato tramite la (I.8) nella eq. (I.7), possiamo scrivere

$$E = -k \frac{e^2}{2 r_A} \quad (\text{I.9})$$

Il segno negativo dell'energia è dovuto al fatto che il sistema elettrone + protone è un sistema legato.

L'equazione (I.9) può essere invertita per determinare il raggio del sistema atomico in condizioni stazionarie, ovvero

$$r_A = k \frac{e^2}{2 |E|} \quad (\text{I.10})$$

L'energia $|E|$ corrisponde all'energia di ionizzazione del sistema, ovvero alla minima energia da fornire ad un singolo atomo di idrogeno per separare l'elettrone dal protone in modo tale che l'interazione tra le due cariche sia nulla.

Prima di procedere oltre teniamo a far notare che in Fisica Atomica, date le grandezze in gioco, non è conveniente utilizzare il *Joule* (J) e a questo si preferisce una unità più appropriata nota come

l'*electron Volt* (eV), ovvero l'energia acquisita da un elettrone se soggetto ad una differenza di potenziale di 1 Volt (V). Avremo pertanto

$$1eV = q_e \cdot 1V = 1.6 \cdot 10^{-19} J \quad (I.11)$$

L'energia di ionizzazione espressa in tale unità è sperimentalmente nota e vale 13.59844 eV (si veda La Fig. I.2), pertanto dall'eq. (I.10) ricaviamo possiamo stimare il seguente valore

$$r_A \cong \frac{8.987 \cdot 10^9 \cdot (1.6)^2 \cdot 10^{-38}}{2 \cdot 13.6 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}} m \cong 5 \cdot 10^{-11} m \quad (I.12)$$

Utilizzando il picometro ($pm = 10^{-12} m$) come unità di misura possiamo concludere che il raggio di un atomo di idrogeno è circa $50 pm$.

In questo paragrafo abbiamo imparato a ragionare in termini di unità atomiche e di dimensioni che si aggirano intorno a frazioni di Angstrom. Renderemo, nel seguito, queste considerazioni preliminari meno vaghe, discutendone anche le relative misure sperimentali.

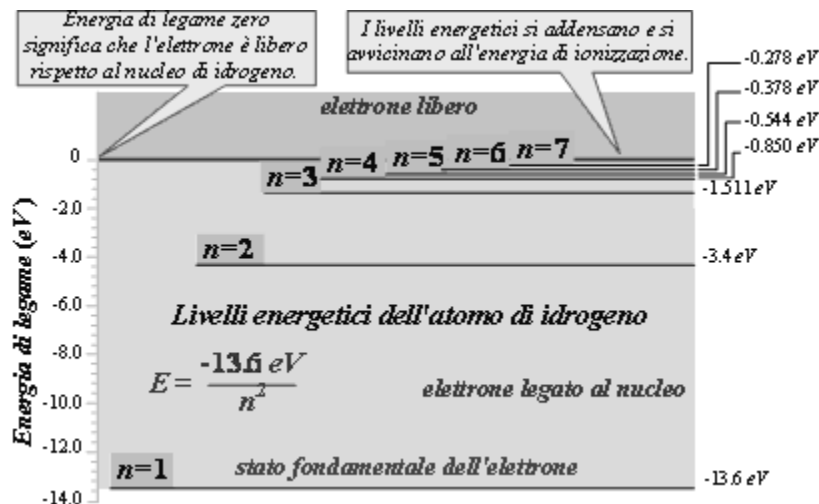


Fig. I.2 - Scala di energia dei livelli dell'atomo di Idrogeno (Fonte F. Ciocchi e G. Dattoli: Appunti di Fisica Generale Applicata, Parte Terza).

I.3. La Spettroscopia di Massa

E' evidente che gli atomi non si possono pesare con una bilancia e che non si possono misurare con il metro. La massa di un atomo può però essere misurata utilizzando strumenti diversi, concependo, ad esempio, misure indirette basate sulla determinazione delle traiettorie eseguite dallo ione di un elemento in un campo magnetico, come avviene nella cosiddetta spettroscopia di massa.

Una particella carica in moto in un campo magnetico è soggetta alla cosiddetta forza di Lorentz. In Fig. I.3 si riporta una carica q in moto con velocità v , che interagisce con un campo magnetico ortogonale (uscendo dal foglio) alla direzione di moto. La forza agente sulla carica è ortogonale sia al campo che alla direzione del moto e, in termini vettoriali, si esprime come

$$m \frac{d}{dt} \vec{v} = q \vec{v} \times \vec{B} \quad (I.13)$$

la traiettoria eseguita dalla particella sotto l'azione di tale forza è un arco di cerchio (**Es**), il cui raggio si ottiene dalla condizione di equilibrio tra la forza centripeta (forza di Lorentz) e quella centrifuga

$$\frac{v^2}{r} = q v B \quad (\text{I.14})$$

da cui si ricava

$$r = \frac{m v}{q B} \quad (\text{I.15})$$

E' dunque evidente che la misura del raggio della traiettoria equivale a quella della massa, una volta note la carica, l'intensità del campo magnetico e la velocità.

$$m = \frac{q r B}{v} \quad (\text{I.16}).$$

Le considerazioni, che seguono, possono essere utilizzate per prendere dimestichezza con gli ordini di grandezza delle intensità dei campi da utilizzare in esperimenti di questo tipo. Prendendo di nuovo la massa del protone (l'idrogeno ionizzato) come quantità di riferimento e tenuto conto del suo valore possiamo stimare l'intensità del campo magnetico necessario per "obbligare" il protone a muoversi lungo una traiettoria di raggio r che scriveremo come

$$B = \frac{m_p c}{|e| r} \beta, \quad (\text{I.17})$$

$$\beta = \frac{v}{c}$$

dove con $|e|$ indicheremo il valore assoluto della carica dell'elettrone, $c \cong 3 \cdot 10^8 m/s$ è la velocità della luce e β è una quantità adimensionale di comodo, che utilizzeremo ampiamente nel seguito, e viene detta velocità ridotta. Utilizzando i valori numerici possiamo inferire dalla equazione precedente la seguente formula "pratica"

$$B[T] \cong \frac{3.136}{r[m]} \beta \quad (\text{I.18})$$

Dove in parentesi quadra sono indicate le unità di misura $T \equiv \text{tesla}(10^4 \text{ gauss})$ e $m \equiv \text{metri}$. Assumendo ad esempio $v \cong 3 \cdot 10^4 m/s$ ($\beta \cong 10^{-4}$) e un raggio di 0.03 m otteniamo una intensità $B \cong 10^{-2} T$.

Anche se non detto esplicitamente è evidente che la velocità ridotta fornisce una misura della velocità del protone rispetto a quella della luce, se $\beta \ll 1$, il moto è puramente classico e non è necessaria una trattazione relativistica. L'energia cinetica del protone si può pertanto scrivere come

$$T = \frac{1}{2} \beta^2 m_p c^2 \quad (\text{I.19})$$

e, sempre in unità pratiche, il suo valore può essere stimato come

$$T[eV] \cong 4.7 \cdot 10^8 \beta^2 \quad (\text{I.20})$$

Il protone può essere portato a tale energia e, pertanto, alla velocità ridotta β , utilizzando un potenziale elettrico pari a

$$\Delta V[V] \cong 4.7 \cdot 10^8 \beta^2 \quad (\text{I.21})$$

Un valore di $\beta \cong 3 \cdot 10^{-4}$ richiede dunque una ddp di circa 40 kV.

Tenuto conto che la massa di un atomo è all'incirca $A m_p$ potremo utilizzare i precedenti valori di riferimento opportunamente scalati con il numero atomico, per dimensionare una esperienza di spettrometria di massa dedicata alla misura delle massa di un elemento.

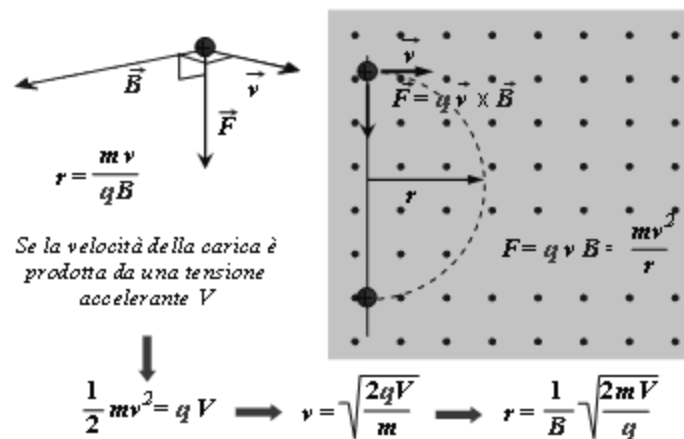


Fig. I.3 – Deflessione di una carica in un campo magnetico: forza di Lorentz e traiettorie circolari (Fonte F. Ciocci e G. Dattoli, Appunti di Fisica Applicata, Parte Terza).

La procedura utilizzata in tale tipo di esperimenti può essere concettualmente schematizzata come segue (si veda la Fig. I.4)

- Una certa specie chimica di cui si vuole determinare la massa subisce un processo di ionizzazione
- Gli ioni vengono fatti passare in un campo elettrico accelerante, alla fine del quale acquisiranno velocità diverse, a causa delle diverse condizioni iniziali
- Successivamente sono inseriti in un “selettore”, in cui si selezionano quelli con una velocità definita
- Quelli selezionati attraversano una regione di spazio in cui è presente un campo magnetico costante, qui, a causa della forza di Lorentz, eseguiranno una traiettoria circolare il cui raggio è, come abbiamo visto, proporzionale alla massa

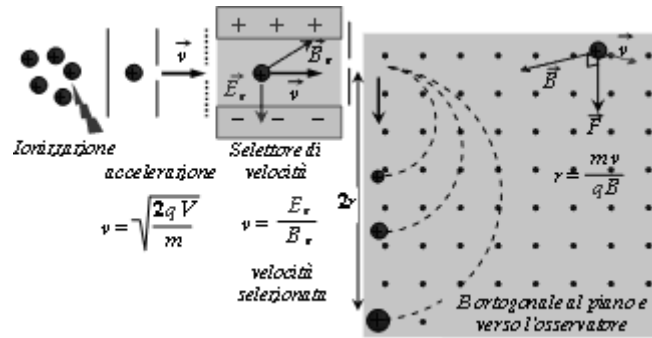


Fig. I.4 - Schema e principio di funzionamento dello spettrometro di massa (Fonte F. Ciocchi e G. Dattoli, Appunti di Fisica Applicata, Parte Terza).

E' dunque evidente che alla fine del processo il fattore discriminante è il raggio della traiettoria percorsa. In tutto questo, un ruolo fondamentale viene giocato dal selettore di velocità, il quale viene realizzato (si veda la Fig. I.5) tramite due campi elettrici e magnetici incrociati. Le particelle non deflesse saranno quelle su cui non agisce alcuna forza, ovvero quelle in cui le forze elettriche e magnetiche si bilanciano, ovvero quelle la cui velocità può essere determinata tramite la relazione

$$qvB_s = qE_s \quad (I.22)$$

In modo da avere

$$v = \frac{E_s}{B_s} \quad (I.23)$$

la velocità può essere pertanto regolata aggiustando semplicemente le intensità dei campi. Nella regione successiva le cariche selezionate, in moto in un campo magnetico di intensità B , eseguiranno una traiettoria il cui raggio, ricavato tramite la (I.15), è dato da

$$r = \frac{m}{q} \frac{E_s}{B_s B} \quad (I.24)$$

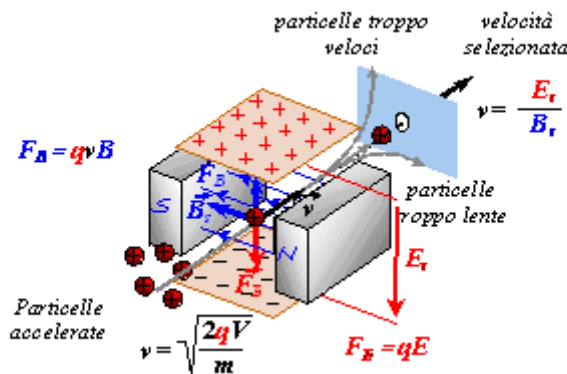


Fig. I.5 - Schema di funzionamento del selettore di velocità (Fonte F. Ciocchi e G. Dattoli, Appunti di Fisica Applicata, Parte Terza).

È pertanto evidente che il raggio della traiettoria, espresso in unità di masse protoniche, potrà essere scritto come

$$r = \frac{(Z + N)m_p}{nq_e} \frac{E_s}{B_s B} \quad (\text{I.25})$$

dove nq_e è la carica dello ione da analizzare⁵, i raggi delle traiettorie di ioni di isotopi diversi potranno essere determinati tramite la relazione

$$\frac{r_{N_1}}{r_{N_2}} = \frac{z_1 + 1}{z_2 + 1} \frac{N_1}{N_2},$$

$$z = \frac{Z}{N} \quad (\text{I.26})$$

La valutazione della corrente di ioni in uscita nelle varie posizioni dello spettrografo viene utilizzata per determinare l'abbondanza relativa di un isotopo rispetto ad un altro, come mostrato in Fig. I.6, relativamente agli isotopi del Krypton.

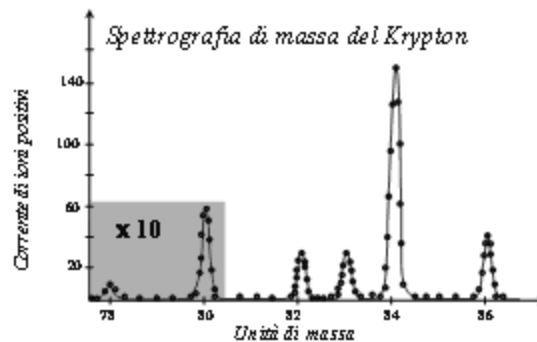


Fig. I.6 - Spettrometria di massa degli isotopi del Krypton (Fonte F. Ciocci e G. Dattoli, Appunti di Fisica Applicata, Parte Terza).

In questo paragrafo abbiamo imparato ad orientarci tra le masse atomiche e abbiamo cominciato a capire come vadano valutati i campi elettrici e magnetici necessari per esperienze relative alla determinazione di tali masse. Nel prossimo paragrafo discuteremo criteri e procedure, altrettanto semplici, per la stima/determinazione delle dimensioni.

I.4. Le dimensioni degli atomi e il Modello di Thomson

Nei paragrafi precedenti abbiamo dato per scontata l'esistenza degli elettroni e ne abbiamo pure fornito la carica e la massa. Prima di entrare nello specifico dell'argomento di questo paragrafo è utile ricordare quali siano stati i fatti teorici e sperimentali che hanno portato alla individuazione di questa particella fondamentale.

L'elettrone venne scoperto da J. J. Thomson nel 1897 e venne inizialmente denominato raggio catodico.

La scoperta fu resa possibile grazie allo sviluppo tecnologico dei tubi da vuoto, utilizzati per gli esperimenti di Thomson come schematicamente illustrato nella Fig. I.7a. In cui viene riprodotto un tubo di Crookes, nella cui prima parte una differenza di potenziale, molto alta, ionizza il gas residuo. Gli ioni, accelerati dalla differenza di potenziale, colpiscono il catodo e rilasciano elettroni,

⁵ Se ad esempio l'elemento è il rame Cu^+ ha carica pari a quella dell'elettrone (sebbene con il segno cambiato) Cu^{++} ha carica doppia e così via.

i quali vengono a loro volta respinti verso la parte esterna, colpiscono sia il gas residuo che le pareti di vetro, determinando radiazione di fluorescenza. La croce maltese, visibile nella Fig. I.7b, serve da elemento intercettante dei raggi emessi che proiettano una “ombra” sul vetro, dimostrando che questi si muovono in linea retta. Quando un potenziale elettrico viene attivato tra le placche nella seconda parte del tubo (Fig. I.7a) il fascio viene deflesso e l’ombra proiettata in alto o in basso, a seconda della polarità del campo elettrico, dimostra che i raggi sono costituiti da particelle cariche.

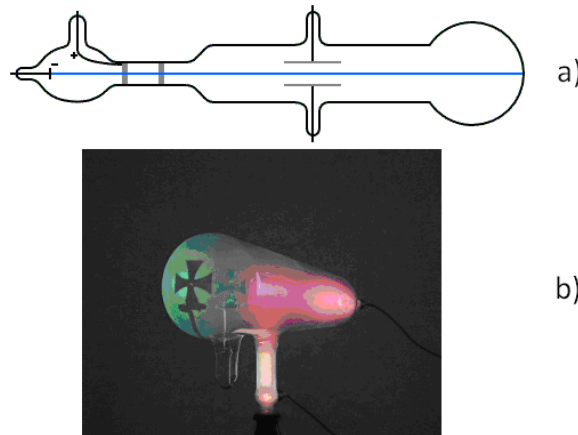


Fig. I.7 – (a) Schema di un Tubo da vuoto e raggi catodici; (b) tubo da vuoto e radiazione di fluorescenza.

Il lavoro di Thomson dimostrò la natura corpuscolare della radiazione e permise di determinarne il rapporto tra la carica e la massa, utilizzando un metodo che costituì il prototipo della spettroscopia di massa illustrata precedentemente.

La misura eseguita da Thomson è schematicamente riportata in Fig. I.8, gli elettroni accelerati dal catodo vengono fatti passare in un campo magnetico (ortogonale al piano di moto degli elettroni) eseguendo una traiettoria circolare

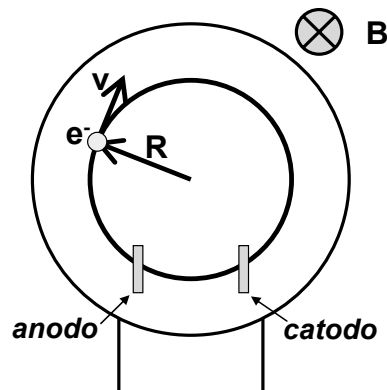


Fig. I.8 – Schema della misura di Thomson per determinare il rapporto e/m per l’elettrone.

La condizione di equilibrio sarà determinata come fatto in precedenza ovvero dall’uguaglianza tra la forza di Lorentz e quella centrifuga per cui si ottiene la seguente relazione (Es)

$$m \frac{v^2}{R} = e v B, \quad (I.27)$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = e V$$

Combinando le due precedenti relazioni si trova

$$\frac{e}{m} = 2 \frac{V}{R^2 B^2} \quad (\text{I.28})$$

Noti i valori di V , B e dopo aver misurato R si ottiene il valore del rapporto carica, massa dell'elettrone, ovvero $\frac{e}{m} \cong 1.758882 \cdot 10^{11} \text{ C/kg}$, la massa può essere desunta dal valore misurato

della carica, tramite l'esperienza di Millikan (**Es**).

Nel paragrafo precedente abbiamo visto come la spettroscopia di massa sia un strumento concettualmente semplice per misurare le masse degli atomi e abbiamo anche visto come semplici considerazioni basate sulla energia di ionizzazione permettano di determinare il raggio dell'atomo, il criterio adottato è, dal punto di vista puramente sperimentale, abbastanza insoddisfacente, si tratta di una stima semi-empirica basata sull'assunto che l'atomo (nel caso particolare quello dell'idrogeno) fosse fatto in un certo modo.

Un criterio di stima che non è basato su alcun "preconcetto" strutturale, se non sul fatto che gli atomi abbiano una forma geometrica che può essere ragionevolmente assunta sferica, è il seguente. Dato un determinato elemento di cui conosciamo la massa molare (M_m) e la densità (ρ_E) possiamo determinarne il volume ed il raggio secondo le semplici relazioni

$$V_A = \frac{M_m}{\rho_E N_L} \rightarrow r_A = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{M_m}{\rho_E N_L}} \quad (\text{I.29})$$

Nel caso del ^{12}C poiché conosciamo la massa molare (12 g) e la densità (2 g/cm^3) possiamo inferire il valore $r_A \cong 2.2 \text{ \AA}$, che è coerente con la stima fatta in precedenza, vedremo nel seguito come vari il raggio atomico al variare degli elementi.

Per ulteriori dettagli su possibili misure del raggio atomico si vedano gli esercizi alla fine del capitolo.

Fino ad ora abbiamo stabilito che gli atomi hanno un peso e una dimensione, ma non abbiamo alcun criterio per dire come siano fatti, se non il fatto che debbano essere elettricamente neutri. All'inizio dello scorso secolo si conosceva l'esistenza degli elettroni e si poteva supporre che esistesse una carica positiva che all'interno dell'atomo controbilanciasse quella degli elettroni, ma non era chiaro come e dove fosse collocata. Uno dei modelli sviluppato da Thomson, lo scopritore degli elettroni, era quello di una "bolla" di carica positiva con gli elettroni immersi in essa come gli acini dell'uvetta in un panettone. Tale modello non è in contraddizione con le considerazioni fino ad ora sviluppate.

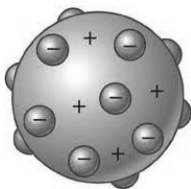


Fig. I.9 - Modello dell'atomo di Thomson, detto anche "a panettone" in quanto le cariche negative sono inserite all'interno della distribuzione di carica positiva come i canditi in un panettone.

La verifica del modello fu suggerita da Geiger, Marsden e Rutherford (GMR)⁶ tramite una tecnica che è stata il prototipo di tutti gli esperimenti mirati allo studio della struttura dei nuclei o dei nucleoni (i protoni e il neutrone le particelle costituenti il nucleo).

La procedura sperimentale proposta era quella di sfruttare una “sonda” che permettesse di penetrare all’interno dell’atomo fornendo informazioni sulla sua struttura. La sonda era costituita dalle già citate particelle α prodotte dal decadimento radioattivo del polonio, sparate su un foglio di elemento pesante di un elemento come, ad esempio, l’oro.

Qualora il modello di Thomson fosse stato vero, ci si sarebbe aspettata una piccola deflessione del fascio di particelle α (si veda la Fig. I.10), cerchiamo di chiarire perché.

L’angolo di deflessione indotto da una sfera uniformemente carica di raggio R è legato alla variazione relativa di impulso Fig. I.10 dalla relazione

$$\sin(\vartheta) = \frac{\Delta p}{p} \cong \frac{F \Delta t}{p} \quad (\text{I.30})$$

dove F è la forza determinata dalla interazione Coulombiana, e $\Delta t = \frac{2R}{v}$ è il tempo di interazione.

In conclusione avremo

$$\sin(\vartheta) \cong k \frac{4Z e^2}{R M v^2} = k \frac{2Z e^2}{R T} \quad (\text{I.31})$$

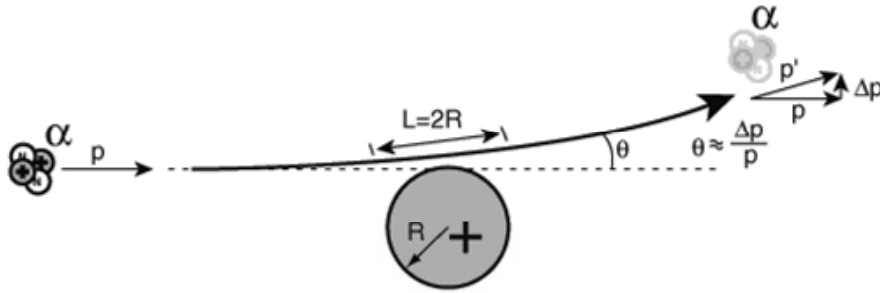


Fig. I.10 –Cinematica dell’interazione tra particelle α , con impulso p , e atomo di Thomson. Il modello assume che il centro diffusore sia una sfera di raggio R con carica positiva distribuita uniformemente. L’angolo di diffusione Thomson da nuclei di oro è $\theta < 0.02^\circ$.

dove R è il raggio dell’atomo, Z è il numero atomico, T l’energia cinetica delle particelle α , e la carica dell’elettrone e $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$.

Ricordando il calcolo fatto a proposito dell’energia di ionizzazione dell’atomo di idrogeno e tenuto conto che l’energia cinetica delle particelle α è $4.87 \cdot 10^6 \text{ eV}$, otteniamo

$$\sin(\vartheta) \cong 1.5 \cdot 10^{-5} Z \frac{R_H}{R} \quad (\text{I.32})$$

⁶ L’esperimento fu eseguito da Geiger e Marsden sotto la direzione di Rutherford che diede la corretta interpretazione dei dati sperimentali forniti dai primi due.

dove con R_H indichiamo il raggio dell'atomo di idrogeno. Nel caso dell'oro si ha $Z = 79, R \cong 174 \text{ pm}$ per cui si ha $\vartheta \cong 3.4 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$, ovvero un angolo di deflessione estremamente piccolo.

I.5. L'esperimento di Geiger-Mersden e il Modello di Rutherford

Hans Wilhelm Geiger e Ernest Marsden nel 1909,^[1] sotto la direzione di Ernest Rutherford al laboratorio di fisica dell'Università di Manchester concepirono un esperimento per verificare la correttezza del modello atomico di Thomson. Tale esperimento è mostrato schematicamente in Fig. I.11

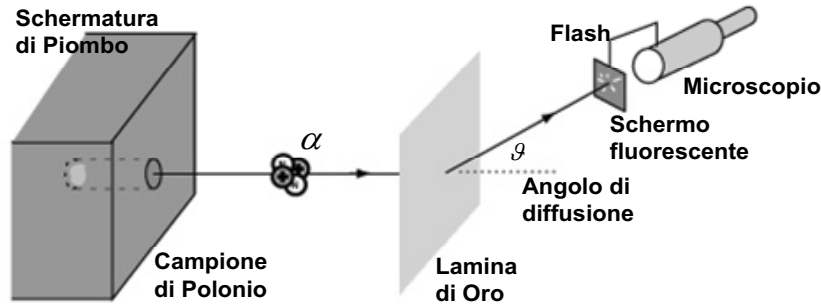


Fig. I.11 - Schema concettuale dell'esperimento GMR, eseguito per verificare il modello atomico di Thomson (Fonte: hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/rutsca.html).

L'esperimento diede dei risultati contrastanti rispetto a quelli attesi dal modello a panettone. I dati sperimentali misero in evidenza un comportamento diverso delle particelle α per cui si misurarono angoli di deflessione significativamente superiori a quelli attesi. Ciò indicava che la carica non poteva essere uniformemente distribuita su tutto il volume dell'atomo.

I risultati ottenuti diedero a Rutherford l'indicazione per elaborare un nuovo modello per la struttura dell'atomo che fosse in accordo con i risultati dell'esperimento. Il nuovo modello richiedeva cariche negative e positive separate, con queste ultime "confinare" in una regione di dimensioni significativamente inferiore a quella dell'atomo.

La formula trovata da Rutherford (**Es**) che fornisce il numero di particelle diffuse ad un certo angolo ϑ a causa della diffusione Coulombiana da una carica "puntiforme", è

$$N(\vartheta) = \frac{N_\alpha \bar{N} L k^2 (Ze^2)^2}{4 d^2 T^2} \frac{1}{\left(\sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right) \right)^4} \quad (\text{I.33})$$

che risulta essere in ottimo accordo con i dati ottenuti da Geiger e Marsden come mostra la Fig. I.12. Il significato dei parametri che compaiono nella (I.33) è il seguente: N_α numero delle particelle α ; $\bar{N}$ densità di atomi per unità di volume; L spessore del materiale costituente il bersaglio; d distanza tra il bersaglio e il rivelatore; T energia cinetica delle particelle α .

Prima di procedere oltre è importante notare che le quantità

$$\left[\frac{kZe^2}{T} \right]^2, \left(\frac{\bar{N} L}{d^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.34})$$

hanno le dimensioni di una superficie, pertanto potremo scrivere l'eq. (I.33) come segue

$$\begin{aligned}
 N(\vartheta) &= \frac{\sigma_R^2}{\Lambda^2} N_\alpha, \\
 b &= \frac{k(Ze^2)}{T} \frac{1}{2 \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)^2}, \\
 \Lambda &= \sqrt{\frac{d^2}{N L}}
 \end{aligned}
 \tag{I.35}$$

Scritta in questo modo, la formula di Rutherford assume un significato statistico e il rapporto tra le due superfici può essere interpretato come una sorta di probabilità di diffusione (scattering) delle particelle ad un certo angolo. La quantità $\sigma_R = \pi b^2$ viene detta sezione d'urto di Rutherford (**Es**). Quali sono le implicazioni dei dati di Geiger e Mersden? La risposta più banale è che essi sono in perfetto accordo con la formula di Rutherford, derivata (**Es**) sotto l'assunzione che il centro diffusore fosse molto più pesante delle particelle incidenti e dunque che il suo rinculo dopo l'urto fosse trascurabile e che fosse "puntiforme", le dimensioni del nucleo non appaiono infatti nella formula di Rutherford.

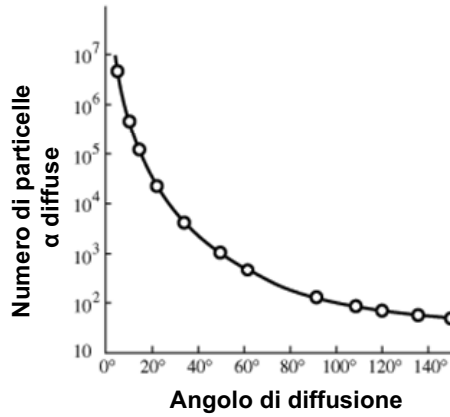


Fig. I.12 – Confronto tra i risultati dell'esperimento GMR (cerchi) e le previsioni dell'equazione (I.33) (linea continua).

Il modello che emergeva dai risultati sperimentali e dalla loro interpretazione è dunque quello di una carica centrale quasi puntiforme⁷ circondata da cariche negative in moto "circolare" intorno ad esso. Tali risultati sollevarono immediatamente una obiezione:

Il sistema così concepito non poteva essere stabile, gli elettroni soggetti alla forza centripeta avrebbero perduto radiazione e sarebbero "caduti" spiralizzando sul nucleo

Quanto finora riportato costituiscono i fatti teorici e sperimentali, le nuove idee che ne emersero diedero origine alla Meccanica Quantistica che fornì uno schema concettuale in grado di dissipare tutti i dubbi.

⁷ L'aggettivo puntiforme dipende dalla energia del proiettile, discuteremo nel seguito le deviazioni dall'esperimento GMR quando si utilizzano particelle sonda con energie superiori.

ESERCIZI & COMPLEMENTI I

La parte che segue, sbrigativamente designata nel testo con **Es**, è parte integrante nel capitolo e qui verranno trattati gli argomenti cui bisogna dedicare maggiore attenzione sia dal punto di vista “tecnico” sia per quanto concerne la parte di dettaglio sperimentale, computazionale e matematico. Il testo precedente del capitolo è stato concepito in modo da privilegiare i fatti sperimentali e le idee che li hanno motivati o che da essi hanno tratto spunto, nelle parti che seguono cercheremo di “sostanzare” gli argomenti trattati in precedenza, fornendo gli elementi per una comprensione quantitativa. Nel seguito con **Es.** (seguito da un numero progressivo e dal riferimento al capitolo corrente) indicheremo argomenti che possono essere considerati come esercizi, ma in senso un po’ lato; tratteremo infatti questioni di dettaglio lasciate in sospeso nel corpo principale del Capitolo. Indicheremo invece con **C.** commenti e/o amplificazioni di questioni solo accennate, che necessitano di approfondimenti di natura concettuale.

Es-I.1. L’esperimento di Millikan fornì la prima misura quantitativa della carica dell’elettrone, uno schema dell’apparato utilizzato viene riportato nella Fig. I.13, lo si illustri sia concettualmente che quantitativamente.

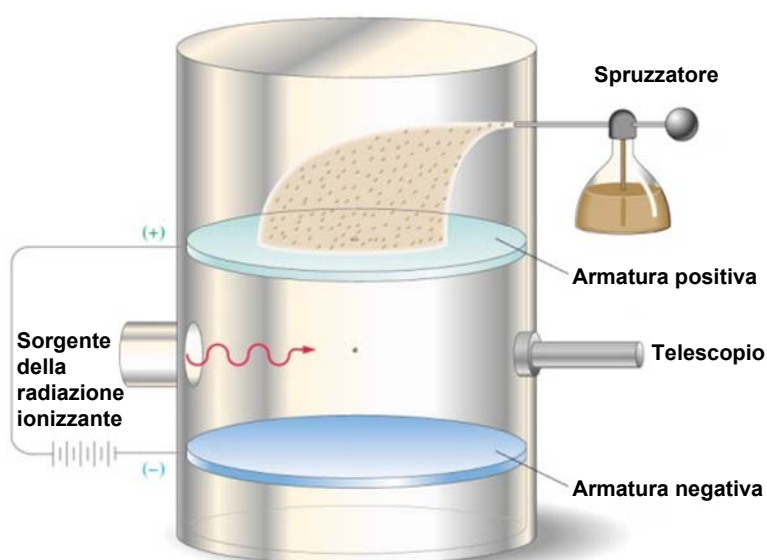


Fig. I.13 – Schema dell’apparato per l’esperimento di Millikan.

L’idea che portò alla concezione dell’esperimento di Millikan è piuttosto semplice.

Uno spruzzatore viene utilizzato per produrre goccioline d’olio, che cadono in una camera al di sopra di un piatto con un foro, quelle che passano oltre vengono ionizzate da una opportuna sorgente di radiazione⁸, gli ioni si muovono tra le armature di un condensatore.

Il telescopio viene utilizzato per seguire il moto delle goccioline, in modo da misurare i tempi di discesa e quindi le velocità. Il campo applicato serve a bilanciare la forza peso e la carica può essere scritta come

⁸ La ionizzazione delle gocce può avvenire sia nello spruzzatore, sia a causa della radiazione ionizzante, in quest’ultimo caso anche l’aria viene ionizzata e gli elettroni presenti nell’ambiente possono “attaccarsi” agli ioni azzerando o cambiando la carica dello ione. Questo non è comunque un problema dal punto di vista sperimentale. La scelta dell’olio è dovuta al fatto che serve un materiale con densità sufficientemente alta da non evaporare e/o cambiare forma durante le misure.

$$Q_o = \frac{d M g}{V} \quad (\text{E-I.1})$$

Dove M è la massa della gocciolina, V il potenziale applicato, d la distanza tra le armature e g l'accelerazione di gravità.

Per calcolare il calore della carica è necessario conoscere il valore della massa delle goccioline. Assumendo per queste ultime una forma perfettamente sferica, la massa è data da

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_o \quad (\text{E-I.2})$$

dove r è il raggio della goccia e ρ_o è la densità dell'olio.

Dopo il transitorio (che include la caduta al di sopra del foro) le gocce in assenza di campo assumono una velocità limite determinata dalla eguaglianza della forza di Stokes e gravitazionale. Indicando la forza di Stokes come

$$F_s = 6 \pi r \eta v_l \quad (\text{E-I.3})$$

dove r è il raggio della goccia, η la viscosità dell'aria, v_l la velocità limite, ed uguagliandola alla forza peso si ottiene

$$r^2 = \frac{9}{2} \frac{\eta v_l}{g \rho_o} \quad (\text{E-I.4})$$

La conoscenza del raggio, che si ottiene misurando la velocità limite come $v_l = \frac{d}{T}$ dove T è il tempo impiegato dalla goccia per “cadere” sul secondo piatto, permette di risalire alla massa della goccia. Quando viene acceso il campo elettrico, la discesa della goccia non si blocca, poiché la differenza di potenziale nota applicata ne determina la salita (o la discesa) con una nuova velocità limite v^* . In queste condizioni avremo

$$Q_o \frac{V}{d} - M g = 6 \pi r \eta v^* \quad (\text{E-I.5})$$

a questo punto tutti i parametri sono sotto controllo, v^* può essere misurata dal tempo di salita, per cui

$$Q_o = \frac{d}{V} 6 \pi r \eta (v^* + v_l) \quad (\text{E-I.6})$$

Se si eseguono molte misure si è in grado di stabilire che la carica determinata dalla ionizzazione è un multiplo intero del valore $e \cong -1.6 \cdot 10^{-19} C$. L'analisi dei dati fornì, all'epoca, un valore della carica prossimo a quello attualmente misurato⁹.

⁹ Il valore di $1.59 \cdot 10^{-19} C$ ottenuto dalle misure sembra possa essere dovuto a una non corretta stima del coefficiente di viscosità.

L'esperimento di Millikan venne dopo la misura del rapporto $\frac{e}{m}$ ad opera di Thomson, pertanto la conoscenza della carica dell'elettrone permise, anche se indirettamente, quella della massa. Il seguente esercizio può essere utile per prendere dimestichezza con le quantità fisiche di cui stiamo discutendo.

Es-I.2. Nella Fig. I.14 viene mostrato un tubo Teltron, che è composto da un tubo da vuoto riempito da idrogeno molecolare alla pressione di 1 Pa , all'interno del bulbo è posto un catodo emettitore. Gli elettroni emessi e successivamente accelerati, si muovono nel campo magnetico generato da due bobine di Helmholtz. Il sistema viene utilizzato per misurare il rapporto e/m . Si dimensiona l'esperimento assumendo che le dimensioni del Bulbo non eccedano le decine di centimetri.

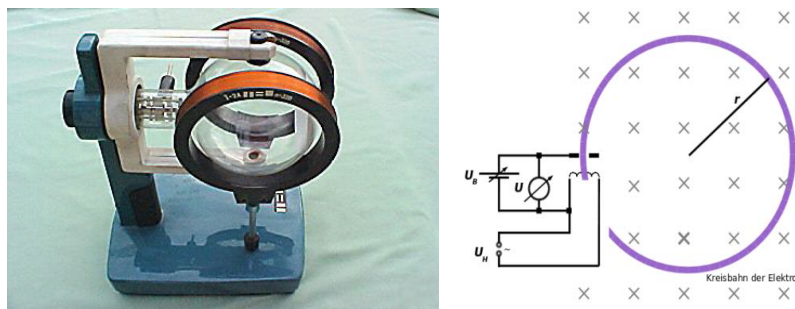


Fig. I.14 - Tubo Peltron per la misura di e/m .

L'oggetto della discussione non è quello di reinventare l'esperimento di Thomson, ma più semplicemente quello di capire quali debbano essere i valori numerici dei campi elettrici e magnetici per un esperimento dimostrativo.

Il valore del campo magnetico può essere calcolato, come già sappiamo dalla relazione

$$B \cong \frac{m}{e} \frac{v}{r} \quad (\text{E-I.7})$$

La velocità viene stimata dalla differenza di potenziale applicata, per cui

$$\frac{1}{2} m v^2 = e \Delta V. \quad (\text{E-I.8})$$

Esprimendo tutto in termini della velocità della luce avremo

$$v = c \sqrt{\frac{2e\Delta V}{mc^2}} \quad (\text{E-I.9})$$

$$mc^2 \cong 0.511 \cdot 10^6 eV$$

Se assumiamo una ddp $\Delta V \cong 5 \cdot 10^4$ otterremo $v \cong 0.44 c$ e un campo magnetico $B \cong 1.5 \cdot 10^{-2} T$.

Le bobine di Helmholtz, riportate in Fig. I.15, sono progettate per assicurare un valore costante del campo magnetico tra le stesse. Il valore del campo sull'asse è dato dalla relazione

$$B = \left(\frac{4}{5}\right)^{\frac{3}{2}} \mu_0 \frac{nI}{R}, \quad (\text{E-1.10})$$

$$\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ Tm} / \text{A}$$

dove n è il numero delle spire, R e I rispettivamente il raggio e la corrente di ciascuna spira e μ_0 la permeabilità magnetica del vuoto.

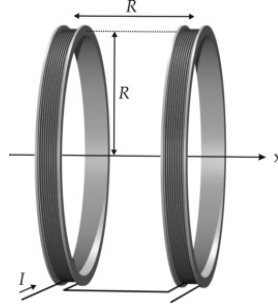


Fig. I.15 - Bobine di Helmholtz.

Il campo richiesto si può dunque ottenere con $nI \cong 1.7 \text{ kA}$.

Durante la rotazione gli elettroni urtano il gas eccitandolo, la traiettoria degli elettroni viene visualizzata attraverso la luce di **fluorescenza** emessa dal gas (idrogeno) nel processo di diseccitazione. Questo meccanismo verrà discusso nel seguito.

Es-I.3. Il numero di Avogadro e la Teoria Atomica della Materia

L'idea che la materia potesse essere composta da atomi e/o molecole non era affatto data per scontata. Nei primi anni del secolo ventesimo gli oppositori della teoria erano piuttosto numerosi, grandi scienziati (come ad esempio Mach e Ostwald) avevano espresso forti perplessità e le argomentazioni contro erano tutt'altro che immotivate.

Nel seguito discuteremo la fenomenologia del cosiddetto moto Browniano, la cui comprensione contribuì in maniera determinante all'affermazione della teoria atomica, convincendo anche gli scettici più irriducibili. Il fenomeno in questione riguarda il moto casuale di particelle di soluto in sospensione in un solvente. Data la natura statistica degli argomenti che tratteremo nel seguito, riteniamo opportuni alcuni richiami di meccanica statistica.

Problemi relativi a sistemi termodinamici che includano l'evoluzione di molte particelle identiche, ma indistinguibili, non sono trattabili tramite l'utilizzo di concetti che coinvolgono la sola meccanica Newtoniana o la termodinamica classica. E' pertanto necessario fare ricorso a metodi probabilistica. In tale ambito la probabilità che una particella, appartenente ad un certo insieme di particelle indistinguibili ad una data temperatura, occupi un livello di energia E è legata dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann

$$f(E) = \frac{1}{C} e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (\text{E-I.11})$$

Dove C è una costante di normalizzazione¹⁰, k_B è la costante di Boltzmann e T è la temperatura assoluta.

Dalla relazione precedente segue che l'energia media delle particelle costituenti il sistema è

$$\langle E \rangle = \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{k_B T}} dE = k_B T \quad (\text{E-I.12})$$

In generale il moto di un singolo costituente in un sistema composto da $\bar{N}$ particelle per unità di volume è caratterizzato da una velocità media $\langle v \rangle$ e da un libero cammino medio l_d , definito come la distanza minima percorsa dalla particella tra un urto ed il successivo.

Con riferimento alla Fig. I.16 e, indicando con πd^2 le dimensioni della particella, possiamo concludere che tale quantità è specificata dalla distanza che sarebbe percorsa con velocità $\langle v \rangle$ divisa per la frequenza degli urti, ovvero

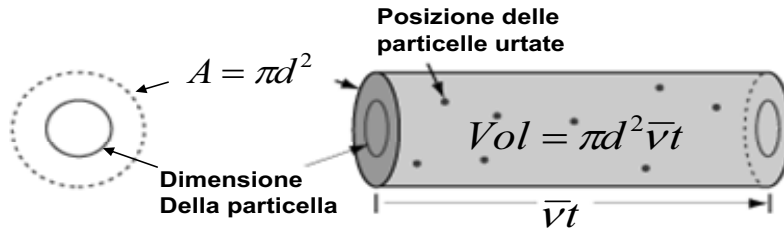


Fig. I.16 – Cammino libero medio definito come la distanza minima percorsa dalla particella tra un urto ed il successivo.

$$l_d = \frac{\langle v \rangle t}{\pi d^2 \langle v \rangle t \bar{N}} = \frac{1}{\pi d^2 \bar{N}} \quad (\text{E-I.13})$$

Come già accennato, con il termine moto Browniano si indica il moto disordinato di micro-particelle, aventi dimensioni dell'ordine dei millesimi di millimetro (micron), presenti in fluidi o in sospensioni fluide. Il fenomeno, noto sin dalla fine del XVIII secolo ad opera del lavoro di fisiologi e biologi, veniva interpretato come l'effetto degli urti tra le molecole del solvente, soggette all'agitazione termica, e le particelle in sospensione (si veda la Fig. I.17).

L'obiezione degli scettici era associata al fatto che il trasferimento di momento da parte delle molecole sarebbe stato, per ragioni di dimensioni, del tutto insufficiente per causare effetti sulla scala di quelli osservati.

La fenomenologia dei processi che danno luogo ai moti Browniani è complessa e pertanto saremo obbligati a visualizzare la relativa dinamica seguendo un punto di vista semplificato. Sebbene ogni particella in sospensione segua un moto estremamente complicato¹¹, la relativa distribuzione (densità di particelle colloidali nel fluido) può essere seguita utilizzando una equazione di

¹⁰ Si noti che se il sistema può assumere tutti i valori di energia compresi tra E_1, E_2 , dalla condizione $\int_{E_1}^{E_2} f(E) dE = 1$ otteniamo per la costante di normalizzazione $C = \frac{kT}{e^{\frac{E_1}{k_B T}} - e^{\frac{E_2}{k_B T}}}$; in particolare se

$E_1 = 0, E_2 \rightarrow \infty$ $C = k_B T$.

¹¹ Nel seguito useremo come intercambiabili gli aggettivi Casuale, aleatorio, stocastico.

diffusione equivalente a quella del calore (per semplicità faremo riferimento al caso unidimensionale)¹²

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{N}(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \bar{N}(x,t) \quad (\text{E-I.14})$$

$$\bar{N}(x,0) = \bar{N}_0(x)$$

Il coefficiente di diffusione D gioca in questo contesto un ruolo determinante, infatti regola i tempi della diffusione della distribuzione delle particelle all'interno del solvente.

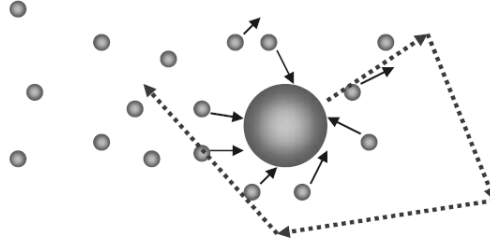


Fig. I.17 - Rappresentazione schematica dell'effetto dell'agitazione termica delle molecole del soluto sulle particelle in sospensione.

Un esempio di evoluzione (bidimensionale) di una distribuzione, inizialmente molto concentrata, viene mostrata in Fig. I.18 dove i relativi tempi di diffusione sono misurati in unità del coefficiente di diffusione.

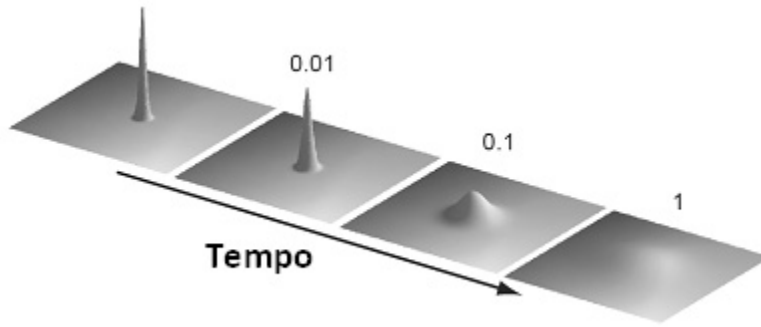


Fig. I.18 - Evoluzione rispetto al tempo di una distribuzione soggetta ad un processo diffusivo.

Dal punto di vista dimensionale si ha evidentemente che $[D] = \left[\frac{L^2}{T} \right]$, se la distribuzione di densità iniziale nella eq. (E-I.14) è una gaussiana, ovvero

$$\bar{N}_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{E-I.15})$$

¹² Ritorniamo ampiamente nel seguito sulle tecniche di soluzione di questo tipo di equazioni in particolare in riferimento alla soluzione della equazione di Schroedinger.

Troveremo che la distribuzione ad un istante successivo sarà fornita da

$$\bar{N}_0(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma(t)^2}} \quad (\text{E-I.16})$$

$$\sigma(t) = \sqrt{\sigma^2 + Dt}$$

se la distribuzione iniziale è molto stretta o per tempi sufficientemente lunghi troveremo che lo scarto quadratico medio della distribuzione è dominato dagli effetti diffusivi, tramite la relazione

$$\sigma(t)^2 = \langle x^2 \rangle \cong Dt. \quad (\text{E-I.17})$$

Cerchiamo di specificare più quantitativamente le grandezze numeriche coinvolte onde apprezzare le difficoltà interpretative e i relativi problemi sperimentali

- a) Il raggio a delle particelle in sospensione è dell'ordine delle frazioni di micrometri ($1\mu m = 10^{-6} m$)
- b) Il moto termico di queste particelle è molto più lento di quello degli atomi costituenti il solvente ed è il risultato delle frequenti collisioni casuali (random) associate alle variazioni di densità del fluido
- c) Le scale dei tempi coinvolte nel processo sono essenzialmente tre e riguardano: il tempo τ_A dei moti su scala atomica, il tempo di rilassamento τ_R delle velocità delle velocità degli atomi e il tempo di diffusione τ_D in cui le particelle Browniane diffondono su una lunghezza pari al loro raggio.

I tre tempi hanno scale estremamente diverse e infatti notiamo che la scala atomica è fissata dai tempi necessari perché la singola particella di solvente si sposti su una lunghezza di “cammino libero medio”, ovvero

$$\tau_A \cong \frac{l_d}{\sqrt{\langle v^2 \rangle}} \cong 10^{-12} s, \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (\text{E-I.18})$$

Il secondo viene fissato dai tempi di rilassamento delle velocità degli atomi del solvente che trasferiscono il loro impulso alle particelle del soluto, potremo, pertanto, visualizzare il processo come un fenomeno di attrito, descrivendolo in termini dell'equazione differenziale

$$m \frac{dv}{dt} = -\tilde{\gamma} v \Rightarrow v = v_0 e^{-\frac{t}{\tau_R}}, \tau_R = \frac{m}{\tilde{\gamma}} \quad (\text{E-I.19})$$

dove $\tilde{\gamma}$ è il relativo coefficiente di attrito, legato al già citato parametro di Stokes dalla relazione

$$\tilde{\gamma} = 6\pi\eta a \quad (\text{E-I.20})$$

possiamo così ricavare il seguente valore di riferimento $\tau_R \cong 10^{-3} s$.

Infine, se definiamo il tempo di diffusione come $\tau_D \cong \frac{a^2}{D}$, si trova, sperimentalmente, una relativa scala dei tempi dell'ordine di minuti o perfino di ore.

L'eq. (E-I.14) non è corretta sulle scale dei tempi di diffusione, perché essa prevede che le velocità vadano a zero per tempi lunghi ($t \gg \tau_R$), cosa contraddetta dall'esperienza, visto che il moto Browniano non implica alcuna (sensibile) diminuzione di temperatura.

Senza entrare in una discussione complicata, possiamo provare a riconsiderare l'eq. (E-I.19) riscritta come ($v = \frac{d}{dt} x$)

$$m x \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\gamma}{2} \frac{d}{dt} x^2 + A x \quad (\text{E-I.21})$$

che si riduce all'eq. (E-I.19) quando il coefficiente $A=0$. Riscriviamo ora la precedente equazione nella forma

$$m \frac{d}{dt} \left(x \frac{d^2 x}{dt^2} \right) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{\gamma}{2} \frac{d}{dt} x^2 + A x \quad (\text{E-I.22})$$

L'equazione che abbiamo scritto tiene conto della evoluzione di una particella di solvente soggetta ad un termine dissipativo ed un termine casuale A , responsabile del meccanismo di diffusione se mediamo l'equazione su tempi molto lunghi, tenendo conto che

$$\left\langle x \frac{dx}{dt} \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle, \quad (\text{E-I.23})$$

Che a causa della casualità del processo

$$\langle A x \rangle = 0 \quad (\text{E-I.23})$$

e che, in condizioni di quasi equilibrio, si ha

$$m \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = k_B T \quad (\text{E-I.24})$$

otteniamo

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \frac{\gamma}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = k_B T \quad (\text{E-I.25})$$

da cui si ottiene

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = C e^{-\frac{t}{\tau_R}} + \frac{2k_B T \tau_R}{m} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_R}}). \quad (\text{E-I.26})$$

Il risultato di questo ragionamento (molto carente dal punto di vista del rigore matematico) è che sulla scala dei tempi lunghi

$$\langle x^2 \rangle \cong \frac{2k_B T \tau_R}{m} t = \frac{1}{3} \frac{k_B T}{\pi \eta a} t. \quad (\text{E-I.27})$$

Visto che la costante di Boltzmann è esprimibile in termini del numero di Avogadro come $k_B = \frac{R}{N_A}$ possiamo concludere che il coefficiente di diffusione del moto Browniano è dato dalla relazione

$$D = \frac{1}{3} \frac{R T}{N_A \pi \eta a} \quad (\text{E-I.28})$$

detta di Einstein. Una ulteriore conseguenza della relazione precedente è che, una volta misurata la $\langle x^2 \rangle$ della diffusione (noti tutti gli altri parametri) si può avere una stima del numero di Avogadro.

L'esperimento effettuato da Perrin (1913) fornì la prova tangibile della struttura atomica della materia.

Es-I.4. Dettaglio sulla fisica dell'atomo di Thomson.

Il modello dell'atomo di Thomson è estremamente elegante e, almeno per quanto riguarda gli autori di queste lezioni, più affascinante del modello di Bohr-Rutherford. Il problema è che non ha retto al vaglio della prova sperimentale.

Consideriamo un atomo di idrogeno; secondo il modello di Thomson un elettrone si trova all'interno di una densità di carica positiva, in base al teorema di Gauss esso sarà soggetto ad una forza del tipo

$$F = -k\rho e r \quad (\text{E-I.29})$$

dove ρ è la densità di carica. L'elettrone è dunque legato tramite una forza di tipo elastico e si muoverà eseguendo un moto armonico regolato dall'equazione

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} r &= -\Omega^2 r, \\ \Omega^2 &= \frac{k \rho e}{m} \end{aligned} \quad (\text{E-I.30})$$

Che, nel caso dell'atomo di idrogeno, fornisce un periodo di oscillazione pari a $2.8 \cdot 10^{-16} s$, l'elettrone è soggetto a tali oscillazioni solo se "perturbato" dalla posizione di equilibrio, situata al centro della carica. Quando se ne allontana ritorna nella posizione di equilibrio a causa degli effetti di richiamo elastico e di irraggiamento.

Nel caso di un atomo con due elettroni si possono sviluppare analoghe considerazioni. L'equilibrio viene assicurato dall'effetto di "richiamo" della carica positiva e dalla repulsione Coulombiana tra i due elettroni. Ritorneremo sull'argomento nel seguito

Es-I.5. Derivazione della Formula di Rutherford.

Da un punto di vista “pratico” la formula di Rutherford serve a definire la sezione d’urto del processo di diffusione Coulombiana. Abbiamo già fatto notare che la sezione d’urto ha un significato statistico e che permette di definire il numero di particelle incidenti, deflesse ad un certo angolo. Nella Fig. I.19 riportiamo la geometria del processo di diffusione, che, da un punto di vista dinamico, può essere visualizzato come l’interazione tra una particella ed una forza centrale determinata dalla repulsione Coulombiana, assumeremo il centro diffusore sufficientemente pesante da essere fermo durante l’urto.

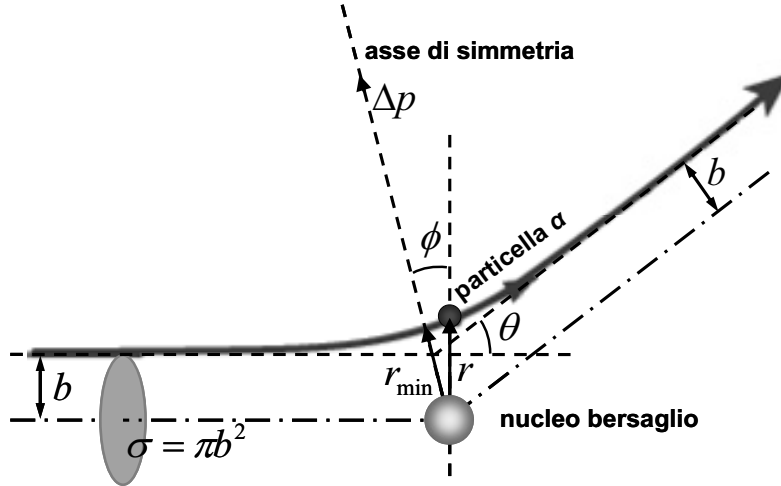


Fig. I.19 – Geometria della diffusione Rutherford: b parametro di impatto, θ angolo di diffusione, ϕ angolo di inclinazione, r distanza dal centro diffusore, r_{min} distanza minima, σ sezione d’urto. La relazione tra il numero di particelle diffuse (R_D) ad angolo θ

rispetto alle particelle incidenti (R_i) è data da $\frac{R_D}{R_i} = \frac{N_A L \rho \sigma}{A \cdot 10^{-3} \text{ kg}}$ dove L, ρ ed A sono lo

spessore, la densità e il numero atomico del foglio diffusore e N_A il numero di Avogadro.

Da un punto di vista meccanico, il problema è piuttosto semplice visto che le forze in gioco sono conservative e che quindi dovremmo aspettarci conservazione dell’energia e del momento angolare. La quantità rilevante, nella discussione che segue, è il parametro d’impatto b , che definisce la sezione d’urto attraverso la relazione

$$\sigma = \pi b^2 \quad (\text{I.32})$$

Il problema è dunque il calcolo del parametro d’urto, in particolare come questo sia legato all’angolo di deflessione θ . Il problema può essere risolto in svariati modi, forse il più semplice è la via geometrica.

Ricordiamo prima di tutto che l’energia totale del sistema può essere scritta nella forma

$$E = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + \frac{1}{2} m (r \dot{\phi})^2 + 2k \frac{Z e^2}{r} \quad (\text{E-I.32})$$

dalla conservazione del momento angolare (si veda la Fig. I.19) segue che

$$m v_0 b = m r^2 \frac{d\phi}{dt} \quad (\text{E-I.33})$$

Per cui otteniamo

$$E = \frac{1}{2} m \left(\dot{r}^2 + \frac{l^2}{r^2} \right) - \frac{\alpha}{r}$$

$$l = v_o b,$$

$$\alpha = -2kZ e^2$$
(E-I.34)

Possiamo ora esprimere la costante E (si ricordi che l'energia si conserva) tenendo conto che, in corrispondenza del raggio minimo, indicato in Fig. I.19 si ha che la velocità del proiettile è nulla avremo

$$E = \frac{1}{2} m \frac{l^2}{r_{\min}^2} - \frac{\alpha}{r_{\min}}$$
(E-I.35)

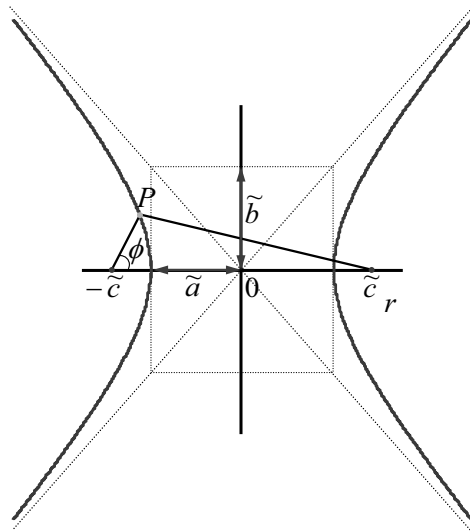


Fig. I.20 – Definizione del sistema di coordinate Polari per l'equazione dell'iperbole.

Ricordiamo ora che la traiettoria di una carica soggetta ad un potenziale (centrale) Coulombiano repulsivo è una iperbole, la cui equazione in coordinate polari si scrive come Fig. I.20

$$r = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos(\phi)},$$

$$p = \frac{\tilde{b}^2}{\tilde{a}},$$

$$\varepsilon = \frac{\tilde{c}}{\tilde{a}}$$
(E-I.36)

dove ε è l'eccentricità della ellisse, $\tilde{b}, \tilde{a}$ i semiassi e $(|\tilde{c}|, 0)$ le coordinate dei due fuochi della conica. In corrispondenza del raggio minimo si ha $\phi = 0$, per cui

$$\frac{p}{r_{\min}} = 1 + \varepsilon$$
(E-I.37)

Assumendo di poter scrivere l'energia in termini dell'eccentricità, come

$$E = \frac{\alpha^2}{2ml^2}(\varepsilon^2 - 1) \quad (\text{E-I.38})$$

possiamo esprimere i parametri geometrici della traiettoria (ε, p) in termini delle quantità fisiche. Sostituendo, nell'equazione precedente, il valore calcolato dalla eq. (E-I.37) e confrontando il risultato con la (E-I.34) si ottiene

$$p = \frac{ml^2}{|\alpha|} = m \frac{(bv_0)^2}{|\alpha|} \quad (\text{E-I.39})$$

$$\varepsilon = \frac{ml^2}{r_{\min} |\alpha|} - 1$$

In questo modo abbiamo caratterizzato la traiettoria in termini di tutti i parametri cinematici. L'angolo di inclinazione dell'asintoto all'iperbole ϕ_∞ si ottiene dall'eq. (E-I.36) secondo la relazione

$$\phi_\infty = \lim_{r \rightarrow \infty} \phi$$

$$\cos \phi_\infty = -\frac{1}{\varepsilon} \quad (\text{E-I.40})$$

Il parametro d'urto è dunque legato a ϕ_∞ tramite l'identità

$$b^2 = \frac{\alpha^2}{2m} \frac{1}{(Ev_0)^2} (\tan(\phi_\infty))^2 \quad (\text{E-I.41})$$

Ottenuta combinando le eq. (E-I.38-I.40). L'angolo di diffusione ϑ è complementare a quello di inclinazione dell'asintoto (Fig. I.21b)

$$\vartheta = \pi - 2\phi_\infty \quad (\text{E-I.42})$$

otteniamo infine la seguente espressione per il parametro d'urto

$$b^2 = \frac{\alpha^2}{2m} \frac{1}{(Ev_0)^2} \frac{1 + \cos(\vartheta)}{1 - \cos(\vartheta)} \quad (\text{E-I.43})$$

da cui segue la sezione d'urto come specificata in precedenza.

Es-I.5.1. Si determini la formula che lega la distanza di minimo avvicinamento $r_{\min}$ al parametro di impatto b .

Torneremo nel seguito sul problema della diffusione Rutherford affrontando l'argomento utilizzando i metodi e i concetti della meccanica quantistica, in cui descriveremo le condizioni in

cui la trattazione finora adottata è insufficiente, per spiegare le deviazioni dalla formula di Rutherford classica, che tratta il nucleo come un bersaglio fisso puntiforme.

Prima di chiudere teniamo a sottolineare che la determinazione della frazione di particelle deflesse rispetto a quelle incidenti (e dunque il numero di conteggi del rivelatore) dipende da un fattore moltiplicativo che tiene conto sia della densità volumetrica delle particelle costituenti il bersaglio (nel caso dell'esperimento GM con atomi di oro) e dello spessore del foglio (per ulteriori dettagli si veda la Fig. I.19).

CAPITOLO II

ELETTRONI, FOTONI E ONDE MATERIALI

II.1. La Radiazione di Corpo Nero

Nel capitolo precedente abbiamo delineato il quadro di quale fosse la situazione sperimentale agli inizi del XIX secolo a proposito della struttura dell'atomo. Non abbiamo ancora accennato ad alcuna ipotesi di “*quantizzazione*” ovvero che esistano quantità fisiche (come l'energia) che assumono solo determinati valori.

In questo paragrafo e nei due successivi discuteremo i fatti sperimentali e teorici che aprirono la strada all'introduzione del concetto di *quanto*; in particolare la radiazione di corpo nero, effetto fotoelettrico e le righe spettrali dell'atomo di idrogeno. Seguiremo le linee essenziali facendo attenzione allo sviluppo concettuale, i necessari dettagli di calcolo vengono presentati negli esercizi. Pur non avendo accennato ad alcuna ipotesi di quantizzazione, abbiamo dato per scontato che esista una carica fondamentale (quella dell'elettrone) e che tutte le altre cariche siano un multiplo intero di questa. Inoltre dalla discussione è emerso che la materia ha una struttura granulare, dal momento che è “costruita” tramite corpuscoli quali gli elettroni e particelle pesanti come i nuclei (I protoni e i neutroni non erano stati né ipotizzati, né vi erano indicazioni sperimentali in merito).

È evidente che le particelle non bastano, nel gioco devono entrare anche le forze, l'esistenza dell'atomo non sarebbe possibile senza il legame Coulombiano. Le interazioni elettromagnetiche sono dunque, a pieno titolo, una componente della materia. Che la radiazione elettromagnetica fosse “contenuta” all'interno della materia stessa era un dato di fatto testimoniato da una infinità di constatazioni sperimentali, ma quello che maggiormente costituiva materia di “scandalo” era la *radiazione di corpo nero*.

Prima di entrare nello specifico supponiamo di misurare la densità di potenza della radiazione solare e di fare le cose in modo da fornire tale valore in funzione della lunghezza d'onda delle varie componenti. Il risultato delle nostre misure dovrebbe essere simile a quanto riportato nella Fig. II.1a, tenendo conto che il sole è una sorgente emettente alla temperatura di $6000\text{ }^{\circ}\text{K}$, ripetendo l'esperimento con sorgenti a differenti valori della temperatura otterremmo quanto mostrato in Fig. II.1b.

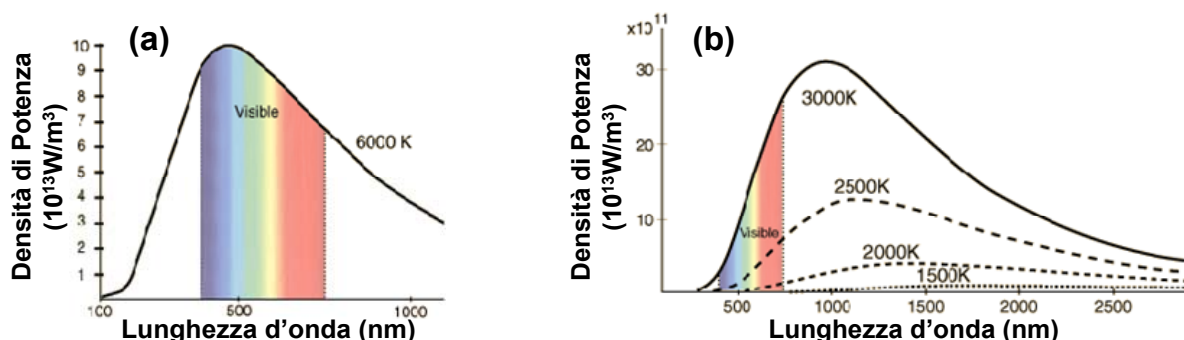


Fig. II.1 - Spettro di radiazione di Corpo nero (Fonte <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hph.html>). Viene riportata la distribuzione della densità di Potenza in funzione della lunghezza d'onda. Si vede che all'aumentare della temperatura il picco della distribuzione si sposta verso lunghezze d'onda minori.

L'analisi dei dati sperimentali ci permetterebbe di concludere quanto segue

- a) Le curve hanno una forma universale tendente a zero per le basse e le alte lunghezze d'onda
- b) La variabile in grado di “catturare” la dipendenza dalla temperatura e dalla lunghezza d'onda potrebbe essere data da

$$\theta \propto \frac{1}{\lambda T} \quad (\text{II.1})$$

Riguardo a questo ultimo punto, notiamo che la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica è legata alla frequenza ν dalla relazione

$$\begin{aligned} \lambda \nu &= c, \\ \nu &= \frac{\omega}{2\pi} \\ \theta &= b \frac{\nu}{T} \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

Per cui la costante di proporzionalità b sarà uno degli elementi chiave della discussione che segue. Potremmo però speculare sulle sue dimensioni notando che θ deve essere una quantità adimensionale per cui potremmo fare in modo da porre

$$\theta = \frac{a\nu}{KT} \quad (\text{III.3})$$

dove $K = 1.3806488 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ è la costante di Boltzmann.

Poiché KT ha le dimensioni di una energia ci aspettiamo che la costante a sia dimensionalmente specificata da una energia per un tempo ovvero da una azione (le stesse dimensioni del momento angolare) vedremo nel seguito che le cose stanno veramente così.

Proviamo ora a derivare la forma analitica della curva utilizzando non la trattazione originale di Planck, risalente al 1900, ma quella successiva di Einstein del 1917, in cui vennero introdotte le basi per la Fisica dei laser.

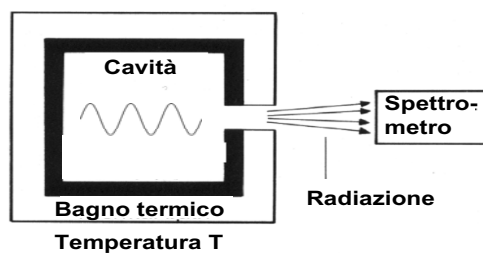


Fig. II.2 – Schema di una cavità di Corpo Nero. La cavità consta di pareti perfettamente riflettenti tenute a temperatura costante tramite un bagno termico, la radiazione emessa viene analizzata tramite uno strumento detto spettrometro (Es) che ne determina sia l'intensità (definita come l'energia per unità di tempo e di superficie) e la frequenza.

Abbiamo parlato di *radiazione di corpo nero* senza però definirla adeguatamente. Con tale termine, o anche con *radiazione da cavità* si intende un “sistema” che assorbe tutta la radiazione incidente su di esso e riemette energia che dipende solo dal sistema emettente ed è indipendente da quella incidente.

La cavità, il cui schema è illustrato in Fig.II.2, risulterà essere “riempita” di radiazione elettromagnetica le cui lunghezze d’onda sono compatibili con i modi della cavità stessa (E_s), per quanto riguarda i processi di emissione ed assorbimento assumeremo inoltre quanto segue

- i) I processi di assorbimento e di emissione corrispondono ad una eccitazione di energia degli atomi che costituiscono la cavità e ad una diseccitazione degli stessi
- ii) Due soli stati energetici sono permessi e questi sono separati da un “salto” energetico ΔE corrispondente all’energia della radiazione emessa

Il processo di assorbimento può avvenire soltanto attraverso il meccanismo illustrato in Fig. II.3, in cui il sistema passa dallo stato (livello) con energia inferiore a quello con energia superiore assorbendo una quantità di energia pari a $\Delta E = E_2 - E_1$. La transizione di diseccitazione può avvenire sia

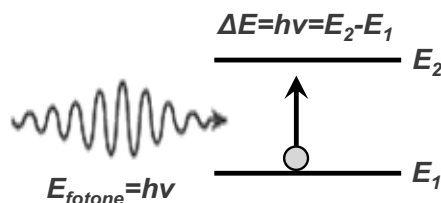


Fig. II.3 - Processo di assorbimento di radiazione. L’assorbimento di un fotone di data energia consente la transizione del sistema dal livello energetico più basso ad uno più alto. L’energia necessaria per la transizione è pari alla differenza di energia dei due livelli.

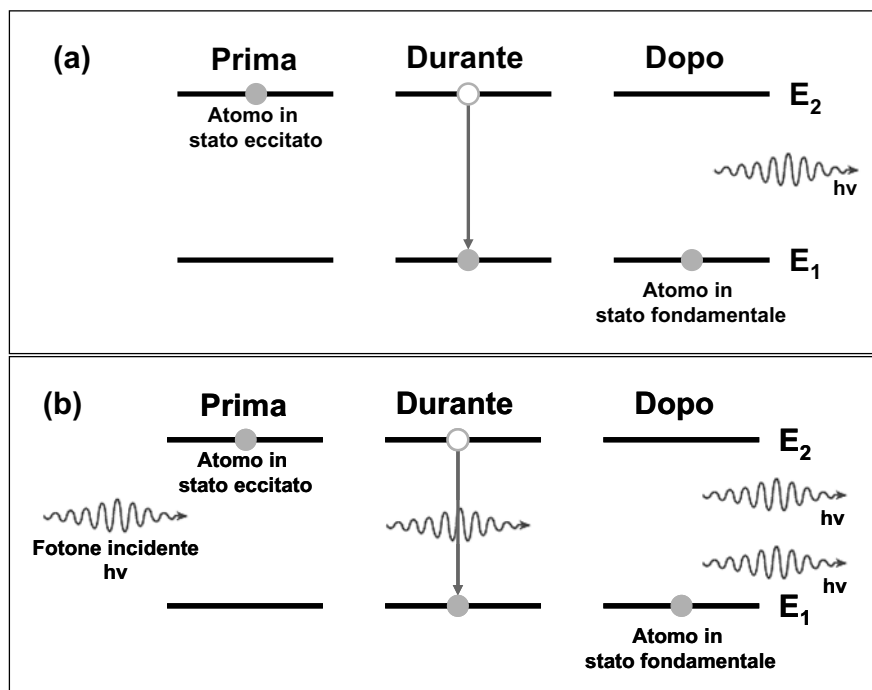


Fig. II.4 – Schema dei processi di emissione spontanea (a) e stimolata (b).

La transizione di diseccitazione può invece avvenire attraverso due canali, uno detto emissione spontanea (Fig. II.4a) in cui il sistema si porta allo stato con minore energia emettendo semplicemente radiazione di energia pari al salto energetico tra i due livelli, oppure in maniera stimolata (Fig. II.4b) in cui si ha la diseccitazione “indotta” dalla radiazione presente. L’idea

fondamentale introdotta in questo ragionamento è la possibile presenza dell'emissione spontanea stimolata.

Facciamo ora l'ulteriore ipotesi che il sistema sia composto da N atomi di cui N_1 al livello inferiore e N_2 in quello superiore.

Indicheremo con $B_{1,2}$ la probabilità di assorbimento, con $B_{2,1}$ quella di emissione stimolata e infine con $A_{2,1}$ quella spontanea. Se tutti gli atomi interagiscono con un campo elettromagnetico di intensità $I(\omega)$, la condizione di equilibrio tra emissione ed assorbimento impone che

$$B_{1,2}N_1I(\omega) = B_{2,1}N_2I(\omega) + A_{2,1}N_2 \quad (\text{II.4})$$

Dalla relazione precedente otteniamo

$$I(\omega) = \frac{A_{2,1}N_2}{B_{1,2}N_1 - B_{2,1}N_2} \quad (\text{II.5})$$

Facendo l'ulteriore ipotesi che i processi di emissione di assorbimento ed emissione stimolata siano simmetrici, ovvero che $B_{1,2} = B_{2,1}$ possiamo semplificare ulteriormente la relazione precedente

$$I(\omega) = \frac{A_{2,1}}{B_{1,2}} \frac{1}{\frac{N_1}{N_2} - 1} \quad (\text{II.6})$$

Il problema da porsi è come legare $\frac{N_1}{N_2}$ alla temperatura. Ricordando che in meccanica statistica **(Es)** le popolazioni dei livelli sono legate alla energia e alla temperatura dalla relazione

$$N_\alpha \propto e^{-\frac{E}{KT}}, \quad (\text{II.7})$$

dove K è la costante di Boltzmann si ottiene quanto segue

$$I(\omega) = \frac{A_{2,1}}{B_{1,2}} \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{KT}} - 1} \quad (\text{II.8})$$

L'assunzione fatta prima da Planck e successivamente da Einstein fu che la differenza di energia tra i livelli fosse proporzionale alla frequenza della radiazione (emessa o assorbita) tramite una costante universale indicata con h e oggi nota come costante di Planck

$$\Delta E = h\nu = \hbar\omega, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (\text{II.9})$$

Dove h è la costante di Planck e $\hbar$ detta costante di Plank ridotta, quantità con le dimensione di una **azione** che sono quelle di una Energia per un Tempo: **le stesse dimensioni del momento angolare.**

Infine, per determinare il rapporto tra i coefficienti di emissione spontanea ed assorbimento stimolato si fa ricorso alla legge di Rayleigh-Jeans (**Es**), che rende conto del comportamento della curva di assorbimento del corpo nero alle basse frequenze (ovvero alle alte lunghezze d'onda).

Nel caso in cui $\frac{\Delta E}{K T} \ll 1$ la eq. (II.8) fornisce che

$$I(\omega) \cong \frac{A_{2,1}}{B_{1,2}} \frac{K T}{\Delta E} \quad \text{II.10)}$$

La legge di Rayleigh-Jeans assicura che alle basse frequenze

$$I(\omega) \propto \omega^2 K T \quad \text{(II.11)}$$

Possiamo concludere pertanto che¹³

$$I(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{K T}} - 1} \quad \text{(II.12).}$$

La variabile θ , definita dalla (II.1), può essere dunque identificata come

$$\theta = \frac{\hbar \omega}{K T}, \quad \text{(II.13)}$$

$$b = \frac{h}{K}$$

Il valore numerico della costante di Planck desunto dalla analisi dei dati sperimentali risulta essere

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s} = 4.14 \times 10^{-15} \text{ eV s} \quad \text{(II.14)}$$

Il risultato ottenuto seguendo la trattazione di Einstein è semplice ed efficace. E' però importante sottolineare di nuovo le ipotesi su cui si basa: esistenza di un sistema di livelli discreto, ovvero l'energia della radiazione assorbita/emessa avviene tramite l'acquisizione o la cessione (in gergo scambio) di un **“quanto”** di energia $\Delta E = h \nu$, in questo contesto diventa essenziale aver introdotto la costante universale h che misura la proporzionalità tra la frequenza della radiazione (assorbita/emessa) e la sua energia. Ancora non è chiaro cosa sia questo **“quanto”** ma, risulta chiaro che esso è una quantità essenziale per rendere conto della legge di Planck.

Forse meglio di qualsiasi altro commento vale quello dello stesso Einstein: ***“...le tre ipotesi di assorbimento ed emissione di radiazione, qui utilizzate non si giustificano per il fatto che conducono alla legge di Planck. La semplicità con cui questa viene derivata e la generalità delle relative considerazioni portano comunque a ritenere che questi possano costituire gli elementi teorici di base per le future derivazioni...”***

¹³ per i coefficienti normalizzazione si vedano gli esercizi.

II.2. L'Effetto Fotoelettrico

Nel seguito seguiremo l'articolo pubblicato da Einstein nel 1905 (Annalen der Physik. Leipzig 17, 132 (1905)), dal titolo *“Un punto di vista euristico sulla Produzione e Trasformazione della Luce”*

L'articolo analizzava e spiegava i fatti sperimentali relativi alla trasformazione della luce in corrente elettrica. Radiazione elettromagnetica di una certa lunghezza d'onda incide su una superficie metallica, la radiazione assorbita determina l'emissione di una *“fotocorrente”* misurata tramite l'amperometro A. Inoltre la differenza di potenziale può essere variata in maniera tale da determinare l'energia cinetica acquisita dagli elettroni, una volta estratti dal metallo, tale valore corrisponde alla differenza di potenziale che azzerava la corrente misurata (E_s). Lo schema dell'esperimento è illustrato in Fig. II.5. I risultati relativi a diversi metalli sono quelli riportati in Fig. II.6

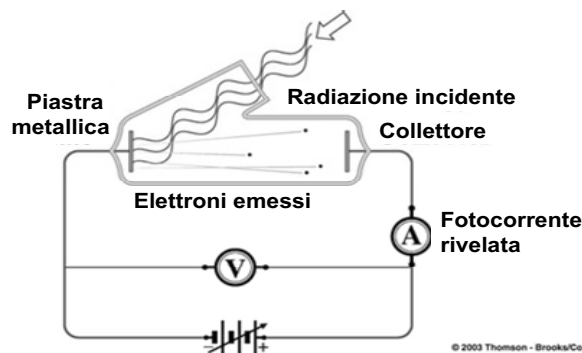


Fig. II.5 - Schema dell'esperimento sull'effetto fotoelettrico. Gli elettroni del metallo colpito dalla radiazione elettromagnetica vengono estratti dal materiale e diretti verso un collettore tramite l'applicazione di una differenza di potenziale. L'amperometro (A) legge il valore della “foto corrente” prodotta.

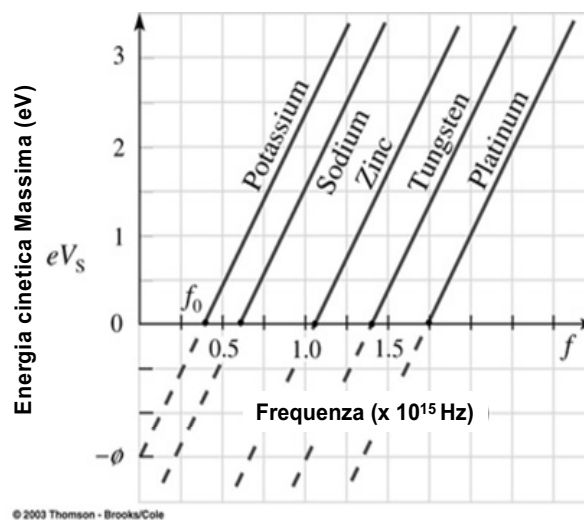


Fig. II.6 - Andamento della energia cinetica degli elettroni estratti per effetto fotoelettrico in funzione della frequenza della radiazione incidente, per diversi materiali metallici.

L'analisi della Fig. II.6 dimostra che la relazione esistente tra energia cinetica degli elettroni e frequenza della radiazione incidente è di tipo lineare:

$$T = a\nu - \phi \quad (\text{II.15a})$$

dove ϕ dipende dal materiale, il coefficiente angolare è universale e i dati provano che esso corrisponde alla costante di Planck, pertanto

$$T = h\nu - \phi \quad (\text{II.15b})$$

che è proprio l'equazione di Einstein per l'effetto fotoelettrico.

A questo punto facciamo di nuovo riferimento ad Einstein e all'incipit del suo lavoro citato all'inizio del paragrafo.

“A me sembra che le osservazioni sperimentali relative alla radiazione di corpo nero, fluorescenza, effetto fotoelettrico e altri fenomeni relativi all'emissione e alla trasformazione della luce sono facilmente compresi se si assume che l'energia della luce è distribuita in maniera discontinua nello spazio. In accordo con tale ipotesi, l'energia di un raggio di luce emergente da una certa sorgente puntuale non è distribuita in maniera continua durante la sua propagazione spaziale, ma è costituito da un numero finito di quanti di energia, localizzati in punti dello spazio, che si propagano senza dividersi e che possono essere prodotti o assorbiti solo come unità complete”

In questo commento c'è tutto!!!

L'idea di Einstein può essere visualizzata assumendo che, il fascio di radiazione sia composto da pacchetti individuali ognuno di energia

$$E_f = h\nu \quad (\text{II.16})$$

Di modo tale che l'energia totale associata all'onda sia

$$E_t = nh\nu \quad (\text{II.17})$$

Chiameremo fotoni tali pacchetti di energia e n è il numero totale di fotoni costituenti il raggio luminoso.

I risultati sperimentali mettono in evidenza che è necessaria una frequenza di soglia, come illustrato schematicamente in Fig. II.7, e che, se non si raggiunge tale soglia, nessun elettrone viene estratto indipendentemente dalla intensità della radiazione incidente.

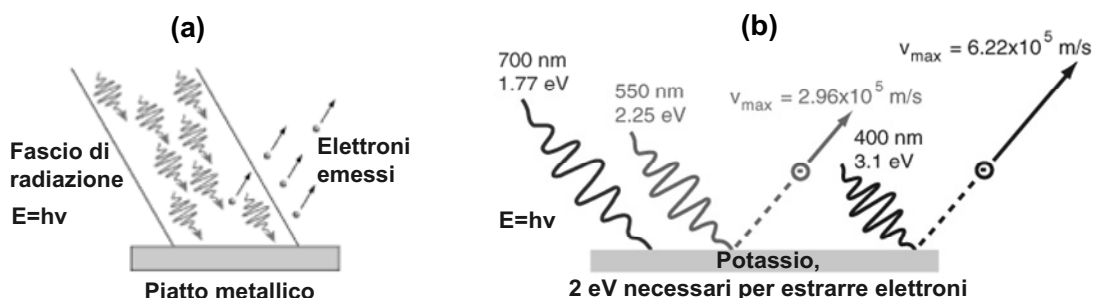


Fig. II.7 – (a) I fotoni corrispondenti a “pacchetti” di energia compongono il fascio di radiazione e possono generare fotoelettroni se incidenti su un materiale. (b) Perché gli elettroni vengano emessi è necessario raggiungere una frequenza di soglia a prescindere dalla intensità della radiazione incidente. Il resto dell'energia trasportata viene impiegata per fornire energia cinetica agli elettroni estratti.

evidentemente l'energia ϕ (detta **“work function”** o energia di estrazione) specifica per il singolo metallo, è legata all'energia di soglia.

Ulteriori dettagli concernenti la fenomenologia di cui sopra sono disponibili alla fine del Capitolo. Notiamo ora che una ulteriore conferma dell'esistenza di quanti finiti di energia si aggiunge alla prima ipotesi di Planck. Il quadro sarà completato nel prossimo paragrafo con l'analisi delle righe spettrali dell'atomo di idrogeno e con il modello do Bohr.

II.3. La Serie di Balmer e il Modello di Bohr dell'atomo di Idrogeno

Prima di entrare nello specifico ricordiamo che la radiazione visibile copre solo una porzione dello spettro elettromagnetico e che un prisma può essere utilizzato per scomporre la luce bianca nei colori dell'arcobaleno.

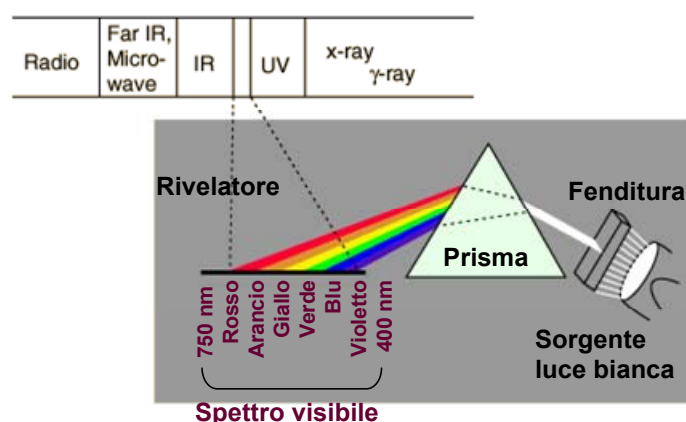


Fig. II.8 - Analisi spettrale di un raggio di luce tramite uno spettroscopio. La luce emessa viene diretta verso una fenditura. Un elemento dispersivo, come il prisma in figura, scompone la luce nelle sue componenti cromatiche, corrispondenti a diverse lunghezze d'onda, che vengono deviate a diversi angoli e fotografate su una lastra.

L'analisi spettrale della luce prodotta da una qualsiasi sorgente luminosa viene eseguita tramite lo spettroscopio, il cui schema è illustrato in Fig. II.8. I diversi materiali possono essere identificati tramite gli spettri corrispondenti che hanno ben precise caratteristiche. Esempi di spettri vengono mostrati nella Fig. II.9.

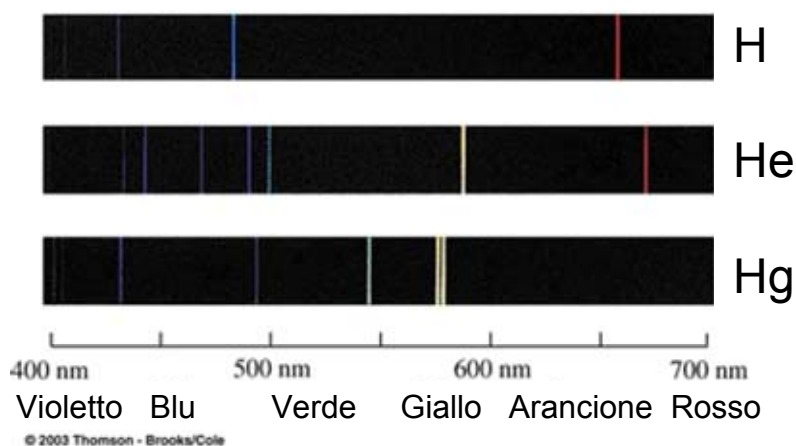


Fig. II.9 - Righe spettrali visibili dell'Idrogeno, Elio e Mercurio.

Nel caso dell'idrogeno le lunghezze d'onda delle righe spettrali emesse nel visibile erano state ben studiate ed erano state caratterizzate tramite una formula detta formula di Rydberg, che fornisce la lunghezza d'onda in termini di una costante R_H (detta costante di Rydberg) e di numeri interi,

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (II.18)$$

$$R_H = 1.0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Una teoria in grado di fornire la derivazione della relazione precedente (insieme al valore numerico della costante R_H), avrebbe fornito un notevole passo in avanti nei confronti della struttura atomica. Tornando al modello di Rutherford dell'atomo di idrogeno, ricordiamo che in questo caso specifico ($Z=1$) la condizione di equilibrio (ovvero di uguaglianza tra forza centrifuga e attrazione Coulombiana) può essere scritta come

$$m \frac{v^2}{r} = \frac{(mvr)^2}{mr^3} = \frac{ke^2}{r^2} \quad (II.19)$$

Tenuto conto che mvr è il momento angolare dell'elettrone intorno al nucleo e ricordando che la costante di Planck ha le stesse dimensioni del momento angolare facciamo l'ipotesi che in un'orbita stazionaria vale la seguente condizione

$$mvr = nh \quad (II.20)$$

Ovvero il momento angolare può assumere solo multipli interi della costante di Planck. Da cui segue

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{ke^2}. \quad (II.21)$$

L'energia totale dell'atomo in condizioni stazionarie è dunque (Es)

$$E_n = -2k^2 \frac{me^4}{n^2 h^2} \quad (II.22)$$

$$E_n = -\frac{13.6}{n^2} \text{ eV}$$

Quale è il contenuto fisico di questa formula?

- a) L'atomo di idrogeno è "quantizzato" ovvero in condizioni stazionarie gli elettroni si muovono lungo orbite con raggi caratterizzati da un numero intero n , che viene detto numero quantico principale
- b) L'energia del sistema è anch'essa quantizzata ed è caratterizzata dallo stesso numero quantico, che specifica i livelli di energia dell'atomo

- c) Le transizioni da un livello ad un altro saranno accompagnate dall'assorbimento di radiazione, se si tratta di un passaggio da un livello inferiore ad uno superiore, dall'emissione di radiazione, nel caso contrario.

In merito all'ultimo punto notiamo che (tralasciamo per comodità le unità di misura)

$$E_{n_2} - E_{n_1} = -13.6 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (\text{II.23})$$

Con riferimento alla Fig. II.10, notiamo che ponendo $n_1 = 1, n_2 = \infty$ coincide con l'energia di ionizzazione, inoltre in termini di lunghezze d'onda avremo (Es)

$$E_n = h \frac{2\pi c}{\lambda_n} \quad (\text{II.24})$$

da cui segue

$$E_{n_1} - E_{n_2} = \frac{13.6}{2\pi c h} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right), \quad (\text{II.25})$$

$$R_H = \frac{13.6}{2\pi c h}$$

Per le transizioni in cui $n_2 = 2$ la (II.25) prende il nome di “Serie di Balmer” e la radiazione emessa si trova nella regione visibile dello spettro elettromagnetico. Per $n_2 = 1$ e $n_2 = 3$ si parla rispettivamente di “Serie di Lyman, per cui si ha radiazione nell'ultravioletto, e “Serie di Paschen” nell'infrarosso. Le transizioni nel visibile sono indicate nella Fig. II.10

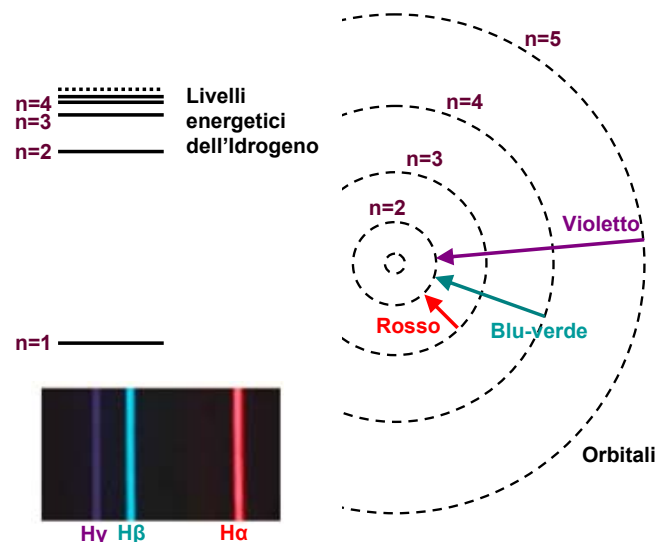


Fig. II.10 - Schema delle transizioni tra livelli energetici per il modello atomico di Bohr. Sono riportate le possibili transizioni nella regione visibile dello spettro corrispondenti alla serie di Balmer. Le tre righe vengono indicate con le lettere greche α , β , γ . Altre transizioni sono possibili in regioni diverse e vengono descritte dalle serie di Lyman (ultravioletto) e Paschen (infrarosso).

L'uso del concetto di quanto ha permesso di inquadrare i problemi associati all'emissione di Corpo Nero, Effetto Fotoelettrico e righe spettrali dell'idrogeno in un contesto teorico coerente. Ma questo era solo l'inizio, il meglio doveva ancora venire.

II.4. Il concetto di Fotone, le onde di materia e l'Equazione di Schroedinger

Nei paragrafi precedenti abbiamo parlato di quanti e di pacchetti di energia. Abbiamo dunque visto che da questi discorsi emerge l'idea che un'onda elettromagnetica di una certa frequenza è composta da pacchetti individuali di energia

$$e_f = h \nu \quad (\text{II.26})$$

L'energia di un'onda elettromagnetica sarà dunque data dalla somma delle energie di ciascun pacchetto

$$E = n e_f \quad (\text{II.27})$$

Cerchiamo ora di conciliare questo risultato con quanto conosciamo dall'elettromagnetismo classico. La densità di energia ovvero l'energia per unità di volume di un'onda elettromagnetica potrà essere scritta, in base alla definizione (II.26) come

$$I = \frac{\Delta n}{\Delta V} (h \nu) \quad (\text{II.28})$$

Come è ben noto l'energia trasportata dal campo elettromagnetico è legata al vettore di Poynting

$$\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \times \vec{B} \quad (\text{II.29})$$

Che specifica l'energia trasportata per unità di tempo e di superficie. Ne caso di un'onda piana la propagazione dei campi è rappresentabile come mostrato in Fig. II.11, e il vettore di associato è diretto lungo la direzione di propagazione dell'onda stessa.

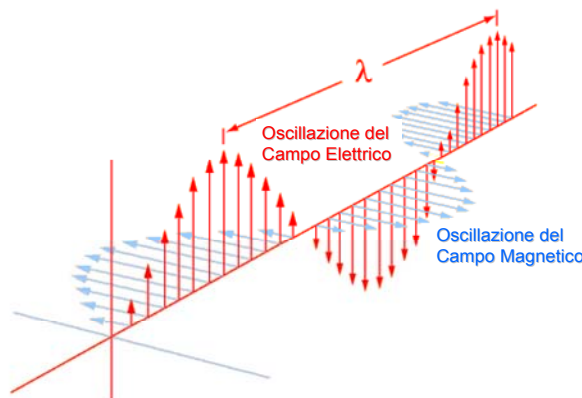


Fig. II.11 - Propagazione dei campi Elettrico e Magnetico in un'onda piana.
L'oscillazione del campo magnetico è ortogonale a quella del campo elettrico. Un'onda a
singola frequenza mostra una variazione sinusoidale dei campo elettrico e magnetico
nello spazio.

Se specifichiamo il volume in cui è contenuta l'onda elettromagnetica come

$$\Delta V = \Sigma c \Delta t \quad (\text{II.30})$$

Dove Σ è la superficie attraversata, ortogonale alla direzione di propagazione e $c \Delta t$ è il tratto percorso nella direzione propagazione, otteniamo

$$I = \frac{\Delta n}{\Delta V} (h\nu) = \frac{\dot{n}}{\Sigma} \left(\frac{h\nu}{c} \right),$$

$$\dot{n} = \frac{\Delta n}{\Delta t}, \quad (\text{II.31})$$

$$\Phi = I = \frac{\dot{n}}{\Sigma} \left(\frac{h\nu}{c} \right)$$

dove $\dot{n}$ è il numero di fotoni per unità di tempo. Evidentemente potremo interpretare la quantità I come il flusso di energia elettromagnetica per unità di tempo attraverso la superficie Σ , la quantità $\frac{h\nu}{c}$ ha le dimensioni di un impulso ed è proprio l'impulso associato al singolo quanto elementare.

E' inoltre evidente il legame tra Φ e il concetto classico di vettore di Poynting (**Es**).

Vedremo in **Es** ulteriori esempi (quali l'effetto Compton) che dimostrano l'esistenza "granulare" all'interno dell'onda elettromagnetica. E' importante sottolineare che abbiamo definito l'energia e l'impulso del quanto elementare ovvero fotone, come

$$e_f = h\nu,$$

$$p_f = \frac{h\nu}{c} \quad (\text{II.32})$$

è altresì evidente che in tal modo abbiamo caratterizzato il componente fondamentale della radiazione elettromagnetica come una sorta di particella (**Es**).

Proviamo ora a vedere se è possibile fare il viceversa, ovvero ravvisare un comportamento ondulatorio in particelle materiali come gli elettroni.

Facciamo ora la seguente osservazione, nel caso del "fotone" esiste la seguente relazione tra lunghezza d'onda ed impulso

$$\lambda_f = \frac{h}{p_f} \quad (\text{II.33})$$

che è una semplice conseguenza delle relazioni precedenti.

A questo punto compiamo un atto di fede assumendo che, se la relazione (II.33) è vera per la "particella" fotone, essa debba essere altrettanto vero per la particella elettrone. Per cui scriveremo

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e},$$

$$p_e = m_e v = \sqrt{2 m_e T} \quad (\text{II.34})$$

La lunghezza d'onda associata all'elettrone (o a qualsiasi altra particella dotata di massa in moto alla velocità v) viene detta lunghezza di De Broglie, il fisico che, per primo, mise in evidenza il dualismo onda corpuscolo.

In base alla relazione precedente, nel caso di un elettrone con energia cinetica $T = 54 \text{ eV}$, otterremo una lunghezza d'onda elettronica pari a $\lambda_e \cong 0.165 \text{ nm}$.

Se le cose stanno veramente così, il comportamento ondulatorio della materia deve avere un riscontro sperimentale; di conseguenza gli elettroni, al pari dei raggi X devono formare figure di interferenza quando ad esempio interagiscono con una struttura reticolare. In Fig. II.12 abbiamo riportato lo schema di un reticolo su cui un fascio di elettroni incide, venendo successivamente riflesso, in analogia alla diffrazione dei raggi X dovremmo trovare interferenza costruttiva quando

$$d \sin(\vartheta) = n \lambda_e \quad (\text{II.35})$$

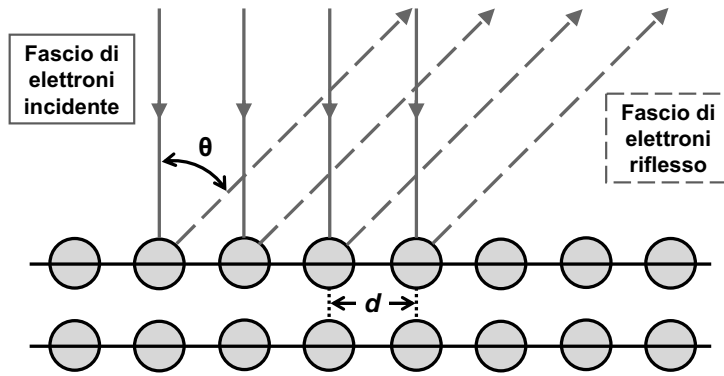


Fig. II.12 - Schema semplificato della diffrazione degli elettroni. Le particelle incidendo su un reticolo dovrebbero mostrare un comportamento analogo a quello dei raggi X, dando luogo ad interferenza quando $d \sin(\vartheta) = n \lambda_e$, per n intero, dove d è la distanza tra i centri di diffusione, λ_e la lunghezza d'onda di De Broglie e ϑ l'angolo di diffusione.

Il primo esperimento, che dimostra l'esistenza di figure interferenziali nella riflessione degli elettroni, fu eseguito da Davidson e Germer (Es), che utilizzarono un fascio di elettroni con una lunghezza di De Broglie pari a $\lambda_e \cong 0.165 \text{ nm}$ e un reticolo con un passo di $d \cong 0.215 \text{ nm}$, i minimi e

i massimi nelle frange di interferenza furono osservati intorno a $\vartheta_n = \sin^{-1}\left(\frac{n\lambda}{d}\right)$, $\vartheta_1 \cong 50^\circ$.

Le conseguenze di tale punto di vista dovrebbero riflettersi sul fatto che gli elettroni (e/o tutte quelle entità che avremmo definito particelle) dovranno obbedire, in certe condizioni, ad equazioni del moto più simili a quelle delle onde che a quelle della meccanica newtoniana.

Preliminarmente definiremo le condizioni sotto cui il moto dei corpuscoli è caratterizzato da comportamenti ondulatori quando entrano in gioco grandezze tali che il prodotto delle dimensioni spaziali per l'impulso della particella stessa è confrontabile con la costante di Planck.

Per dedurre tali equazioni sfrutteremo di nuovo il dualismo onda corpuscolo, ricordando che il campo e. m. associato ad un'onda piana è descritto tramite la funzione

$$\Phi(x, t) \propto e^{i(kx - \omega t)} \quad (\text{II.36})$$

Da cui segue che

$$\begin{aligned}
 i\hbar \partial_t \Phi(x,t) &= \hbar \omega \Phi(x,t), \\
 \frac{\hbar}{i} \partial_x \Phi(x,t) &= \hbar k \Phi(x,t)
 \end{aligned}
 \tag{II.37}$$

È importante ora interpretare il significato fisico delle precedenti “operazioni” matematiche, che, sebbene, semplicissime hanno un significato fisico profondo.

Il concetto di “operazione” va visto in un contesto più ampio di quello cui siamo abituati, facendo riferimento alle equazioni (II.37) notiamo che entrambe le identità sono caratterizzate da una struttura del tipo

$$\hat{O} \Phi(x,t) = \lambda \Phi(x,t), \tag{II.38}$$

dove $\hat{O}$ viene detto “operatore”¹⁴ e rappresenta una certa quantità fisica. Facendo “agire” (o anche “applicando”) l’operatore alla funzione $\Phi(x,t)$, che in generale descrive lo stato del sistema fisico (in questo caso il campo elettromagnetico) otterremo un valore (numerico reale) corrispondente alla quantità fisica rappresentata dall’operatore stesso.

In buona sostanza l’operazione rappresentata dalla eq. (II.38) può essere vista come una sorta di misura, in cui l’operatore rappresenta l’apparato sperimentale, $\Phi(x,t)$ il sistema su cui si esegue la misura e λ il risultato della misura stessa.

Tornando dunque all’eq. (II.38) possiamo dunque concludere che

- a) L’operatore $i\hbar \partial_t$, applicato alla funzione che descrive il campo e. m., fornisce l’energia del campo (associato ad un singolo fotone)
- b) L’operatore $\frac{\hbar}{i} \partial_x$ applicato alla funzione che descrive il campo e. m. fornisce il momento del campo.

Assumeremo ora che l’operatore impulso

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \partial_x \tag{II.39}$$

sia definibile in tale forma indipendentemente dalla natura della specifica particella in questione e che valga anche per particelle dotate di massa¹⁵. Assumendo inoltre che le proprietà formali tra le quantità fisiche rimangano inalterate, specificheremo l’operatore energia cinetica come segue

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \partial_x \right)^2 \tag{II.40}$$

¹⁴ Da un punto di vista matematico nei casi specifici da noi considerati e per quelli che considereremo nel seguito, l’operatore $\hat{O}$ è “realizzato” tramite derivate spaziali o temporali moltiplicate per la costante di Planck, il simbolo sovrainposto viene utilizzato per mettere in evidenza la loro funzione e per evitare confusioni.

¹⁵ Sebbene non detto in maniera esplicita, il fotone è una particella priva di massa, però, come vedremo meglio nel seguito, gli “attributi” essenziali per stabilire il dualismo onda materia sono energia ed impulso, che al fotone non mancano.

Consideriamo ora un sistema fisico che descriva una particella libera e indicheremo tale sistema tramite la funzione, che diremo funzione d'onda, $\Psi(x,t)$. Trattandosi di particella libera qualsiasi misura eseguita sull'energia corrisponderà all'energia cinetica della tessa, ricordando che l'operatore energia è

$$\hat{E} = i \hbar \partial_t \quad (\text{II.41})$$

Possiamo concludere che

$$i \hbar \partial_t \Psi(x,t) = \hat{T} \Psi(x,t) \quad (\text{II.42})$$

Traducendo la precedente equazione in termini puramente differenziali otteniamo che la funzione d'onda della particella libera è governata dall'equazione

$$i \hbar \partial_t \Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \Psi(x,t) \quad (\text{II.43})$$

Se ora consideriamo una particella soggetta ad un certo potenziale sarà sufficiente sostituire $\hat{T}$ nella (II.42) con

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(x) \quad (\text{II.44})$$

per ottenere

$$i \hbar \partial_t \Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \Psi(x,t) + V(x) \Psi(x,t) \quad (\text{II.45})$$

L'equazione testé ottenuta è la famosa equazione di Schroedinger, che regola il moto delle “onde-corpuscolo” e di cui faremo largo uso nel seguito.

II.5. L'Equazione di Schroedinger: qualche risultato preliminare

Nel paragrafo precedente abbiamo stabilito che la dinamica di particelle materiali può essere descritta tramite una equazione che fornisce l'evoluzione di quella che abbiamo definito una funzione d'onda e, tramite questa, possiamo inferire quale sia il comportamento temporale dello stato fisico della particella stessa.

Per il momento, quanto prima espresso, è un modo veramente farraginoso di presentare concetti di non facile decifrazione. Cercheremo pertanto di chiarire i nuovi punti di vista emergenti, utilizzando qualche esempio.

Consideriamo pertanto l'equazione di Schroedinger di una particella libera (un elettrone) e scriviamola nella forma

$$i \hbar \partial_t \Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \Psi(x,t), \quad (\text{II.46})$$

$$\Psi(x,0) = N e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}}$$

Dove N è una costante di normalizzazione, che specificheremo in seguito. Da un punto di vista matematico l'eq. (II.46) è una equazione evolutiva che può essere trattata in vario modo. Utilizzando un metodo che applicheremo largamente nel seguito, scriveremo la relativa soluzione formale come¹⁶

$$\Psi(x, t) = \phi(x) e^{-\frac{\hat{T}}{\hbar} t} \quad (\text{II.47})$$

Nel seguito chiameremo l'esponenziale

$$\hat{U}(t) = e^{-\frac{\hat{T}}{\hbar} t} \quad (\text{II.48})$$

“Operatore di Evoluzione” le cui proprietà formali descritte negli Es permettono di scrivere la soluzione del nostro problema come¹⁷

$$\Psi(x, t) = N \frac{\sigma_x}{\sqrt{\sigma_x^2 + i \frac{\hbar t}{2m}}} e^{-\frac{x^2}{4 \left(\sigma_x^2 + i \frac{\hbar t}{2m} \right)}} \quad (\text{II.49})$$

Il risultato ottenuto non è dissimile dalla soluzione dell'equazione del calore, discussa nel capitolo precedente, con qualche differenza significativa che proveremo a sottolineare.

La funzione d'onda è in generale una quantità complessa, quanto fisicamente osservabile non è la funzione stessa ma il suo modulo quadro che rappresenta una gaussiana che subisce una sorta di diffusione.

Il complesso coniugato della funzione d'onda sarà scritto come¹⁸

$$(\Psi(x, t))^* = \phi(x) e^{-\frac{\hat{T}}{\hbar} t} \quad (\text{II.50})$$

e risulta ora evidente che

$$(\Psi(x, t))^* (\Psi(x, t)) = |\Psi(x, t)|^2 = \phi(x)^2 \quad (\text{II.51})$$

¹⁶ Sebbene ampiamente trattato negli Es notiamo che ogni equazione del tipo $\dot{\phi} = \kappa \phi$ ammette una soluzione del tipo $\phi = e^{\kappa t} \phi_0$ se κ è indipendente dal tempo dove ϕ_0 è la costante iniziale, la stessa soluzione vale (formalmente) anche se κ è un operatore.

¹⁷ La validità della soluzione può essere verificata inserendo la (II.49) nell'eq. originale e verificandone la consistenza (si consiglia vivamente di portare a termine la prova).

¹⁸ Si noti che quando si ha a che fare con operatori l'ordine con cui sono scritte le cose è molto importante per cui $\hat{A} \hat{B}$ è in generale diverso da $\hat{B} \hat{A}$ (nel seguito discuteremo questo problema più accuratamente) per quanto riguarda il complesso coniugato di prodotti avremo $(\hat{A} \hat{B})^* = \hat{B}^* \hat{A}^*$.

Se adesso interpretiamo $\phi(x)^2$ come una distribuzione e assumiamo che sia normalizzata all'unità (nel caso della condizione iniziale in eq. (II.46) avremo $N = \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{\frac{1}{4}}}$) troviamo che ad ogni istante vale la condizione di normalizzazione

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (\text{II.52})$$

Abbiamo in precedenza fatto notare che

$$\hat{O}\Psi(x, t) = \lambda \Psi(x, t) \quad (\text{II.53})$$

una procedura operativa per ottenere λ è la seguente

$$\lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Psi(x, t))^* \hat{O} \Psi(x, t) dx. \quad (\text{II.54})$$

In conclusione possiamo dire che

- a) $|\Psi(x, t)|^2$ rappresenta una funzione di distribuzione, che interpreteremo come una distribuzione di probabilità, e diremo che la probabilità di trovare la particella nell'intervallo (x_2, x_1) è

$$P(x_2, x_1) = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x, t)|^2 dx \quad (\text{II.55})$$

- b) Il valor medio di ogni quantità fisica viene fornito dalla (II.54), per cui nel caso specifico della particella libera che stiamo analizzando, il valor medio dell'energia cinetica risulta essere (**Es**)

$$T = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Psi(x, t))^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \right) \Psi(x, t) dx = \frac{1}{2m} \frac{\hbar^2}{\sigma_x^2} \quad (\text{II.56})$$

- c) I soli operatori che rappresentano una quantità fisica (detto anche un *osservabile*) sono quelli che hanno sempre un valore medio reale. Tali operatori detti **Hermitiani** saranno ampiamenti discussi nel seguito.

Cercheremo ora di sfruttare quanto ottenuto per penetrare più a fondo nella natura della nuova meccanica, che lentamente sta prendendo forma.

II.6. Il Principio di Indeterminazione di Heisenberg

Il risultato più significativo emerso dal precedente paragrafo è che il moto di un'onda corpuscolo assume una valenza statistica, tale affermazione contiene in sé un che di ambiguo, dal momento che stiamo facendo riferimento a una singola particella e non ad un insieme di particelle.

Prendendo, però, come vero questo punto di vista potremmo trattare le quantità fisiche come variabili statistiche definendone un valor medio ed uno scarto quadratico medio.

Poiché abbiamo associato alla funzione d'onda una distribuzione, potremo specificare il valor medio della posizione della particella come il momento primo della distribuzione, ovvero

$$\langle x(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Psi(x, t))^* \hat{x} \Psi(x, t) dx \quad (\text{II.57})$$

e lo scarto quadratico medio della posizione come¹⁹

$$\begin{aligned} \sigma_x(t)^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \\ \langle x(t)^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} (\Psi(x, t))^* \hat{x}^2 \Psi(x, t) dx \end{aligned} \quad (\text{II.58})$$

Nel caso specifico della particella libera otteniamo (Es)

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= 0 \\ \langle x(t)^2 \rangle &= \sigma_x(t)^2 = \sigma_x^2 + \frac{\sigma_p^2 t^2}{m^2} \\ \sigma_p^2 &= \frac{\hbar^2}{4\sigma_x^2} \end{aligned} \quad (\text{II.59})$$

Possiamo procedere allo stesso modo per calcolare il valor medio e lo scarto quadratico medio dell'impulso, ovvero

$$\begin{aligned} \langle p(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} (\Psi(x, t))^* \hat{p} \Psi(x, t) dx = 0, \\ \langle p(t)^2 \rangle &= \sigma_p(t)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Psi(x, t))^* \hat{p}^2 \Psi(x, t) dx = \frac{\hbar^2}{4\sigma_x^2} \end{aligned} \quad (\text{II.60})$$

Il prodotto degli scarti quadratici medi dell'impulso e della posizione fornisce, infine, la seguente relazione

$$\sigma_p(t) \sigma_x(t) = \left(1 + \frac{\sigma_p^2 t^2}{\sigma_x^2 m^2} \right) \frac{\hbar}{2} \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{II.61})$$

che rappresenta un caso particolare del **Principio di Indeterminazione di Heisenberg**.

Il risultato precedente (qui ottenuto per un caso particolare) è uno dei pilastri della fisica moderna e sancisce che, per quanto riguarda la dinamica delle onde corpuscolo, non è possibile determinarne le caratteristiche cinematiche in maniera esatta, ovvero senza nessuno scarto nella “misura” della posizione e del momento lineare.

La spiegazione del principio è assolutamente non banale e proveremo a farlo sulla base delle idee che siamo venuti costruendo.

¹⁹ Si noti che nel seguito indicheremo lo scarto quadratico medio di una variabile statistica a indifferentemente come σ_a o Δa .

Notiamo prima di tutto che in base a quanto abbiamo discusso fino ad ora il calcolo dell'impulso e/o del momento di una particella corrisponde a una sorta di misura, che viene effettuata tramite i nostri operatori di momento e di posizione.

Consideriamo di eseguire una “misura” di impulso e di posizione, come abbiamo avuto modo di vedere ogni operazione di misura in meccanica quantistica è rappresentata da una operazione matematica specificata da un operatore, in questo caso

$$\hat{O}_{p-x} = \hat{x} \hat{p} \quad (\text{II.62})$$

Consideriamo ora di eseguire una misura di posizione ed impulso, esprimibile tramite l'operatore

$$\hat{O}_{x-p} = \hat{p} \hat{x} \quad (\text{II.63})$$

In base a quanto sappiamo dal concetto classico di misura le due procedure dovrebbero dare il medesimo risultato, pertanto dovremmo avere

$$\hat{O}_{p-x} - \hat{O}_{x-p} = 0 \quad (\text{II.64})$$

In realtà le cose non stanno così.

Calcolando infatti esplicitamente la differenza tra gli operatori si ottiene²⁰(Es)

$$\hat{x} \hat{p} - \hat{p} \hat{x} = x \left(\frac{\hbar}{i} \partial_x \right) - \left(\frac{\hbar}{i} \partial_x \right) x = -\frac{\hbar}{i} \quad (\text{II.65})$$

La cosa, non sorprende dal punto di vista matematico perché stiamo considerando operatori, in generale diremo che due operatori $\hat{A}, \hat{B}$ non commutano se

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} \neq 0 \quad (\text{II.66})$$

dove $[\hat{A}, \hat{B}]$ viene detta parentesi di commutazione.

La relazione (II.65) è estremamente pregnante da un punto di vista fisico e indica che l'operazione di misura momento-posizione è dominata da una sorta di intrinseca **incertezza**, associata alla costante di Planck ridotta.

Cerchiamo ora di comprendere in termini operativi cosa vogliamo intendere con “intrinseca incertezza”. Abbiamo già tenuto a precisare che se utilizziamo il punto di vista della meccanica quantistica e quindi consideriamo la materia da un punto di vista ondulatorio, introduciamo una lunghezza d'onda caratteristica, che è quella di De Broglie.

Il momento di una particella (consideriamo per semplicità un elettrone) scritta in termini di tale quantità è $p = \hbar k_e, k_e = \frac{1}{\lambda_e}$ e se confrontata con quello di un fotone di lunghezza d'onda λ otteniamo

$$p = \frac{\lambda}{\lambda_e} e_f, \quad (\text{II.67})$$

²⁰ Si noti che $(\partial_x x) = 1 + x \partial_x$

Pertanto se noi approntiamo una misura relativa alla posizione dell'elettrone tramite uno strumento (microscopio elettronico) che presuma l'utilizzo di radiazione elettromagnetica, dovremo sempre fare i conti con una misura che presente un certo livello di "invasività", pertanto il parametro dirimente sarà proprio il coefficiente di proporzionalità tra l'impulso degli elettroni e quello dei fotoni

$$r = \frac{\lambda}{\lambda_e} \quad (\text{II.68})$$

Dobbiamo a questo punto distinguere due casi

- a) La misura deve essere tale da **"localizzare"** molto bene l'elettrone, ovvero si vuole determinare la posizione della particella con estrema accuratezza;
in questo caso utilizzeremo un fotone sonda che permetta una risoluzione spaziale molto accurata, il che significa un fotone con lunghezza d'onda molto breve, che a sua volta corrisponde ad un quanto di radiazione con un impulso molto grande. La misura attraverso l'interazione elettrone-fotone corrisponde dunque ad una significativa perturbazione dell'impulso della particella. Pertanto l'accuratezza nella misura della posizione corrisponde ad una maggiore indeterminazione nell'impulso
- b) La misura deve essere tale da fornire un'accurata definizione del momento della particella;
In questo caso si dovrà utilizzare una sonda con basso momento, per non perturbare l'impulso.

La situazione è rovesciata rispetto al caso a) , si dovranno utilizzare fotoni di lunghezza d'onda grande e pertanto perderemo in risoluzione spaziale.

Se ora poniamo $r = 1$ nella eq. (II.68) otteniamo

$$m v \lambda \cong h \quad (\text{II.69})$$

che esprime una sorta di bilancio tra momento e posizione.

Poiché riteniamo che il concetto sia sufficientemente chiaro, facciamo solo notare che per tutte le quantità fisiche rappresentate da operatori per cui sussiste una parentesi di commutazione tale che

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i \hbar \quad (\text{II.70})$$

gli scarti quadratici medi relativi alle quantità fisiche da essi rappresentate soddisfano la disuguaglianza²¹

²¹ Nel seguito indicheremo la varianza relativa ad una certa variabile C anche con ΔC . L'incertezza nella notazione non è semplicemente dovuta a sciatteria, ma ha radici più "nobili" che vorremmo sottolineare. Sin dalla sua formulazione il principio di indeterminazione ha sofferto di una "incertezza" interpretativa. La formulazione di Heisenberg associava l'incertezza alla misura stessa (una sorta di errore), in questo caso la notazione Δ è più appropriata. La formulazione di un fisico molto meno noto (Earl Kennard) che pubblicò una relazione analoga a quella di Heisenberg lo stesso anno, imputava l'effetto alle insopprimibili fluttuazioni quantistiche, esistenti a prescindere da qualsivoglia misura, in questo caso la notazione con σ rende meglio il concetto. Una recente analisi sperimentale apparsa su Nature (J. Erhart et al. Nature Physics 8, 185-189 (2012)) affronta sperimentalmente il problema ed invitiamo il lettore a consultare l'articolo e a riflettere sul contenuto.

$$\sigma_A \cdot \sigma_B \geq \frac{\hbar}{4} \quad (\text{II.71})$$

La relazione precedente rappresenta il principio di indeterminazione di Heisenberg. Il segno di uguaglianza si riferisce alla condizione (o stato fisico) di minima incertezza.

Proviamo ora a trarre qualche conseguenza, che ne metta in luce l'importanza da un punto di vista fisico.

Consideriamo dunque un atomo di idrogeno, che secondo il punto di vista di Bohr rappresenteremo come in Fig. II.13. L'energia totale del sistema è

$$E(r) = \frac{p^2}{2m} - k \frac{e^2}{r} \quad (\text{II.72})$$

Utilizzeremo il principio di indeterminazione per calcolarne l'energia minima, che è quella dello stato fondamentale. Se indichiamo con r_0 la distanza dell'elettrone dal nucleo, avremo per quanto riguarda l'impulso²²

$$p_0 = \frac{\hbar}{r_0} \quad (\text{II.73})$$

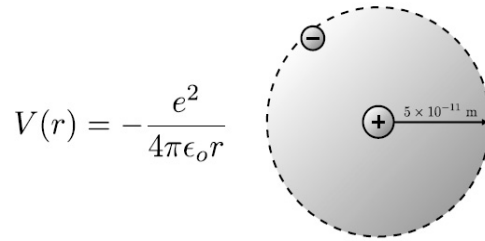


Fig. II.13 – Schema semplificato della struttura dell' atomo di idrogeno nello stato fondamentale. L'elettrone si trova su un'orbita intorno al nucleo, costituito da un solo protone, a distanza r_0 e soggetto ad un potenziale la cui espressione è data dalla formula in figura.

L'energia in funzione di r_0 è data dunque da

$$E(r_0) = \frac{\hbar^2}{2mr_0^2} - k \frac{e^2}{r_0} \quad (\text{II.74})$$

e viene riportata in Fig. II.14. E' evidente che la condizione di stabilità del sistema (ovvero di minima energia si ottiene per il valore di r_0 corrispondente al già definito raggio di Bohr (**Es**).

Stante la condizione (II.70), le misure associate all'energia ed al tempo di evoluzione di un determinato sistema fisico sono legate dal principio di indeterminazione. Si ricorda infatti che l'energia è rappresentata da un operatore del tipo

²² Si noti che abbiamo assunto che l'elettrone si trovi ad una distanza r_0 e che questa coincida con l'incertezza in posizione, inoltre in base al principio di Heisenberg avremo $r_0 p_0 = \hbar > \frac{\hbar}{2}$

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (\text{II.75})$$

e pertanto visto che

$$[\hat{E}, \hat{t}] = i\hbar \quad (\text{II.76})$$

possiamo attenderci che

$$\sigma_E \sigma_t \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (\text{II.77})$$

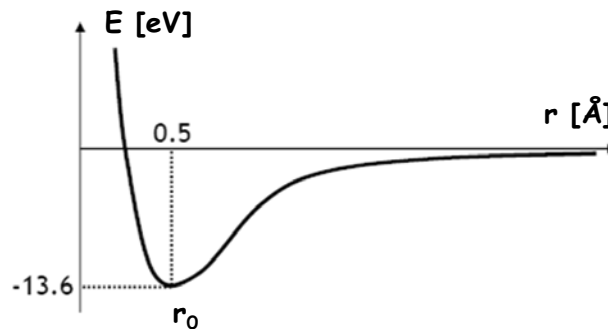


Fig. II.14 - Energia totale del sistema atomo di idrogeno in funzione della distanza r . La condizione di stabilità si ha per l'energia minima, in corrispondenza del raggio di Bohr r_0 . Questo risultato è ottenuto utilizzando il principio di indeterminazione posizione-impulso.

Un modo spesso usato per rendere conto di aspetti peculiari della meccanica quantistica è quello di utilizzare il principio di indeterminazione per spiegare comportamenti che apparentemente violino principi fondamentali quali la conservazione dell'energia.

Consideriamo ad esempio quanto illustrato in Fig. II.15, da un punto di vista classico il carrello partendo da A con velocità nulla, raggiungerà la posizione B in cui avrà di nuovo velocità nulla e tornerà indietro, se sono presenti dissipazioni (attriti di frizione, resistenza dell'aria...) l'altezza in B potrà essere inferiore a quella in A, ma non è possibile trovare il carrello ad una altezza superiore, pena la violazione del principio di conservazione dell'energia.

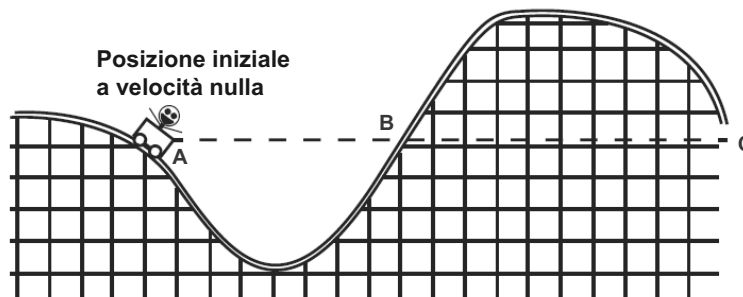


Fig. II.15 - Da un punto di vista classico il carrello partendo da A con velocità nulla non può raggiungere altezze maggiori di B. Tramite il principio di indeterminazione è possibile spiegare come il carrello possa essere osservato in C.

Se il carrello apparisse in C (sempre alla stessa altezza di A, B) non potremmo appurare alcuna violazione del principio di conservazione dell'energia, ma potremmo chiederci come è successo che il carrello è riuscito a superare il dosso.

La meccanica quantistica fornisce la seguente scappatoia: il principio di indeterminazione al pari della conservazione dell'energia non può essere eluso. Nessuna osservazione fisica può essere fatta violando la disuguaglianza di Heisenberg, per cui non saremo in grado di osservare comportamenti in un intervallo di tempo

$$\Delta t < \frac{\hbar}{2\Delta E} \quad (\text{II.78})$$

Nel caso specifico del problema di Fig. II.15, avremo $\Delta E = mgh$, per cui all'interno di tale intervallo di tempo l'energia dovrebbe essere acquisita e restituita per garantire la conservazione dell'energia. E' altresì evidente che tale meccanismo deve avvenire senza violare un altro dogma che è la violazione del principio di causalità, ovvero la velocità di transizione non può essere superiore a quella della luce. Cosa che diventa tanto più difficile quanto minore è Δt (**Es**).

Follia? Forse!

Nei prossimi capitoli vedremo come fenomeni fisici, quali l'effetto Tunnel, siano basati su tale meccanismo.

ESERCIZI & COMPLEMENTI II

Es-II.1. Effetto Compton

L'effetto fotoelettrico è stato, come abbiamo visto, uno degli esperimenti che offrirono una chiara indicazione della natura corpuscolare della radiazione. Una ulteriore e, forse, più concreta indicazione venne successivamente da un esperimento che mise in evidenza il fatto che la radiazione viene diffusa dagli elettroni come in una sorta di urto elastico tra due particelle (in questo caso il fotone e l'elettrone).

In Fig. II.16 riportiamo il diagramma che descrive il processo, ovvero un elettrone che incide su un elettrone (supposto fermo). L'elettrone viene diffuso ad un certo angolo, così pure il fotone. Si dimostri che le lunghezze d'onda del fotone incidente e diffuso sono legate dalla relazione

$$\Delta\lambda = \lambda_f - \lambda_i = \lambda_c(1 - \cos(\vartheta)),$$

$$\lambda_c = \frac{h}{mc} = 2.4 \cdot 10^{-12} m \quad . \quad (E-II.1)$$

Il problema può essere risolto in termini estremamente elementari, ovvero utilizzando le leggi di conservazione dell'urto elastico.

Per quanto riguarda il momento, scriveremo la relativa relazione di conservazione in forma vettoriale come

$$\vec{p}_e = \vec{p}_i - \vec{p}_f \quad (E-II.2)$$

e dal calcolo del modulo del vettore si ha

$$\vec{p}_e \cdot \vec{p}_e = (\vec{p}_i - \vec{p}_f) \cdot (\vec{p}_i - \vec{p}_f)$$

$$p_e^2 = (h\nu_f)^2 + (h\nu_i)^2 - 2h^2\nu_i\nu_f \cos(\vartheta) \quad (E-II.3)$$

Per quanto concerne la conservazione dell'energia dovremo tener conto degli effetti relativistici, ovvero del fatto che l'elettrone, dopo l'urto, acquisisce velocità non trascurabili rispetto a quella della luce. In questo caso l'energia dell'elettrone si scrive tenendo conto dell'energia di riposo, ovvero

$$E_e = c\sqrt{p_e^2 + (mc)^2} \quad (E-II.4)$$

Tale relazione valida per qualsiasi particella di massa m e impulso p , si riduce all'energia di riposo quando l'impulso è nullo, infatti

$$p_e = 0$$

$$E_e = mc^2 \quad (E-II.5)$$

mentre quando l'elettrone è in moto a piccole velocità (o meglio con impulso trascurabile rispetto a quello che avrebbe muovendosi alla velocità della luce), troviamo che l'energia corrisponde a quella di riposo più l'ordinaria energia cinetica²³

$$p_e \ll mc$$

$$E_e = mc^2 \sqrt{1 + \left(\frac{p}{mc}\right)^2} \cong mc^2 + \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \quad (\text{E-II.6})$$

In conclusione in merito alla conservazione dell'energia avremo

$$h\nu_i + mc^2 = h\nu_f + c\sqrt{p_e^2 + (mc)^2} \quad (\text{E-II.7})$$

Che combinata con l'eq. (E-II.3) fornisce quanto cercato.

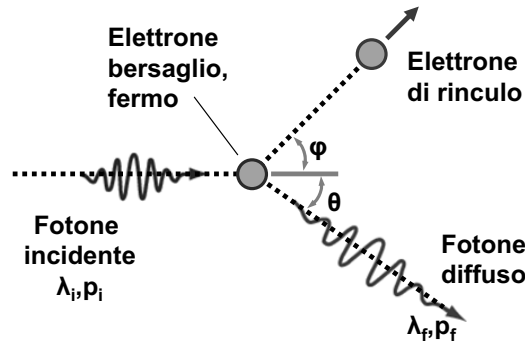


Fig. II.16 - Schema dell'effetto Compton.

Cerchiamo ora di comprendere meglio il risultato relativo alla diffusione Compton e in particolare alla formula (E-II.1) che stabilisce come la lunghezza d'onda dei fotoni diffusi subisca un incremento che aumenta al crescere dell'angolo di diffusione, in particolare per $\vartheta = \pi$ tale variazione ammonta a $4.8 \cdot 10^{-12} m$. La quantità che regola lo spostamento (shift) di lunghezza d'onda è λ_c detta lunghezza d'onda Compton. Da un punto di vista fisico essa rappresenta qualcosa di più di una semplice costante; può essere, infatti, interpretata come una lunghezza d'onda di De Broglie associata al momento (fittizio) dell'elettrone mc .

E' importante notare che lo shift Compton è un effetto puramente quantistico, dovuto alla natura corpuscolare della radiazione.

Prima di concludere è opportuno chiarire quanto effettivamente osservato nell'esperimento.

Nella Fig. II.17 viene illustrato l'apparato sperimentale, costituito dalla sorgente di radiazione, ovvero un tubo a raggi X, che fornisce fotoni con energie dell'ordine di 10 keV²⁴. I fotoni sono diretti su un bersaglio di carbonio, i fotoni diffusi ad un certo angolo (nel caso della figura a

$\vartheta = \frac{\pi}{2}$) vengono analizzati tramite un cristallo e una camera di ionizzazione per misurarne la

lunghezza d'onda. I fotoni incidenti hanno una lunghezza d'onda di 0.0709 nm (ovvero una energia di circa 1.75 keV). Lo spettro misurato consta di due picchi, uno a lunghezze d'onda che

²³ Per una introduzione alla relatività si veda M. Artoli and G. Dattoli "Appunti di Relatività Ristretta e Cinematica Relativistica" ARACNE editrice 2012 (Roma)

²⁴ Si ricordi la seguente formula pratica per convertire l'energia dei fotoni in lunghezza d'onda $\lambda[nm] \cong \frac{1.24 \cdot 10^3}{E[eV]}$

praticamente non hanno subito alcuno spostamento, mentre l'altro con lo shift previsto dall'eq. (E-II.1). L'interpretazione di tale comportamento è il seguente. I fotoni incidenti sono diffusi dagli elettroni esterni, che, avendo una energia di legame di 10 eV, sono “quasi” liberi per i fotoni incidenti, che hanno energie maggiori di tre ordini di grandezza. La componente che non mostra alcuno spostamento è quella dovuta alla diffusione da parte degli elettroni interni più fortemente legati e che dunque hanno una “inerzia” maggiore, ciò induce il rinculo da parte dell'intero atomo e pertanto non si osserva alcuno spostamento, visto che nella formula dello shift si dovrebbe sostituire la massa dell'atomo a quella dell'elettrone.

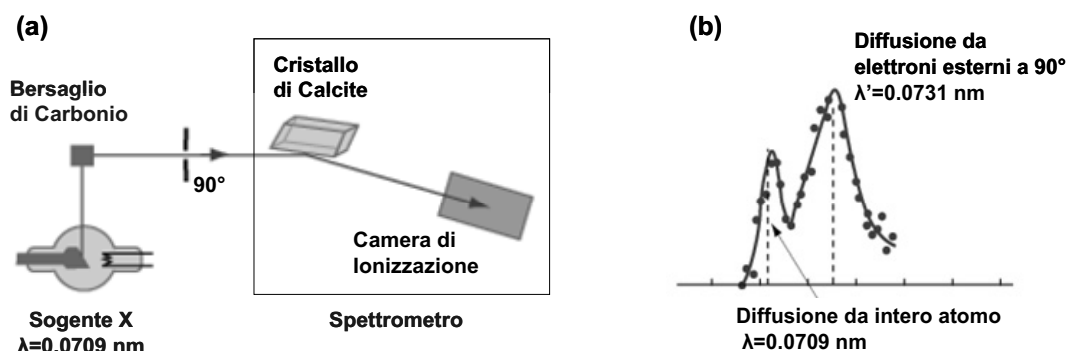


Fig. II.17 - Apparato sperimentale per la misura della diffusione Compton. (a) Raggi X prodotti da una sorgente incidono su un bersaglio di Carbonio. I fotoni diffusi vengono analizzati tramite un sistema composto da un cristallo più una camera di ionizzazione che vengono fatti ruotare insieme agendo come uno spettrometro di Bragg per misurare la lunghezza d'onda della radiazione diffusa. (b) La diffusione dei fotoni da parte degli atomi esterni dell'atomo di Carbonio producono un evidente picco centrato a 90° . Appare un ulteriore picco, alla stessa lunghezza d'onda della radiazioni incidente, dovuto al rinculo dell'intero atomo.

Es-II.2. L'esperimento di Frank e Hertz

Nel corso del Capitolo abbiamo citato vari esperimenti che hanno messo in luce la quantizzazione della struttura energetica degli atomi. Ne abbiamo però ignorato alcuni, che, pure, giocarono un ruolo fondamentale nel porre in evidenza i nuovi aspetti fenomenologici della fisica degli atomi, uno di questi è l'esperimento di Frank e Hertz, che descriveremo brevemente nel seguito.

In questo esperimento elettroni emessi da un filamento caldo vengono accelerati in una ampolla contenente vapori di mercurio (Fig. II.18). Una piccola differenza di potenziale (-0.5 V) tra l'anodo e il collettore impedisce agli elettroni con energia cinetica inferiore a 0.5 eV di essere rivelati, tramite la corrente di tutti gli elettroni eccetto quelli con energia prossima a zero.

All'aumentare della differenza di potenziale un sempre maggiore numero di elettroni raggiungono il catodo, la perdita di energia degli elettroni è praticamente trascurabile visto che gli urti sono elastici e gli atomi di mercurio hanno una massa significativamente maggiore di quella degli elettroni. Intorno a $e_0 = 4.9\text{ eV}$ (vedi Fig. II.18) si ha un brusco calo della corrente misurata, che successivamente aumenta per poi crollare di nuovo a $2 \cdot e_0 = 9.8\text{ eV}$ e così in corrispondenza di $3 \cdot e_0, 4 \cdot e_0, \dots$.

L'interpretazione dei dati è piuttosto semplice gli elettroni che hanno acquisito energie maggiori sono in grado di trasferire tutta la loro energia all'atomo, eccitandolo ad un livello superiore. L'urto diventa pertanto anelastico e gli elettroni sono persi. I livelli energetici del Mercurio sono quantizzati ed ugualmente spazati.

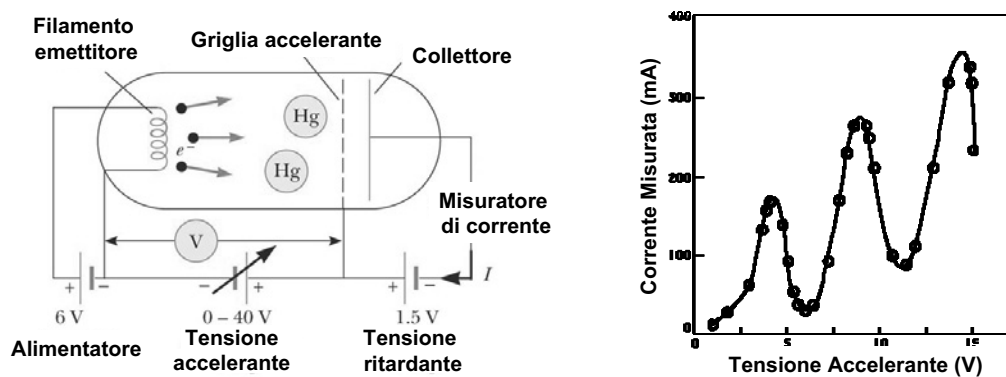


Fig. II.18 – Schema dell'esperimento di Frank e Hertz. Il grafico a destra riporta l'andamento della corrente di elettroni in funzione del potenziale accelerante. I punti corrispondono ai dati sperimentali per il Mercurio utilizzato nell'esperimento.

Es-II.3. Il Modello di Bohr

Nel capitolo precedente abbiamo notato come la diffusione di Rutherford avesse evidenziato il fatto che l'atomo potesse essere visualizzato come un sistema di cariche negative, in moto rispetto ad un nucleo centrale positivo. Il modello poneva però un problema relativo alla stabilità stessa dell'atomo. Infatti, in base all'elettromagnetismo classico, le particelle cariche soggette ad una forza subiscono la decelerazione di Larmor e pertanto perdono energia, per cui dovremmo aspettarci che gli elettroni cadano dopo un po' sul nucleo. Nella visione della meccanica quantistica o meglio del modello di Bohr gli elettroni rimangono indefinitamente su un'orbita stazionaria (sia essa eccitata o no) pertanto non irradiano.

Il nocciolo del problema è dunque: da un punto di vista classico non esiste un meccanismo che non permetta agli elettroni di emettere radiazione, mentre da un punto di vista quantistico non c'è modo di convincerli ad irradiare.

Si rifletta sul significato di quanto detto e si cerchi di dare una risposta²⁵.

Es-II.3.1. Si provi a conciliare il modello di Bohr con l'idea delle onde materiali.

Dalla condizione di quantizzazione di Bohr otteniamo che la velocità dell'elettrone sull'*n*-esima orbita è

$$v_n = \alpha \frac{c}{n},$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137}$$
(E-II.8)

dove α è una quantità adimensionale nota come *costante di struttura fine* (il suo valore numerico può essere determinato da quello delle costanti universali che la definiscono).

La lunghezza d'onda di De Broglie associata al moto è

$$\lambda_n = n \frac{h}{mc\alpha}$$
(E-II.9)

²⁵ Gli argomenti trattati non consentono di fornire una risposta quantitativa, che sarà possibile quando avremo acquisito ulteriori elementi concernenti la trattazione dell'interazione radiazione materia, è importante però che il lettore si ponga il problema e cerchi una risposta sulla base delle nozioni apprese fino ad ora.

Ed è pertanto facile verificare che la condizione di quantizzazione di Bohr coincide con

$$\frac{2\pi\lambda_n}{r_n} = n \quad (\text{E-II.10})$$

Che può essere interpretata come la condizione che un numero discreto di lunghezze d'onda possa chiudersi su un'orbita stazionaria dell'atomo di Bohr (si veda la Fig. II.19)

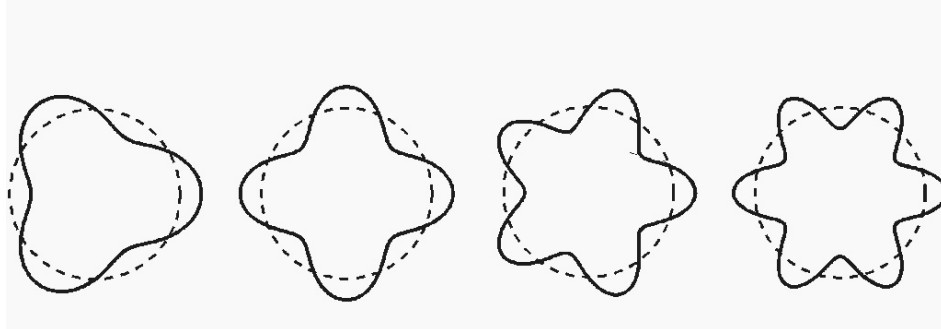


Fig. II.19 - Onde di De Broglie. Un numero discreto di lunghezze d'onda può chiudersi su un'orbita stazionaria dell'atomo di Bohr.

Gli effetti quantistici sono spesso trascurabile nel mondo macroscopico, in particolare la lunghezza d'onda di De Broglie è un concetto che ha senso solo quando sono coinvolte quantità comparabili con le dimensioni su scala atomica. Gli esercizi che seguono tendono a chiarire gli ordini di grandezza e a far acquisire una certa sensibilità numerica per la stima della rilevanza degli effetti di natura quantistica.

Es-II.3.2. Si determini la lunghezza d'onda di De Broglie associata ad una palla da tennis di massa $m = 0.1\text{ kg}$ e velocità $v = 0.5\text{ m/s}$

Dalla definizione di lunghezza d'onda di De Broglie (E-II.9) otteniamo

$$\lambda = \frac{h}{mv} = 1.2 \cdot 10^{-32}\text{ m} \quad (\text{E-II.11})$$

si tratta di un valore estremamente piccolo che non è soggetto ad alcuna verifica sperimentale, ovvero non implica alcun effetto rilevabile. Ad esempio l'angolo di diffrazione da una finestra di $1 \times 1\text{ m}^2$ risulta essere

$$\vartheta_D \cong \frac{\lambda}{L} = 1.2 \cdot 10^{-32}\text{ rad} \quad (\text{E-II.12})$$

Non è pertanto possibile osservare alcun effetto diffrattivo.

Il fatto che abbiamo introdotto le onde di materia ci autorizza a pensare che una certa particella possa filtrare attraverso una barriera così come fa la radiazione ordinaria attraverso uno schermo. Si provi a costruire un modello che ci permetta di dare una formulazione quantitativa a tale ipotesi. L'idea che seguiremo è piuttosto semplice ed è una conseguenza della catena di riflessioni che abbiamo sviluppato in precedenza. Mettiamo pertanto assieme quanto abbiamo a disposizione. Ricordiamo che in base alla legge di Lambert Beer l'intensità trasmessa da uno schermo opaco di spessore d (Fig. II.20) è data da

$$I = I_0 e^{-2\kappa d} \quad (\text{E-II.13})$$

dove κ è il vettore d'onda associato alla radiazione all'interno del materiale.

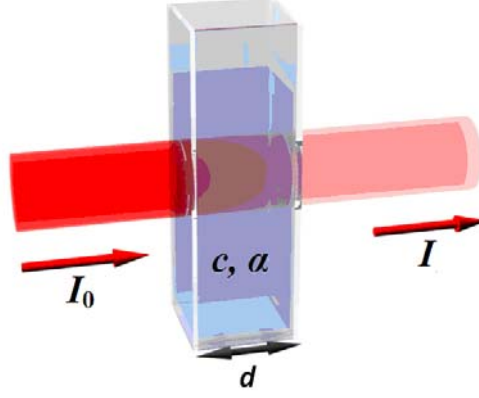


Fig. II.20 - Trasmissione della radiazione attraverso uno schermo opaco.

Chiariamo ora cosa voglia dire schermo opaco per un'onda materiale, tale concetto va interpretato come una sorta di barriera di potenziale da superare da parte di una particella la cui energia sarebbe insufficiente (se descrivessimo la cosa da un punto di vista classico) a compiere tale salto (si ricordi l'esempio del rollerball discusso precedentemente).

Da un punto di vista più formale potremmo vedere le cose come in Fig. II.21, dove mostriamo una particella con energia E_0 , rappresentata da un'onda di materia, che entra in una regione dello spazio dominata da un potenziale che richiederebbe una energia maggiore. L'energia mancante alla particella per poter accedervi senza problemi è

$$\Delta E = V - E_0. \quad (\text{E-II.14})$$

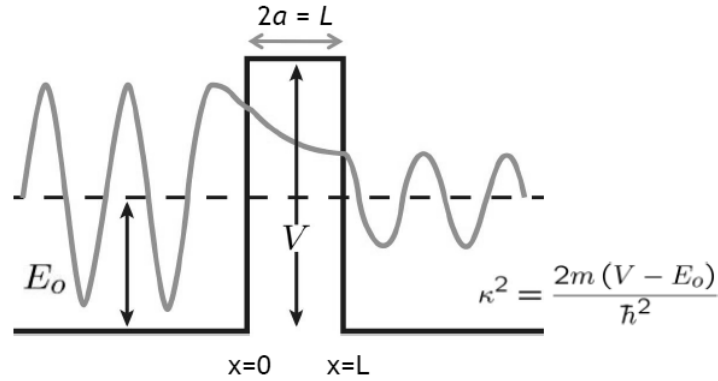


Fig. II.21 - Trasmissione di un'onda materiale attraverso una barriera di potenziale.

Nel caso della radiazione elettromagnetiche il vettore d'onda, nella regione opaca, è immaginario il che determina una attenuazione dell'onda durante il passaggio. Lo stesso succede in questo caso in cui avremo che l'intensità dell'onda materiale dell'onda trasmessa è la stessa del caso della legge di Lambert Beer con

$$\kappa^2 = \frac{2m(V - E_0)}{\hbar^2} \quad (\text{E-II.15})$$

L'esempio che segue è sicuramente utile per comprendere il perché non si osservi l'effetto di **"tunneling"** di particelle nella vita reale.

Es-II.3.3. Si calcoli la frazione di intensità d'onda trasmessa da un ostacolo rigido di altezza $h = 5\text{ cm}$ e spessore $d = 1\text{ cm}$ associata ad una particella di massa $m = 5\text{ g}$ in moto con una velocità di $v = 10\text{ cm/s}$.

Una semplice applicazione delle formule precedenti da

$$T = e^{-2\frac{md}{\hbar}\sqrt{2gh-v^2}} \cong e^{-9 \cdot 10^{29}} = 0. \quad (\text{E-II.16})$$

Le questioni relative all'effetto tunnel saranno ampiamente discusse in queste lezioni insieme alle relative applicazioni in varie branche della fisica e dell'elettronica.

Es-II.4. Fisica Classica ed Effetto Tunnel

Anche in Fisica classica si può definire come poco probabile che un corpo dotato di massa, superi una barriera anche se dotato di energia cinetica insufficiente rispetto all'altezza della stessa.

Le argomentazioni che utilizzeremo non sono di origine puramente meccanica, ma necessitano di considerazioni di natura termodinamica. Ricordando infatti che, secondo la termodinamica classica, è improbabile (non impossibile) che il calore fluisca da un corpo freddo ad uno caldo, o che ci sia un trasferimento spontaneo di calore (e dunque di energia) tra due corpi. Pertanto un corpo posto a terra potrebbe acquisire energia dal suolo, per compiere un balzo portandosi ad una altezza finita.

Possiamo quantificare la probabilità classica che un corpo di massa $m = 0.1\text{ kg}$ inizialmente fermo

si porti spontaneamente ad un'altezza $h = 0.1\text{ m}$, usando la relazione di Boltzmann $P \cong e^{-\frac{mgh}{KT}}$ se si assume che il processo avviene a temperatura ambiente si ha $P \cong e^{-2.37 \cdot 10^{23}}$ che è decisamente bassa!!!. Si confronti il valore ottenuto con quello calcolato tramite l'effetto tunnel.

Es-II.5. Il Principio di Indeterminazione e le parentesi di commutazione

Nel corso del capitolo abbiamo notato che il prodotto delle varianze di due quantità fisiche, rappresentate da operatori il cui commutatore è dato da $i\hbar$, soddisfano la disuguaglianza di Heisenberg.

L'affermazione appare sufficientemente oscura da necessitare di un congruo commento.

Consideriamo prima di tutto l'operatore impulso, che noi abbiamo definito in una direzione soltanto, tenuto conto che si tratta di un vettore scriveremo

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \vec{\nabla}, \quad \vec{\nabla} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (\text{E-II.17})$$

Analogamente, per quanto concerne il vettore posizione, si avrà

$$\hat{\vec{r}} \equiv (\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) \quad (\text{E-II.18})$$

Evidentemente le relazioni di commutazione si scriveranno come

$$\begin{aligned} [\hat{p}_\alpha, \hat{\beta}] &= -i\hbar \delta_{\alpha,\beta}, \\ \alpha, \beta &\equiv x, y, z \end{aligned} \quad (\text{E-II.19})$$

Dove $\delta_{\alpha,\beta}$ è il simbolo di Kronecker

$$\delta_{\alpha,\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (\text{E-II.20})$$

La componente x del momento commuta, pertanto, con le componenti y e z della posizione, in base a quanto specificato nel corso del capitolo potremo dunque avere che

$$\Delta p_x \Delta y = 0 \quad (\text{E-II.21})$$

Questa affermazione può indurre a conclusioni sbagliate se non se ne considera il significato fisico in maniera adeguata.

L'eq. (E-II.19) ha un ragione fisica estremamente profonda che rispecchia il principio di indipendenza dei moti, il che significa che una misura del momento nella direzione x non perturba la componente y . In ogni caso l'effetto di indeterminazione sul momento totale rimane, per cui avremo

$$\Delta p \Delta r \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (\text{E-II.22})$$

Es-II.5.1. Si usi il principio di indeterminazione per stimare l'energia cinetica di un nucleone in un nucleo.

Per nucleoni si intendono il neutrone o il protone, ovvero le particelle che compongono il nucleo atomico le cui dimensioni tipiche sono $10^{-15} m$. Assumendo come stima del momento

$$\Delta p \cong a \frac{\hbar}{\Delta x} \text{ otteniamo, per l'energia cinetica } T \cong \frac{a^2}{2m} \left(\frac{\hbar}{\Delta x} \right)^2.$$

Scegliendo $a \cong 4\pi$ e tenuto conto che la massa del nucleone e del protone sono pressoché identiche ($m \cong 1.67 \cdot 10^{-27} kg$) otteniamo $T \cong 10^6 eV$.

Es-II.5.2. Si usi il principio di indeterminazione per dimostrare che gli elettroni non possono essere contenuti all'interno del nucleo.

Utilizzando lo stesso argomento dell'esercizio precedente troveremmo stime dell'energia cinetica degli elettroni non compatibili con il confinamento all'interno del nucleo. La semplice generalizzazione delle precedenti relazioni non è però sufficiente, infatti si ottengono valori di energia eccessivamente alti. Introducendo opportune correzioni (che includono gli effetti della meccanica relativistica) si giunge a valori più ragionevoli, dell'ordine di centinaia di MeV ($1 MeV = 10^6 eV$), che risultano comunque molto alti per il contenimento degli elettroni nel nucleo.

Gli aspetti più formali del principio di indeterminazione saranno discussi nel prossimo Capitolo, insieme a quello relativo alle parentesi di commutazione e al loro significato in termini dell'analisi delle equazioni del moto, per cui non insistiamo oltre su questi aspetti.

Vogliamo però insistere su un punto, che riteniamo essenziale. La meccanica quantistica costituisce un punto di svolta radicale, rispetto alla concezione classica e tale cesura è più di tutte legata al

principio di indeterminazione. Il concetto di osservabile diventa centrale in tale contesto e la non osservabilità fornisce “vie di fuga”, non concepibili in meccanica classica. Abbiamo visto che la violazione del principio di indeterminazione permetterebbe di accettare la possibilità che l’energia possa essere violata. Tale effetto permette di introdurre il concetto di particelle reali e virtuali. La concezione stessa del vuoto della meccanica quantistica è estremamente articolata, in quanto le fluttuazioni quantistiche possono rivelarsi sotto la forma di stati di particelle che appaiono per un tempo molto breve e non rivelabili come particelle reali. Non si tratta solo di speculazioni ma di fatti sperimentalmente acclarati, come ad esempio l’effetto Casimir. Un esempio specifico di come tali concetti possano essere utilizzati è quello delle forze nucleari che discuteremo ne seguito.

Es-II.6. Cenno alle Forze Nucleari

Il nucleo atomico è costituito da neutroni e protoni, la forza che li tiene uniti all’interno del nucleo stesso non è quella Coulombiana, repulsiva per cariche dello stesso segno, ma una di un tipo differente detta di Yukawa, derivabile da un potenziale della forma

$$V_Y = -g \frac{e^{-\frac{r}{r_0}}}{r} \quad (\text{E-II.23})$$

Come vedremo, nel Capitolo IV, potenziali di tale tipo vengono utilizzati anche per lo studio degli effetti di schermo Coulombiano negli atomi con molti elettroni. Nella relazione precedente g è una costante di interazione e r_0 definisce l’estensione della interazione. Per cui, quando $r > r_0$, il potenziale decresce più velocemente di quello Coulombiano. Nel caso delle forze nucleari r_0 è dell’ordine del raggio del nucleo.

Tali tipi di forze vengono dette a corto raggio e hanno una caratteristica molto particolare, che le differenzia da quelle a lungo raggio, come le Coulombiane.

Come abbiamo visto le interazioni elettromagnetiche sono intimamente associate al fotone, che costituisce il quanto di interazione. Le interazioni elettromagnetiche utilizzano come “mediatore” dell’interazione stessa il fotone che, come abbiamo avuto modo di sottolineare, è una particella a massa nulla. Vedremo ora cosa abbia a che fare la massa con la natura del potenziale di interazione. Supponiamo di avere due particelle tenute insieme da una forza attrattiva, per il momento non specificata. Assumiamo che queste siano ad una certa distanza tra di loro e che l’interazione consiste nello scambiarsi un segnale costituito da una particella (come nel caso del fotone). In base al principio di indeterminazione possiamo asserire che non dovremmo preoccuparci di violazioni dell’energia se la variazione di energia ΔE (indotta dall’interazione) e il tempo in cui avviene ΔT

siano tali da “violare” il principio di indeterminazione ovvero $\Delta E \Delta T \leq \frac{\hbar}{4}$. Se assumiamo che ΔE sia dovuta alla “creazione” di una particella di massa μ avremo, in base alla relazione di equivalenza tra massa ed energia, che $\Delta E = \mu c^2$. Tenuto infine conto che le interazioni si propagano a velocità finita al massimo quella della luce e se la distanza massima di interazione è d , potremo inferire che $\Delta T = \frac{d}{c}$.

Mettendo assieme i vari elementi concludiamo dicendo che il principio di indeterminazione (o meglio la sua violazione) ci permette di stabilire che la massa del “mediatore” della forza tra le particelle deve soddisfare la seguente condizione $\mu \leq \frac{\hbar}{4dc}$. Essendo nel caso delle forze nucleari

$d \cong 10^{-15} m$, si trova che la massa del “quanto” associato con la forza che si estende su tale distanza finita è circa 250 volte la massa dell’elettrone. Tale particella detta mesone π esiste veramente. Ci si potrebbe chiedere come possa essere osservata. Tutte le particelle virtuali diventano reali se ad esse viene fornita sufficiente energia per “manifestarsi”. Nel caso del nucleo tale energia può essere trasferita ad esempio tramite un processo di “scattering” in cui ad esempio un fotone di alta energia colpisce il nucleo (si veda la Fig. II.22)

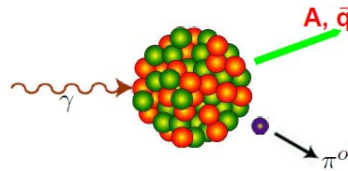


Fig. II.22 - Processo di “scattering” tra un fotone di alta energia e un nucleo. Si osserva la produzione della particella π .

Es-II.7. Soluzione dell’Equazione di Schroedinger per la particella libera.

Nel corso del Capitolo abbiamo discusso la soluzione dell’equazione di Schroedinger in un caso estremamente semplice che è quello della particella libera. Da un punto di vista matematico non è dissimile da quello relativo alla soluzione della equazione del calore trattato nel Capitolo precedente. Prima di discutere il metodo di soluzione ricordiamo che data una equazione del tipo²⁶

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} F(x, t), \\ F(x, 0) &= f(x) \end{aligned} \quad (\text{E-II.24})$$

Scriveremo la soluzione come

$$F(x, t) = e^{t \frac{\partial}{\partial x}} f(x) \quad (\text{E-II.25})$$

Espandendo l’operatore esponenziale

$$e^{t \frac{\partial}{\partial x}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \partial_x^n \quad (\text{E-II.26})$$

potremo l’eq. (E-II.25) come

$$F(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \partial_x^n f(x) = f(x + t) \quad (\text{E-II.27})$$

Possiamo dunque inferire la seguente regola “operatoriale”

²⁶ Per una trattazione esaustiva dei problemi che coinvolgono equazioni evolutive si veda D. Babusci, G. Dattoli and M. Del Franco “Lectures on Mathematical Methods for Physics”

$$e^{\lambda \frac{\partial}{\partial x}} f(x) = f(x + \lambda). \quad (\text{E-II.28})$$

Consideriamo ora l'equazione del calore

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F(x, t) &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} F(x, t), \\ F(x, 0) &= f(x) \end{aligned} \quad (\text{E-II.29})$$

E scriviamone la soluzione utilizzando la stessa tecnica dell'operatore esponenziale, ovvero

$$F(x, t) = e^{t \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2} f(x) \quad (\text{E-II.30})$$

a questo punto il problema è come fare agire l'operatore esponenziale che questa volta contiene una derivata seconda sulla funzione iniziale. Notiamo pertanto che una delle proprietà degli integrali gaussiani è la seguente

$$e^{a^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2 + 2a\xi} d\xi \quad (\text{E-II.31})$$

Utilizzando la relazione precedente ed assumendo che essa valga anche nel caso di operatori avremo

$$\begin{aligned} F(x, t) &= e^{t \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2} f(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2 + 2\sqrt{t}\xi \frac{\partial}{\partial x}} f(x) d\xi = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2 + 2\sqrt{t}\xi \frac{\partial}{\partial x}} f(x + 2\sqrt{t}\xi) d\xi \end{aligned} \quad (\text{E-II.32})$$

Nel caso in cui $f(x) = e^{-x^2}$ il calcolo esplicito della trasformata integrale nella (E-II.32) fornisce la seguente relazione

$$e^{t \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2} e^{-x^2} = \frac{1}{\sqrt{1+4t}} e^{-\frac{x^2}{1+4t}} \quad (\text{E-II.33})$$

nota come identità di Glaisher, da cui è facile dedurre sia la soluzione della eq. di Schroedinger che quella del calore.

Es-II.7.1. Si consideri la funzione d'onda di particella libera e se ne calcoli il modulo quadro e il valor medio dell'energia cinetica.

Dalla Eq. (II.50) segue che

$$\begin{aligned}
\Psi(x,t)(\Psi(x,t))^* &= N^2 \frac{\sigma_x^2}{\sqrt{\sigma_x^2 + i \frac{\hbar t}{2m}} \sqrt{\sigma_x^2 - i \frac{\hbar t}{2m}}} e^{-\frac{x^2}{4\left(\sigma_x^2 + i \frac{\hbar t}{2m}\right)} - \frac{x^2}{4\left(\sigma_x^2 - i \frac{\hbar t}{2m}\right)}} = \\
&= N^2 \frac{\sigma_x^2}{\sqrt{\sigma_x^4 + \left(\frac{\hbar t}{2m}\right)^2}} e^{-\frac{(x\sigma_x)^2}{2\left(\sigma_x^4 + \left(\frac{\hbar t}{2m}\right)^2\right)}} \quad (E-II.34)
\end{aligned}$$

Il calcolo del valor medio dell'energia cinetica può essere effettuato tenendo conto che

$$\begin{aligned}
a) \quad \partial_x^2 e^{-ax^2} &= -2a \partial_x (x e^{-ax^2}) = -2a(1 - 2ax^2) e^{-ax^2} \\
b) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} \partial_x^2 e^{-ax^2} dx &= -2a \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - 2ax^2) e^{-2ax^2} dx = -\frac{1}{2} \sqrt{2\pi a} \quad (E-II.35)
\end{aligned}$$

Nei prossimi Capitoli discuteremo con maggiore dettaglio la teoria degli integrali Gaussiani, delle funzioni Gaussiane e delle relative trasformate di Fourier perché si tratta di uno strumento matematico di cruciale importanza nello studio della meccanica quantistica.

Es-II.8. Onde Materiali

Nel corso del Capitolo abbiamo parlato di onde materiali e abbiamo provato a comprenderne il significato fisico. Abbiamo anche visto (e lo discuteremo più dettagliatamente nei prossimi capitoli) che l'equazione di Schroedinger permette di analizzare l'evoluzione di un determinato sistema fisico genericamente definito come quantistico.

E' certamente difficile rispondere alla domanda cosa sia un'onda materiale e entro che limiti un oggetto esteso sia concettualmente assimilabile ad un'onda materiale. Non ci stiamo riferendo al fatto che, come abbiamo visto, la lunghezza d'onda di de Broglie associata ad esempio ad una pallina da tennis sia molto piccola e che dunque effetti ondulatori non siano rilevabili. Il punto che vorremmo mettere in evidenza è che un oggetto esteso non è privo di struttura interna che in ogni caso ha una sua propria dinamica e determina le forze che lo tengono unito. L'idea che stiamo provando a comunicare è che affinché un corpo materiale, anche se esteso, sia concepibile come un oggetto globalmente quantistico è una astrazione analoga a quella del punto materiale della meccanica classica.

Qualora esistesse una particella priva di struttura interna e se la "osservassimo" per un certo tempo dovremmo apprezzare un aumento delle sue dimensioni, coerentemente con l'effetto di diffusione quantistica, chiaramente contenuto nell'eq. (E-II.34). Tenuto conto che trascorso un tempo

$$t \cong \frac{2m\sigma_x^2}{\hbar} \quad (E-II.36)$$

con una massa di $10^{-3}g$ e con un raggio pari 10^{-3} mm dovremmo apprezzare un raddoppio delle dimensioni dell'oggetto, nel caso di una massa sferica di $10^{-3}g$ con un raggio pari 10^{-3} mm il

tempo di osservazione dovrebbe essere $t \cong 6 \cdot 10^8$ anni). Una misura del genere, a parte il non trascurabile effetto relativo ai tempi lunghi, avrebbe concettualmente senso se avessimo a disposizione un “punto materiale” quantistico e la possibilità di eliminare altri effetti quali l’agitazione termica.

Negli ultimi anni la tecnologia ha reso possibile la creazione di stati quantistici (onde di materia) macroscopiche eliminando gli effetti associati al rumore termico, l’idea è stata quella di realizzare uno stato quantico collettivo, inducendo quella che si chiama una “**condensazione di Bose Einstein**”. La transizione a tale tipo di stato avviene quando la lunghezza d’onda di de Broglie è confrontabile con la distanza interatomica tra i singoli componenti dello stato macroscopico.

Come sappiamo l’energia cinetica di un corpo di massa m , espressa in termini di lunghezza d’onda di De Broglie è data da

$$T_Q = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{\lambda_{dB}} \right)^2 \quad (\text{E-II.37})$$

Che una volta confrontata con l’energia cinetica dovuta all’agitazione termica ($T_T = \frac{3}{2} K T$) si evince che

$$\left(\frac{\hbar}{\lambda_{dB}} \right)^2 = 3 m K T \Rightarrow \lambda_{dB} = \frac{\hbar}{\sqrt{3 m K T}} \quad (\text{E-II.38})$$

la condizione per realizzare la transizione al “macro” stato quantistico è che la distanza interatomica d sia uguale alla lunghezza d’onda di de Broglie, tale condizione permette di fissare la temperatura cui deve essere portato il sistema per realizzare la condensazione di cui sopra.

Consideriamo pertanto il sistema da condensare come un gas perfetto contenuto in un volume V , l’utilizzo della legge dei gas perfetti dà

$$\tilde{p} = \frac{N}{V} K T \quad (\text{E-II.39})$$

Se il sistema è “collassato” in un unico ($N=1$) macrostato contenuto in un cubo di lato d , imponendo la condizione $\lambda = d$, troviamo che la temperatura che realizza la transizione è

$$T^* = \frac{1}{K} \left(\frac{h^2 \tilde{p}^{\frac{2}{3}}}{3m} \right)^{\frac{3}{5}} \quad (\text{E-II.40})$$

Assumendo come limite tecnologico della pressione $\tilde{p} \cong 10^{-10} \text{ Pa}$ e considerando ad esempio la condensazione di 10 atomi di Rubidio ($m \cong 10 \cdot 85 \cdot 1.7 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) troviamo dalla precedente equazione che il sistema va raffreddato fino a $T^* \cong 1.25 \cdot 10^{-7} \text{ K}$.

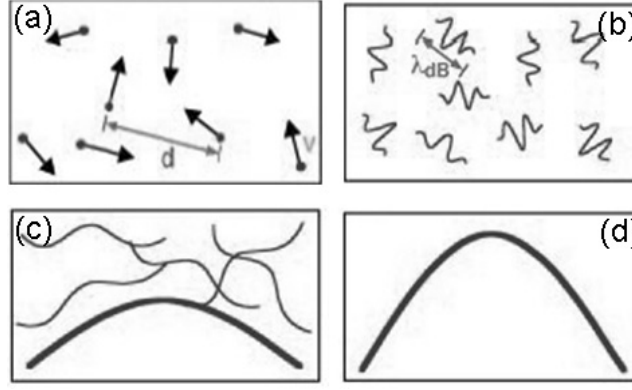


Fig. II.23 - Transizione da un insieme di atomi ad un condensato di Bose Einstein, attraverso quattro differenti fasi: (a) sistema ad alta temperatura, (b) sistema vicino alla temperatura critica, (c) fase di transizione, (d) stato condensato.

La questione di importanza non secondaria è come portare la temperatura del sistema a livelli così prossimi allo zero assoluto. L'utilizzo dei laser ha giocato a tale scopo un ruolo di fondamentale importanza, infatti poiché come sappiamo un atomo che assorbe un fotone subisce una variazione di momento, pari all'impulso del fotone assorbito, avremo

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\hbar k}{m_A v_A} \Rightarrow \Delta v = \frac{\hbar k}{m_A} \quad (\text{E-II.41})$$

da cui il seguente decremento di temperatura

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m_A} [v_A^2 - (v_A - \Delta v)^2] &= \frac{3}{2} K \Delta T \Rightarrow \\ \Rightarrow \Delta T &= \frac{1}{6K m_A} \left(1 - \frac{\hbar k}{2m_A v_A} \right) \frac{\hbar k}{v_A} \end{aligned} \quad (\text{E-II.42})$$

Tenuto conto che $p = \sqrt{3m_A K T}$ possiamo stabilire che il numero di fotoni necessari per fermare del tutto l'atomo è

$$n = \frac{1}{\hbar k} \sqrt{3m_A K T} \quad (\text{E-II.43})$$

Utilizzando un laser con lunghezza d'onda intorno a 590 nm e tenuto conto che le velocità di un atomo (Es. Sodio) a 300^0K è intorno ai 600 m/s possiamo stimare che il numero di fotoni necessario è intorno alle decina di migliaia, tenuto inoltre conto che un atomo può assorbire 10^7 ph/s (fotoni al secondo), possiamo stimare un tempo dell'ordine di qualche millisecondo per realizzare il processo di raffreddamento.

La discussione precedente fornisce solo una idea di come uno stato quantistico macroscopico possa essere realizzato, è evidente che si tratta di una descrizione estremamente semplificata e che ulteriori approfondimenti sono necessari, invitiamo pertanto a consultare l'articolo

“Atom Cooling and Trapping Experiments at Manchester” di Andrew Murray
(<http://es1.ph.man.ac.uk/AJM2/Atomtrapping/Atomtrapping.htm>)

Es-II.8.1. Si dimostri che il modulo vettore di Poynting associato ad un'onda elettromagnetica si può scrivere come

$$|\vec{S}| = \frac{n \hbar \omega}{\tau A} \quad (\text{E-II.44})$$

Si discuta il significato di questa relazione facendo notare che un'onda con una potenza limitata ha a disposizione un numero finito di fotoni. Se ne traggano le conseguenze nella tecnologia del trasporto di immagini e di informazioni.

Fisica Classica ed Equazione di Schroedinger

Prima di chiudere questo capitolo, vorremmo dedicare una discussione, se pur breve, all'utilizzo dell'equazione di Schroedinger in un contesto puramente classico. Abbiamo parlato di onde materiali ma forse, sebbene sia quasi un ossimoro, vorremmo tornare a parlare di onde "reali" o meglio di onde nel senso classico del termine.

In problemi di ottica ondulatoria si applica spesso l'approssimazione detta di propagazione parassiale, valida quando l'ampiezza dell'onda, che si propaga, dipende debolmente dalla direzione di propagazione. In tale contesto è possibile trascurare le derivate seconde nella coordinata di propagazione e sostituire l'equazione di Helmholtz con una equazione del tutto equivalente all'equazione di Schroedinger.

E' forse il caso di notare che tale trattazione, nota come approssimazione di Leontovich-Fock ²⁷, sia stata proposta dopo l'introduzione dell'equazione d'onda nella meccanica quantistica.

In tale approssimazione scriveremo l'equazione di propagazione di un campo propagantesi nella direzione z $F(x, y, z)$, come

$$ik \frac{\partial}{\partial z} F(x, y, z) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) F(x, y, z), \quad (\text{E-II.45})$$

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

Dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione che si propaga nella direzione z . L'eq. (E-II.45) è esattamente l'equazione d'onda della meccanica quantistica per la particella libera. In questo caso la coordinata di propagazione z gioca il ruolo del tempo e λ quello della lunghezza d'onda Compton della particella.

Evidentemente la soluzione per un fascio inizialmente distribuito come

$$F(r, 0) = F_0 e^{-\frac{r^2}{w_0^2}}, \quad (\text{E-II.46})$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

La soluzione dell'eq. (E-II.45) può essere ottenuta, utilizzando i metodi di soluzione prima discussi, in modo da ottenere (si consiglia la derivazione del risultato che segue)

²⁷ V.A Fock "Electromagnetic Diffraction and Propagation Problems, McMillian, New York (1960)

$$F(r, z) = F_0 \frac{W_0}{W(z)} e^{-\frac{r^2}{W(z)^2} - i\phi - ik\frac{r^2}{2R(z)} + \zeta(z)},$$

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}, R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2 \right], \zeta(z) = \tan^{-1} \left(\left(\frac{z}{z_R} \right) \right),$$

$$z_R = \frac{\pi W_0^2}{\lambda}, \phi = k z$$
(E-II.47)

il significato Fisico delle varie quantità è riportato in Fig. II.24.

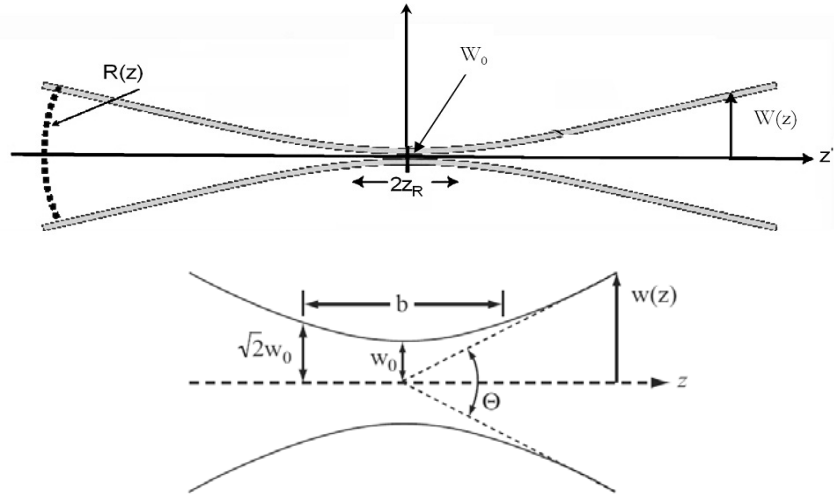


Fig. II.24 - Evoluzione della funzione $F(r, z)$ e definizione delle relative quantità fisicamente rilevanti. $R(z)$ è il raggio di curvatura del fronte d'onda, W_0 indica il waist, ovvero la minima sezione ottenibile al fuoco, $\Theta \cong \frac{W_0}{z_R}$ è l'angolo di divergenza del fascio.

Es-II.8.2. Si interpreti la diffrazione associata all'eq. (E-II.47) in termini dei concetti quantistici prima discussi

Es-II.8.3. Si dimostri che il principio di indeterminazione di Heisenberg applicato al precedente problema si traduce in

$$\Delta d_\eta \Delta \eta \geq \frac{\hbar}{4}$$
(E-II.48)

e se ne discuta il significato fisico (Suggerimento: si tenga conto che $[\hat{d}_\eta, \hat{\eta}] = -i\hbar \hat{1}$, $\hat{d}_\eta = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \eta}$).

CAPITOLO III

FUNZIONI D'ONDA E PROBLEMI FISICI

III.1. Onde stazionarie associate ad una Particella Vincolata in una dimensione

Nel Capitolo precedente abbiamo introdotto il concetto di funzione d'onda e la relativa equazione di Schroedinger, ne abbiamo discusso il significato fisico e analizzato la soluzione, che descrive l'evoluzione della funzione d'onda di una particella libera, ovvero non vincolata da alcun potenziale.

In questo capitolo affronteremo la soluzione di casi che appaiono in vari problemi di meccanica quantistica studieremo le proprietà delle funzioni d'onda ad esse associate, privilegiandone gli aspetti fenomenologici più che formali.

Il presente paragrafo introduttivo è dedicato all'analisi della soluzione dell'equazione di Schroedinger per una particella "costretta" in una certa regione dello spazio, un problema complementare a quello della particella libera, che può diffondere nello spazio senza alcuna limitazione.

Vedremo anche come problemi di notevole importanza nelle applicazioni possano essere ricondotti a tale modello matematico, peraltro semplicissimo.

Tanto per cominciare ad avere una idea del problema, consideriamo una situazione fisica rappresentata da una particella confinata in quella che diremo una **"buca di potenziale"**, con tale termine intendiamo una particella in moto in un potenziale attrattivo. Sappiamo che da un punto di vista classico se l'energia cinetica della particella è minore di quella associata al potenziale la meccanica classica non ammette la possibilità che la particella esca dal potenziale se la sua energia cinetica è minore di quella potenziale. Una pallina che cade in una buca di altezza d ne emergerà solo se $v \geq \sqrt{2gd}$. Abbiamo però visto (e lo vedremo meglio nel seguito) che la meccanica quantistica ammette qualche deroga.

Se l'energia della buca è infinita, ovvero se la particella si trova in ciò che diremo **buca a pareti rigide** (si veda la Fig. III.1), ovvero in una regione di spazio limitata da un potenziale che assume valori infiniti non esiste alcun meccanismo (sia esso di natura quantistica o quant'altro) che permetta a quanto si trova all'interno di venirne fuori: una sorta di buco nero²⁸.

Proveremo ora a definire quale debbano essere le condizioni perché una particella rimanga vincolata all'interno di una certa regione dello spazio. Per trattare, almeno preliminarmente il problema, torniamo all'idea dell'onda materiale.

Come sappiamo dai corsi di Fisica elementare, un'onda (nel senso classico del termine) può essere confinata all'interno di una cavità, assumendo la configurazione di quella che viene detta un'onda stazionaria, se la sua lunghezza d'onda soddisfa la seguente condizione

$$2n\lambda_n = d \quad (\text{III.1})$$

dove d è la lunghezza della cavità, che assumeremo essere unidimensionale. La condizione (III.1) impone che solo un numero intero di semi-lunghezze d'onda possono essere contenute all'interno della cavità stessa.

²⁸ Anche in questo caso, a guardare bene, esiste un meccanismo noto come paradosso di Klein per cui sarebbe possibile trovare un tunnel di uscita. Il meccanismo ha anche ulteriori analogie con l'evaporazione dei buchi neri, ma non potremo occuparci di queste cose.

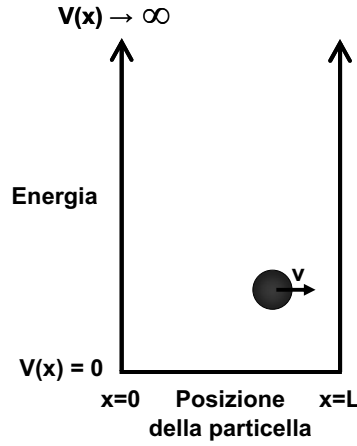


Fig. III.1 - Particella vincolata in una buca di potenziale a pareti rigide, corrispondente ad una regione di spazio limitata da potenziale che assume valori infiniti.

Ricordando ora che la lunghezza d'onda associata ad una particella è data dalla relazione di De Broglie $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$. Potremmo dunque concludere che la (III.1), adattata al caso delle onde-materia, possa tradursi in una condizione di quantizzazione sull'energia, ovvero

$$E_n = n^2 \varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{2h^2}{md^2} \quad (\text{III.2})$$

In base alla quale una particella vincolata in una buca di potenziale a pareti infinite può assumere valori di energia multipli interi di ε .

Questo è quanto otteniamo da una analisi molto semplice, ma altrettanto otterremo partendo dalla equazione di Schroedinger²⁹

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t), \quad \Psi(0, t) = \Psi(L, t) = 0 \quad (\text{III.3})$$

La cui soluzione può essere derivata utilizzando il metodo di separazione delle variabili, ovvero ponendo (N è la costante di normalizzazione)

$$\Psi(x, t) = N e^{-i \frac{Et}{\hbar}} \psi(x) \quad (\text{III.4})$$

dove N è la costante di normalizzazione. La precedente espressione, una volta inserita nella (III.3) fornisce la seguente equazione per la $\psi(x)$

$$\psi''(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) \quad (\text{III.5})$$

²⁹ Si noti che il potenziale confinante non appare esplicitamente nell'equazione, ma implicitamente attraverso le condizioni ai bordi.

che è una equazione di oscillatore armonico, la cui soluzione risulta essere

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx},$$

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (\text{III.6})$$

L'assunzione che la funzione d'onda si annulli ai bordi implica che, scegliendo A e B in modo tale che la soluzione sia una funzione dispari, ovvero $\psi(x) = \sin(kx)$, i soli valori ammessi di k sono

$$k_n = \frac{n\pi}{L} \quad (\text{III.7})$$

da cui segue la condizione sull'energia data dall'eq. (III.2).

La forma esplicita della funzione d'onda, includendo la costante di normalizzazione³⁰, è

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (\text{III.8})$$

Le possibili forme d'onda, insieme alle relative densità di probabilità e ai livelli energetici, sono quelle riportate in Fig. III.2.

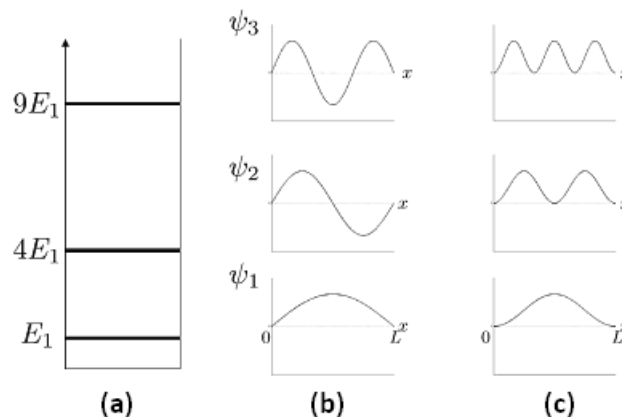


Fig. III.2 - Particella in una “scatola” di larghezza L a pareti rigide; (a) alcuni livelli energetici possibili, (b) forme d’onda corrispondenti ai diversi livelli e (c) densità di probabilità associate ai livelli energetici.

Un commento è ora necessario: la condizione di confinamento deriva da una richiesta strettamente matematica, che prevede l’azzeramento della funzione d’onda, in certi punti dello spazio. Infatti non abbiamo fatto alcun cenno al potenziale se non per fissare l’estensione della buca.

Una domanda legittima è ora la seguente: **Cosa ha che fare il modello di buca di potenziale con la realtà fisica?**

Una applicazione molto diretta è associata alla fisica dei cosiddetti “Quantum Dots” (QD) ovvero aggregati di materiale semiconduttore (CdS, CdSe...).

Come è ben noto i semiconduttori sono caratterizzati dal fatto che gli elettroni nella banda di valenza sono separati dalla banda di conduzione da un salto di energia (che diremo anche gap,

³⁰ La N si ottiene tramite la condizione $\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = 1$

determinato da effetti quantistici) gli elettroni per transire al livello di energia superiore devono ricevere energia di valore almeno superiore a quello del salto energetico (la situazione non è dissimile da quanto discusso per l'effetto foto-elettrico), tale trasferimento di energia può essere fatto irraggiando il materiale con radiazione di lunghezza d'onda appropriata (Fig. III.3).

Quando ciò avviene l'elettrone viene eccitato nella banda di conduzione lasciando in quello inferiore (prima riempito da elettroni) una lacuna, percepita come una particella di carica opposta a quella dell'elettrone. Se l'elettrone si muove nella banda di conduzione la lacuna lo segue. Le due particelle formano un sistema quantistico che viene detto “*eccitone*”.

La formazione di eccitoni in QD ne determina le caratteristiche di luminescenza, che, come è facile intuire, sono legate alle dimensioni dell'aggregato.

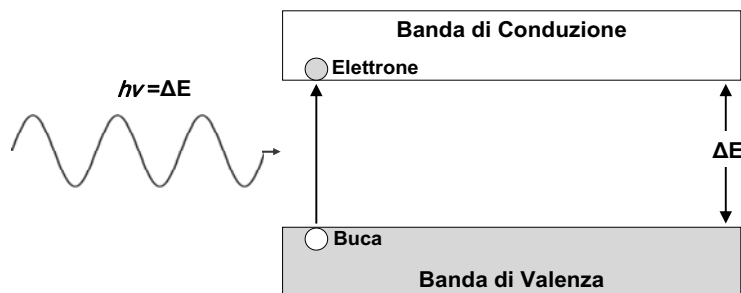


Fig. III.3 - Eccitazione di un sistema elettrone-lacuna (eccitone) in un semiconduttore. Un fotone incidente determina la transizione dell'elettrone, dalla banda di valenza alla banda di conduzione, se l'energia del fotone è pari al salto energetico tra le due bande.

Per comprendere quest'ultimo punto, partiamo da considerazioni molto semplici, basate sulla condizione di quantizzazione (III.7), da cui risulta che una particella confinata in una regione di spazio sferica di diametro $L = 2a$ potrà assumere valori di energia che decrescono all'aumentare del raggio.

L'eccitone, ovvero un sistema legato elettrone-lacuna accoppiato tramite l'attrazione Coulombiana, è una sorta di atomo di idrogeno, il cui raggio di Bohr può essere di qualche nm (anche un centinaio di volte il valore dell'atomo di Bohr, pertanto $5nm$, si veda il Capitolo V per ulteriori commenti). Quando le dimensioni dell'insieme di atomi componenti il quantum dot è dell'ordine di tali valori del raggio, le proprietà quantistiche dell'eccitone vengono modificate e il sistema assume quelle di una particella confinata in una scatola e i livelli energetici corrispondenti sono specificati dalla relazione

$$E_n = \frac{n^2}{2\mu} \left(\frac{\pi \hbar}{2a} \right)^2 \quad (III.9)$$

dove μ è la massa ridotta dell'eccitone³¹.

Transizioni dal primo livello eccitato $n=2$ a quello fondamentale $n=1$ avverranno a lunghezze d'onda

³¹ Per massa ridotta di un sistema di due particelle attratte da una forza di tipo centrale si intende la quantità

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ nel caso del sistema elettrone lacuna $\mu \cong 0.15 m_e$

$\lambda = \frac{16}{3} \frac{a^2}{\lambda_\mu}, \lambda_\mu = \frac{h}{\mu c}$. Pertanto l'emissione ad una determinata lunghezza d'onda avverrà in

corrispondenza del raggio $a \cong \frac{\sqrt{3\lambda\lambda_\mu}}{4}$, poiché la lunghezza d'onda Compton associata alla massa ridotta dell'eccitone può, in alcuni casi, essere stimata dell'ordine di $\lambda_\mu \cong 6.7 \lambda_e \cong 1.6 \cdot 10^{-11}$, otteniamo che l'emissione a lunghezze d'onda dell'ordine di 500 nm (giallo), richiedono QM con raggio di lunghezza intorno ai 4 nm, per emissione nel violetto (400 nm) il raggio si riduce a 3.6 nm (Si veda il Capitolo V per ulteriori dettagli esplicativi).

Il materiale discusso in questo paragrafo ha un duplice scopo: illustrare un problema, ancorché semplice, ma di estrema importanza concettuale e mostrarne le ricadute in questioni di natura pratica come la luminescenza di materiali semiconduttori, di notevole importanza nell'industria dei LED.

Poiché i problemi che tratteremo nel seguito richiedono qualche nozione suppletiva di matematica dedicheremo il prossimo paragrafo allo studio di alcune proprietà delle funzioni d'onda.

III.2. Una digressione matematica

Prima di procedere oltre nello studio di problemi specifici in meccanica quantistica è necessario che vengano definite, in maniera non ambigua, alcune questioni matematiche che fino ad ora abbiamo taciuto o dato per scontate.

Una funzione d'onda è, in generale, una quantità complessa e deve rispondere a caratteristiche ben precise. Poiché essa rappresenta una ampiezza di probabilità l'integrale del suo modulo quadro esteso a tutto lo spazio deve essere finito, inoltre la funzione deve essere continua, insieme alla sue derivate (almeno prima e seconda).

La funzione deve essere inoltre dotata di una trasformata di Fourier, il cui significato fisico è estremamente importante.

Sia $\Psi(x,t)$ una generica funzione d'onda, definiremo la sua Trasformata di Fourier (F. T.) come

$$\Phi(p,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,t) e^{-\frac{ipx}{\hbar}} dx. \quad (\text{III.10})$$

La variabile p ha le dimensioni di un impulso, per cui la trasformata (III.10) descrive la funzione d'onda nello spazio dei momenti. E' inoltre evidente che, giocando $\frac{p}{\hbar}$ il ruolo di vettore d'onda, la precedente equazione viene scritta in perfetta analogia con le trasformate definite per le onde classiche.

La funzione $\Psi(x,t)$ è legata alla sua trasformata dalla relazione

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(p,t) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp \quad (\text{III.11})$$

che è detta anti trasformata della funzione $\Phi(p,t)$.

Utilizzeremo quest'ultima identità per chiarire il significato fisico della funzione $\Phi(p,t)$. Riscriveremo pertanto l'equazione di Schroedinger per la particella libera nella forma

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(p,t) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi(p,t) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp \quad (\text{III.12})$$

Eseguendo esplicitamente la derivata nella eq. (III.12) otteniamo infine che

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(p,t) = \frac{p^2}{2m} \Phi(p,t),$$

$$\Phi(p,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,0) e^{-\frac{ipx}{\hbar}} dx. \quad (\text{III.13})$$

L'equazione (III.13) fornisce l'equazione di Schrödinger nello spazio dei momenti. E' ora estremamente istruttivo ottenere dalla precedente equazione quanto già sappiamo sulla evoluzione della particella libera.

La soluzione della (III.13) nello spazio p è piuttosto semplice, infatti l'evoluzione temporale si traduce in una variazione del termine di fase, ovvero

$$\Phi(p,t) = e^{-\frac{ip^2 t}{2m\hbar}} \Phi(p,0) \quad (\text{III.14})$$

Tenuto inoltre conto che nel caso in cui la $\Psi(x,0)$ sia una gaussiana si ottiene **(Es)**

$$\Phi(p,0) = \frac{N}{\hbar} \sqrt{2} \sigma_x e^{-\left(\frac{p\sigma_x}{\hbar}\right)^2} \quad (\text{III.15})$$

Pertanto la sua evoluta temporale è

$$\Phi(p,t) = N \sqrt{2} \sigma_x e^{-\left(\frac{p\sigma_x}{\hbar}\right)^2 \left[1 + \frac{i\hbar t}{m\sigma_x^2}\right]} \quad (\text{III.16})$$

Il calcolo della relativa anti-trasformata fornisce il risultato che già conosciamo **(Es)**

$$\Psi(x,t) = \frac{N\sqrt{2}}{\sqrt{2\pi}} \sigma_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{p\sigma_x}{\hbar}\right)^2 \left[1 + \frac{i\hbar t}{m\sigma_x^2}\right]} e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp =$$

$$= N \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{i\hbar t}{m\sigma_x^2}}} e^{-\frac{x^2}{4\sigma_x^2 \left[1 + \frac{i\hbar t}{m\sigma_x^2}\right]}} \quad (\text{III.17})$$

Anche se non immediatamente evidente i risultati ottenuti sono estremamente importanti dal punto di vista fisico. Abbiamo infatti imparato che la trasformata di Fourier di una Gaussiana rimane una Gaussiana e che il prodotto delle relative varianze è

$$\sigma_p \sigma_x = \frac{\hbar}{2} \quad (\text{III.18})$$

ovvero le funzioni d'onda da esse rappresentate costituiscono quelli che si chiamano stati quantistici a minima indeterminazione. E' importante notare che in base la (III.17) non è semplicemente una Gaussiana, la presenza di un termine complesso ne cambia la natura matematica, inoltre si ha che il valor medio

$$\langle \sigma_p(t)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(p,t)^* p^2 \Phi(p,t) dp \quad (\text{III.19})$$

rimane costante, ovvero rimane uguale a quello della distribuzione iniziale.

La funzione d'onda della particella libera rimane pertanto, come anche notato nel capitolo precedente, uno stato a minima indeterminazione. Ulteriori dettagli su questo punto saranno discussi alla fine del Capitolo dove tratteremo il problema in termini più generali.

La distribuzione nello spazio di Fourier non è, dunque, altro che l'ampiezza di probabilità di trovare una particella con momento p in un certo intervallo di momento δp .

Nel capitolo precedente abbiamo illustrato il concetto di misura dell'impulso e della posizione di una particella mettendo in evidenza una sorta di complementarità nella concezione della misura stessa. L'idea può essere meglio rappresentata dalla Fig. III.4.

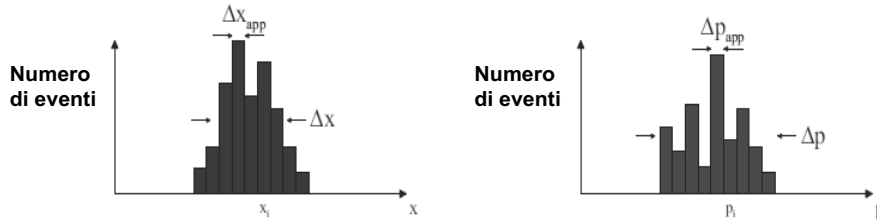


Fig. III.4 – Misure di posizione (x) e impulso (p) di una ipotetica particella. Gli istogrammi rappresentano la frequenza di ripetizione dei valori misurati più volte sulla stessa particella. Si noti come la forma del grafico faccia pensare subito ad una natura probabilistica della misura.

La complementarità tra le distribuzioni nello spazio delle coordinate e dei momenti viene illustrato in Fig. III.5, per una più completa distribuzione nello spazio momento posizione (anche detto *spazio delle fasi*, si veda il Cap. V).

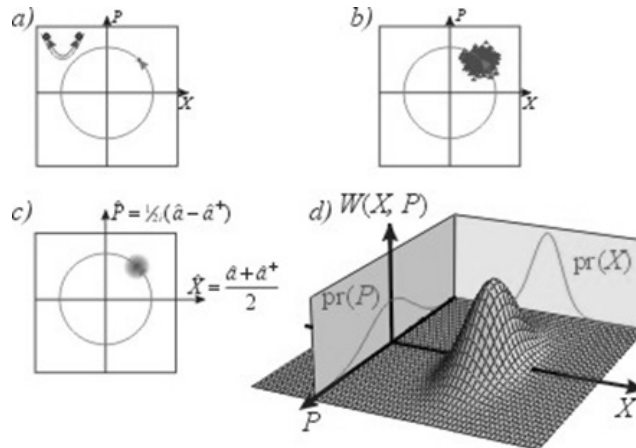


Fig. III.5 - Complementarità delle distribuzioni di probabilità nello spazio dei momenti e delle coordinate.

Forse è il caso di sottolineare di nuovo che, tutto quanto detto finora, ha un che di “dejà vu”. Molto della discussione sulla Fisica delle funzioni d’onda nello spazio dei momenti e delle posizioni ricorda nozioni relative alle ben note proprietà dei pacchetti gaussiani in ottica classica.

Data l’importanza dell’analogia per la comprensione di quello che segue, ricorderemo, con un certo dettaglio cose già note, ma di fondamentale importanza per queste lezioni.

In ottica, o meglio in elettromagnetismo classico, il campo elettrico associato ad un’onda elettromagnetica può essere scritto come sovrapposizione di onde piane, ovvero

$$\vec{E}(k, t) = \vec{E}_0 \int_{-\infty}^{+\infty} f(k) e^{i(\omega t - k z)} dk \quad (\text{III.20})$$

Dove $f(k)$ è la distribuzione in frequenza, che assumeremo essere gaussiana

$$f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_k} \exp\left[-\frac{(k - k_0)^2}{2\sigma_k^2}\right] \quad (\text{III.21})$$

La Fig. 6 rende visivamente quanto matematicamente rappresentato dall’eq. (III.21).

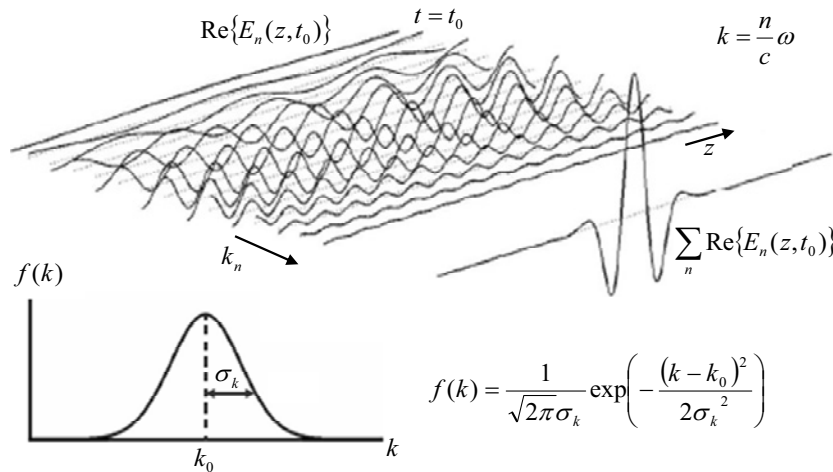


Fig. III.6 -Costruzione di un pacchetto gaussiano a partire da un insieme di onde sinusoidali. La distribuzione delle frequenze $f(k)$ è assunta essere gaussiana.

Calcolando l’integrale e tenendo conto che nel vuoto $k = \frac{\omega}{c}$, nello spazio delle coordinate otterremo

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{-[\sigma_k (ct - z)]^2} \cos(\omega_0 t - k_0 z) \quad (\text{III.22})$$

Da cui segue che

$$\sigma_k \sigma_z = \frac{1}{2} \quad (\text{III.23})$$

Tenuto, inoltre, conto che

$$\sigma_k = \frac{\sigma_\omega}{c}, \quad (III.24)$$

$$\sigma_z = c \sigma_t$$

Otteniamo

$$\sigma_\omega \sigma_t = \frac{1}{2}. \quad (III.25)$$

Le relazioni precedenti tentano di chiarire quali possano essere le radici concettualmente comuni tra fenomeni ondulatori di natura classica e quantistica, fermo restando che, sebbene le analogie sussistano, gli ambiti fisici sono fondamentalmente diversi.

Prima di chiudere questo paragrafo torniamo alla definizione di funzione Gaussiana e notiamo che al tendere della varianza a zero (Fig. III.7) tende a una funzione (o meglio ad una distribuzione) definita come segue

$$\delta(x) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} = \begin{cases} 0 & x \neq 0 \\ \infty & x = 0 \end{cases} \quad (III.26)$$

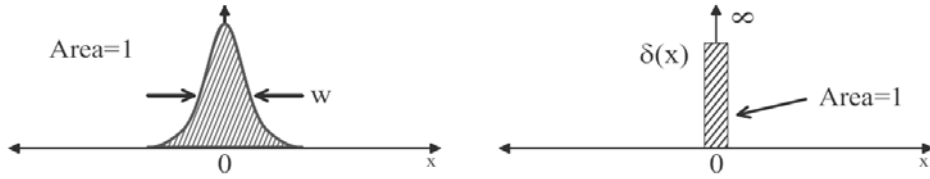


Fig. III.7 - Rappresentazione della Funzione Gaussiana (a) e della Funzione δ di Dirac., definita come il limite della Gaussiana quando la varianza tende a 0 (eq.III.26).

Tale funzione detta funzione di **Dirac**, gode delle seguenti proprietà (**Es**)

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) \quad (III.27)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta'(x - x_0) dx = -f'(x_0)$$

dove l'apice denota la derivata prima Inoltre.

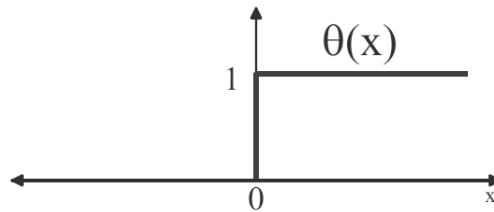


Fig. III.8 - Funzione di Heaviside, detta anche funzione a gradino.

La primitiva della funzione di Dirac è la funzione di Heaviside (Fig. III.8), la cui definizione è

$$\theta(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \quad (\text{III.28})$$

III.3. Barriera di Potenziale ed Effetto Tunnel

Prima di entrare nello specifico dei problemi fisici discussi in questo paragrafo, precisiamo quanto segue

- Nel seguito faremo riferimento a funzioni d'onda piane rappresentate a seconda del verso di propagazione con e^{-ikx} (quelle in moto nel verso positivo) e con e^{ikx} (quelle in moto nel verso opposto) o da sovrapposizioni delle due ($ae^{-ikx} + be^{ikx}$)
- Ogni onda materiale rappresenta una particella con i suoi attributi cinematici (velocità, momento, energia...), una corrente di probabilità associata alla densità di probabilità e alla velocità della particella può essere, nel caso specifico della onda piana, definita come segue

$$\vec{J} = |\Psi|^2 \frac{\hbar \vec{k}}{m}, \quad (\text{III.29})$$

$$\Psi \propto e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

dove $\frac{\hbar k}{m}$ ha, come sappiamo, le dimensioni di una velocità.

Stabilito quanto sopra, consideriamo il problema fisico schematizzato in Fig. III.9, in cui una particella incide su un potenziale a scalino. Assumeremo che la particella sia caratterizzata da una energia superiore al salto del gradino quindi $E_0 > V$. L'energia dell'onda è tale da assicurare che almeno una frazione della stessa superi la barriera, per cui, in analogia a quanto succede nel caso delle onde luminose incidenti su uno schermo, ci aspettiamo che una parte sia riflessa ed una trasmessa.

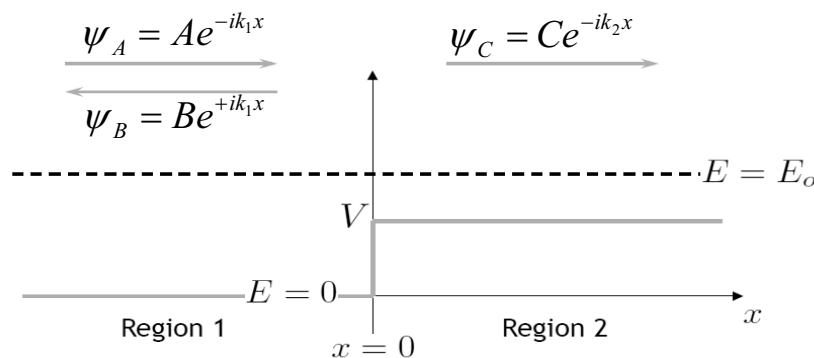


Fig. III.9 - Schema di una barriera di potenziale parzialmente riflettente. Tale condizione si verifica se l'energia dell'onda incidente è superiore al salto del gradino. In tal caso una parte dell'onda viene riflessa e una parte trasmessa attraverso la barriera.

Nella regione in cui il potenziale è nullo avremo

$$\Psi_1 \propto e^{-ik_1x}, k_1 = \frac{\sqrt{2mE_0}}{\hbar} \quad (\text{III.30})$$

Nella regione con $V \neq 0$

$$\Psi_2 \propto e^{-ik_2x}, k_2 = \frac{\sqrt{2m(E_0 - V)}}{\hbar} \quad (\text{III.31})$$

Dopo l'interazione con la barriera avremo che nella regione 1 la funzione d'onda è costituita da un'onda progressiva e da un'onda riflessa regressiva, per cui

$$\Psi_1 \propto Ae^{-ik_1x} + Be^{+ik_1x} \quad (\text{III.32})$$

Nella regione 2 avremo solo onde trasmesse, dunque progressive

$$\Psi_2 \propto Ce^{-ik_2x} \quad (\text{III.33})$$

I coefficienti A, B, C possono essere determinati richiedendo la continuità (nel punto di raccordo $x=0$) della funzione d'onda e delle sue derivate, da cui otteniamo

$$\begin{aligned} \Psi_1(0) = \Psi_2(0) &\Rightarrow A + B = C, \\ \partial_x \Psi_1(x) = \partial_x \Psi_2(x) &\Rightarrow B - A = \frac{k_2}{k_1} C \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

Inoltre dalle relazioni precedenti avremo

$$\begin{aligned} \frac{B}{A} &= \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}, \\ \frac{C}{A} &= \frac{2k_1}{k_1 + k_2} \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

a questo punto il problema è risolto.

Se vogliamo calcolare le frazioni d'onda trasmessa e riflessa, utilizzeremo la già definita corrente di probabilità, trovando così quelli che vengono detti i coefficienti di riflessione e trasmissione

$$\begin{aligned} R &= \frac{J_B}{J_A} = \frac{|\Psi_B|^2 \hbar k_1}{|\Psi_A|^2 \hbar k_1} = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \\ T &= \frac{J_C}{J_A} = \frac{|C|^2 k_2}{|A|^2 k_1} \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

ed è facile verificare che

$$R + T = 1 \Rightarrow T = \frac{4k_1k_2}{(k_1 + k_2)^2}. \quad (\text{III.37})$$

Una situazione diversa è quella rappresentata in Fig. III.10a, in cui il salto di potenziale ha una energia maggiore di quella posseduta dalla particella nella regione 1. In questo caso ci aspettiamo che essendo

$$k_2 = i\kappa, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V - E_0)}}{\hbar} \quad (\text{III.38})$$

Dovremo trovare nella regione 2 un'onda con ampiezza di probabilità esponenzialmente decrescente, ovvero

$$\Psi_2 \propto e^{-\kappa x} \quad (\text{III.39})$$

Inoltre, seguendo la procedura precedente, si dimostra che

$$R = 1, T = 0 \quad (\text{III.40})$$

che è quanto mostrato in Fig. III.10b e corrisponde ad un'onda totalmente riflessa.

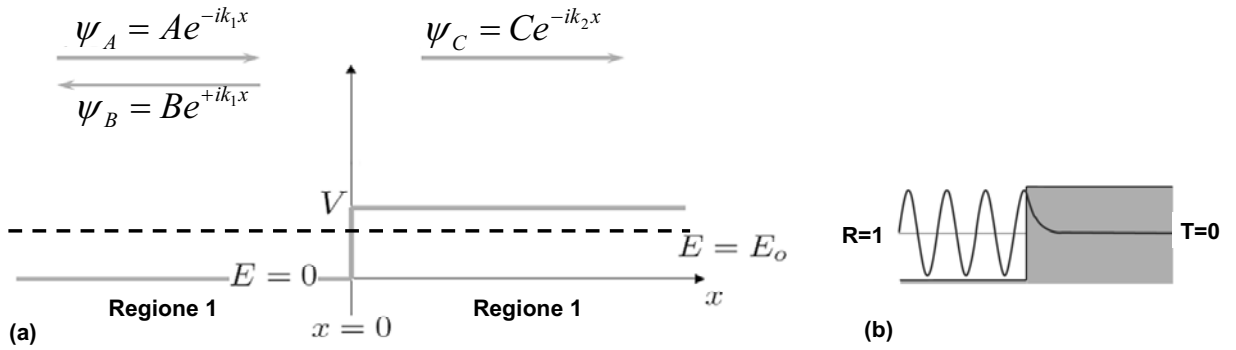


Fig. III.10 – (a) Schema di una barriera di potenziale totalmente riflettente. Il salto energetico della barriera è maggiore della energia dell'onda. (b) Nella regione 2 l'onda ha ampiezza di probabilità esponenzialmente decrescente. In questo caso l'onda incidente viene totalmente riflessa.

Veniamo ora al già citato effetto tunnel schematizzabile come illustrato in Fig. III.11, dove mostriamo una barriera di potenziale ($V > E_0$) con larghezza finita ($V \neq 0, -a < x < a$)

Il problema è leggermente complicato dalla presenza di un'onda progressiva e regressiva all'interno della regione di potenziale non nullo, ci aspettiamo al di là della barriera un'onda attenuata con un coefficiente di trasmissione dato da (discuteremo i dettagli relativi alle applicazioni nel Capitolo V)

$$T \cong e^{-4\kappa a} \quad (\text{III.41})$$

Che è quanto dedotto sulla base delle considerazioni qualitative del Capitolo precedente.

Il prossimo paragrafo è dedicato all'uso dei risultati precedenti per descrivere alcuni fenomeni fisici osservati sperimentalmente.

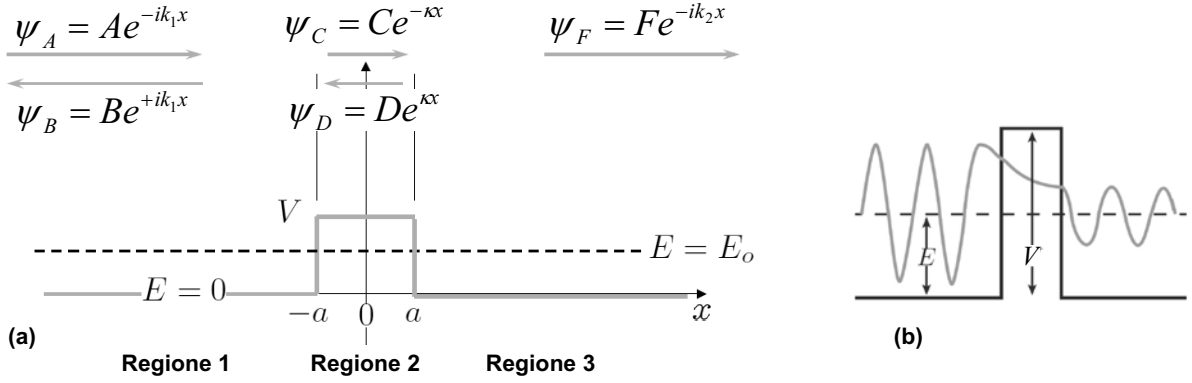


Fig. III.11 - Effetto Tunnel. (a) Un'onda di energia E incontra una barriera di potenziale $V > E$ di larghezza finita. Parte dell'onda viene trasmessa nella regione 3. (b) grafico della funzione d'onda nelle diverse regioni.

III.4. L'Effetto Tunnel: il Decadimento α e il Microscopio a Scansione Atomica

Il presente paragrafo è dedicato all'uso dei risultati precedenti per descrivere alcuni fenomeni fisici osservati sperimentalmente.

Abbiamo fatto cenno in precedenza, alle particelle α , utilizzate come sonde nell'esperimento GMR, non abbiamo però menzionato che queste erano ottenute dal decadimento radioattivo di sorgenti di $^{84}_{212}\text{Po}$. In Fig. III.12a mostriamo un nucleo di polonio contenente una particella α che è, a sua volta, un nucleo di Elio. La particella si trova in una buca di potenziale larga circa 9 fm ³² determinata dalle forze attrattive nucleari, che può essere rappresentata con un certo potenziale costante. All'esterno il potenziale risulta essere quello Coulombiano e decresce con l'inverso della distanza.

Le α all'interno del nucleo hanno una energia di circa 9 MeV mentre l'altezza della barriera è oltre 26 MeV (Fig. III.12b). Con queste premesse la meccanica classica impone che la particella rimanga ben confinata all'interno del nucleo. La meccanica quantistica permette però una via di fuga e come sappiamo esiste una probabilità data dall'eq. (III.41) di superare la barriera, scriveremo pertanto

$$T \cong e^{-2\frac{L}{\hbar}\sqrt{2m(V-E_0)}} \quad (\text{III.42})$$

dove $L = 2a$ è la larghezza della barriera. Teniamo ora conto che all'interno della barriera la particella è libera di muoversi andando avanti e indietro tra le pareti con una velocità $v \cong \sqrt{2mE_0}$, la frequenza degli urti sulle pareti sarà $f = L$. La probabilità di fuga al secondo di una particella è data da

$$P \cong \frac{\sqrt{2mE_0}}{L} e^{-2\frac{L}{\hbar}\sqrt{2m(V-E_0)}}. \quad (\text{III.43})$$

La legge del decadimento radioattivo

³² Si ricordi che $1\text{ fm} = 10^{-15}\text{ m}$

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{III.44})$$

dove τ è il tempo di vita media dell'elemento che decade, permette di definire la probabilità che si verifichi un decadimento nell'unità di tempo, ovvero

$$P_d = -\frac{\frac{dN}{dt}}{N} \quad (\text{III.45})$$

Uguagliando le due probabilità otteniamo

$$\tau \cong \frac{L}{\sqrt{2mE_0}} e^{2\frac{\sqrt{2m(V-E_0)}L}{\hbar}}. \quad (\text{III.46})$$

Abbiamo dunque fornito, sulla base di un ragionamento piuttosto semplice, il legame tra la probabilità di effetto Tunnel e decadimento radioattivo. Le precedenti relazioni vanno trattate in maniera accorta tenendo conto che il potenziale Coulombiano all'esterno della barriera non è costante, per cui la regione all'esterno della buca viene divisa in intervalli regolari all'interno dei quali il potenziale viene trattato come una costante (Fig. III.12c). Ogni fettina rappresenta una buca di potenziale e se ne calcola la probabilità di transizione secondo quanto discusso. La probabilità di transizione totale è il prodotto delle singole probabilità³³.

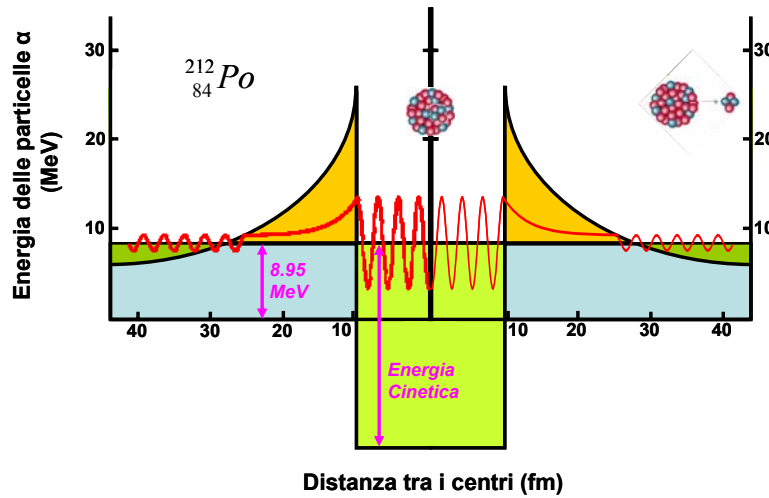


Fig. III.12 - Schematizzazione del processo di decadimento α per sorgenti di $^{212}_{84}\text{Po}$ per effetto Tunnel. (a) La particella α ha energia pari a 9 MeV mentre l'altezza della barriera è oltre 26 MeV. È riportato l'andamento delle funzioni d'onda all'interno ed all'esterno della barriera. Per valutare la probabilità di transizione, il potenziale viene diviso in regioni di ampiezza costante, la probabilità di transizione totale è il prodotto delle singole probabilità associate alle diverse regioni.

³³ Nel caso di barriera non costante potremo anche utilizzare l'approssimazione WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin) e

scrivere $T \cong e^{-\frac{2}{\hbar}\gamma_{2,1}}$, $\gamma_{2,1} = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(V - E_0)} dx$

Una importante applicazione dell'effetto Tunnel è il microscopio a scansione atomica, che utilizza una punta costituita da un solo atomo per raggiungere immagini con una risoluzione su scala atomica (Fig. III.13).

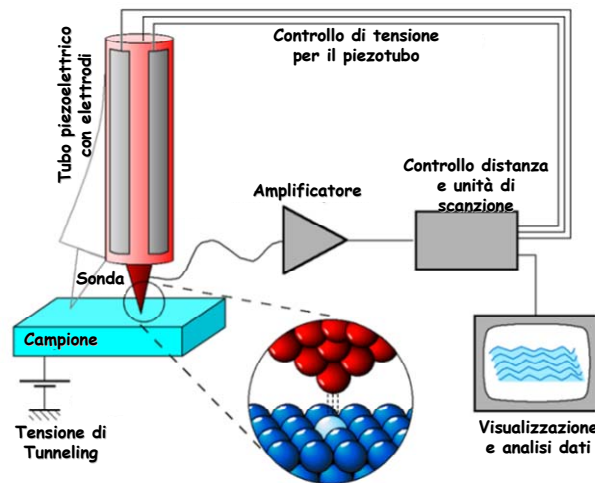


Fig. III.13 - Microscopio a Scansione Atomica.

In tale tipo di apparato una sonda conduttrice estremamente fine viene tenuta a circa una distanza atomica dal materiale da analizzare. Gli elettroni passano per effetto Tunnel dalla superficie alla sonda. Mentre la superficie viene analizzata la sonda viene alzata ed abbassata in modo da mantenere la distanza costante e una corrente di Tunnelling costante.

E' proprio la corrente degli elettroni che dalla superficie transitano alla sonda a fornire i dettagli del materiale analizzato. Qualche dettaglio quantitativo sarà discusso alla fine del capitolo.

III.5. Funzioni d'Onda e Potenziale: L'Oscillatore Armonico

Data l'importanza del concetto di funzione d'onda ribadiamo alcuni punti che abbiamo già messo in evidenza nel paragrafo 2. Nelle Fig. III.14 riportiamo una sinossi visiva di come una funzione d'onda non deve essere fatta. I vari "divieti" corrispondono a richieste fisiche ben definite che teniamo a sottolineare.

- a) La funzione deve essere finita, altrimenti non è normalizzabile (la funzione di Dirac rappresenta una eccezione, ma pur essendo infinita in un punto ha un integrale finito)
- b) La funzione deve essere continua, altrimenti l'impulso può assumere, nel punto di discontinuità, valori infiniti o assumere (nello stesso) valori non univocamente definiti.
- c) La funzione non può essere polidroma, perché rappresenterebbe uno stato fisico non univocamente definito.

La discussione sviluppata nei Capitoli precedenti permette di formulare l'ipotesi che la forma della funzione d'onda dipenda dal potenziale. Nella Fig. III.15 riportiamo un quadro sinottico di potenziali insieme alle forme associate al modulo quadro delle relative ampiezze di probabilità.

E' bene notare che nelle regioni a potenziale costante $|\Psi|^2$ è una costante, il ruolo giocato dalla fase sarà discusso nel seguito.

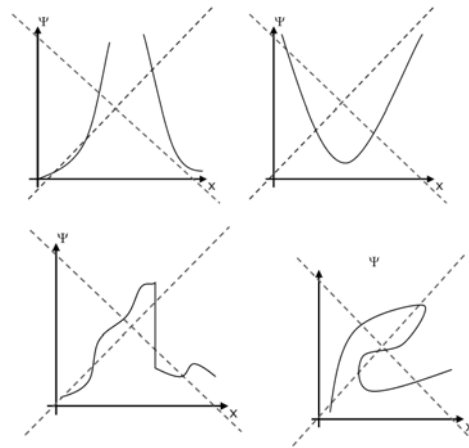


Fig. III.14 -Esempi di forme non possibili per le funzioni d'onda.

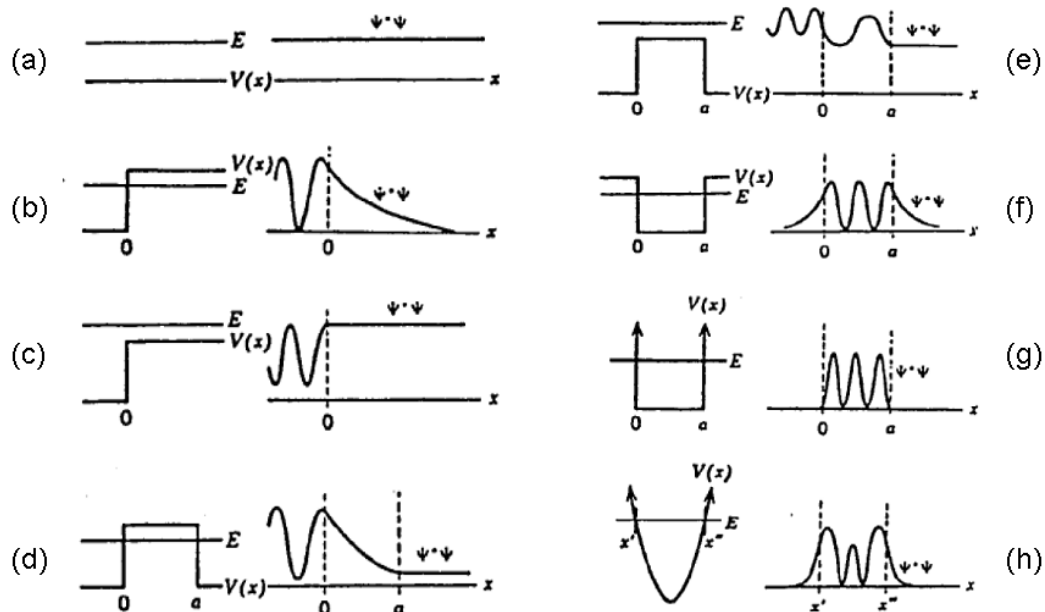


Fig. III.15 - Forme d'onda, associate al modulo quadro delle relative ampiezze di probabilità e relativo potenziale associato. (a) Potenziale costante (protone in moto in un ciclotrone). (b) Barriera di potenziale $E_0 < V$ (elettroni di conduzione in prossimità della superficie di un metallo). (c) Barriera di potenziale $E_0 > V$ (emissione di neutroni dal nucleo atomico). (d) Barriera di potenziale finita $E_0 < V$ (decadimento α). (e) Barriera di Potenziale finita $E_0 > V$ (Diffusione di elettroni da ioni negativi). (f) Buca di potenziale (Neutrone legato in un nucleo). (g) Buca di potenziale a pareti rigide (molecola rigidamente confinata). (h) Potenziale di oscillatore armonico.

Nella descrizione della Fig. III.15 non abbiamo riportato una possibile applicazione del potenziale di oscillatore armonico perché il numero di modelli fisici che vengono schematizzati tramite l'uso di tale strumento matematico è praticamente infinito e a citarne uno in particolare ci sembrava fare torto agli altri.

A proposito dell'utilizzo dell'oscillatore armonico, un grande Fisico (Sidney Coleman) ebbe a dire che l'abilità di un Fisico Teorico si misura dalla sua capacità di ridurre ogni problema a quello di oscillatore armonico.

Dalla fisica elementare sappiamo che una massa legata tramite una forza attrattiva lineare (forza di Hooke) determina quello che si chiama un moto armonico. La forza è inoltre una forza conservativa che può essere derivata dal potenziale quadratico (si veda la Fig. III.16)

$$V(x) = \frac{1}{2} K x^2. \quad (\text{III.47})$$

Dove K è la costante di richiamo elastico.

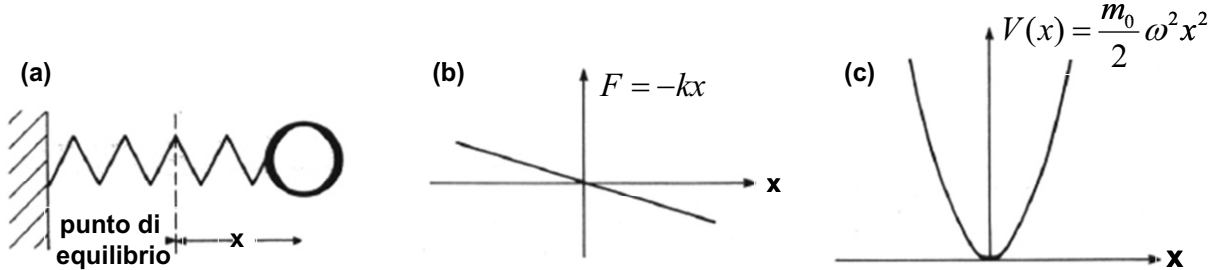


Fig. III.16 - Particella vincolata ad una molla (a), Forza di Hooke (b) e relativo potenziale quadratico (c).

L'Hamiltoniana di una particella soggetta ad un oscillatore armonico si può scrivere come

$$H = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \omega^2 x^2), \quad (\text{III.48})$$

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$$

L'equazione (classica) del moto è

$$\ddot{x} = -\omega^2 x \quad (\text{III.49})$$

e ω rappresenta la pulsazione dell'oscillazione.

La trattazione dell'equazione di Schroedinger nel caso del potenziale di oscillatore armonico è estremamente importante e sarà analizzata con estremo dettaglio, sia in questo paragrafo che nei commenti.

L'equazione di Schroedinger associata al problema dell'oscillatore armonico può dunque essere scritta come segue

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \Psi + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \quad (\text{III.50})$$

L'utilizzo del metodo della separazioni delle variabili ci permette di scrivere la precedente equazione nella forma

$$\Psi(x, t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \psi(x)$$

$$\frac{E}{\hbar \omega} \psi(\xi) = -\frac{1}{2} \psi''(\xi) + \frac{1}{2} \xi^2 \psi(\xi), \quad (\text{III.51})$$

$$\xi = \frac{x}{x_q}, x_q = \sqrt{\frac{\hbar}{m \omega}}$$

Il problema è ora quello di cercare i valori dell'energia compatibili con l'equazione (III.51), ovvero cercare la soluzione del problema in termini di autofunzioni ed autovalori. Tale tipo di problema è già stato affrontato nel caso di una particella all'interno di una scatola a pareti rigide in cui gli ε_n, ψ_n rappresentano gli autovalori e le autofunzioni dell'operatore $-\frac{\partial^2}{\partial x^2}$.

Detto in termini veramente grossolani, un problema agli autovalori può essere formalizzato come

$$\hat{O} \phi_n = \lambda_n \phi_n \quad (\text{III.52})$$

dove $\hat{O}$ è l'operatore e ϕ_n, λ_n sono le relative autofunzioni e autovalori.

Nello specifico dell'oscillatore armonico l'operatore è

$$\hat{O} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{1}{2} \xi^2 \quad (\text{III.53})$$

Da un punto di vista fisico ci aspettiamo che l'energia sia quantizzata ovvero che dipenda, come visto nel caso delle autofunzioni della particella in una scatola, da multipli interi di un certo valore fondamentale.

Riscriviamo ora il nostro operatore come

$$\hat{O} = \frac{1}{2} (\xi - \partial_\xi)(\xi + \partial_\xi) - \frac{1}{2} \quad (\text{III.54})$$

e riscriviamo la nostra equazione come

$$\frac{1}{2} (\xi - \partial_\xi)(\xi + \partial_\xi) \psi_n(\xi) = \left(\varepsilon_n + \frac{1}{2} \right) \psi_n(\xi) \quad (\text{III.55})$$

Proviamo ora a risolvere il nostro problema come segue, assumeremo che

- a) l'autovalore $n = 0$ corrisponda a $\varepsilon_0 = 0$
- b) La relativa autofunzione possa essere determinata tramite l'equazione differenziale

$$\left(\xi + \frac{\partial}{\partial \xi} \right) \psi_0(\xi) = 0 \quad (\text{III.56})$$

Dalla soluzione dell'eq. precedente segue che (il quadrato della funzione è normalizzato all'unità)

$$\psi_0(\xi) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (\text{III.57})$$

L'autofunzione corrispondente a $n = 1$ viene definita, a parte la normalizzazione tramite l'equazione

$$\begin{aligned}\psi_1(\xi) &= (\xi - \partial_\xi) \psi_0(\xi) \Rightarrow \\ \Rightarrow \psi_1(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{2\sqrt{\pi}}} \xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}\end{aligned}\quad (\text{III.58})$$

più in generale si ha (Es)

$$\begin{aligned}\psi_n(\xi) &= (\xi - \partial_\xi)^n \psi_0(\xi), \\ \psi_n(\xi) &= \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}.\end{aligned}\quad (\text{III.59})$$

$$H_n(\xi) = n! \sum_{r=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{(-1)^r (2\xi)^{n-2r}}{(n-2r)! r!}$$

dove $H_n(\xi)$ sono i polinomi di Hermite, le cui proprietà sono discusse alla fine del Capitolo.

In Fig. III.17 riportiamo le prime tre autofunzioni di oscillatore armonico, insieme ai corrispondenti livelli di energia. La funzione corrispondente a $n=0$ viene detta stato di vuoto (le ragioni della terminologia saranno chiarite in Es), si noti che al crescere dell'energia le autofunzioni tendono ad occupare una porzione di spazio sempre crescente. E' il caso di sottolineare l'analogia con le funzioni d'onda della particella in una scatola e il fatto che in entrambi i casi il numero dei nodi (punti in cui la funzione si annulla) cresce con il crescere dell'ordine dell'autovalore.

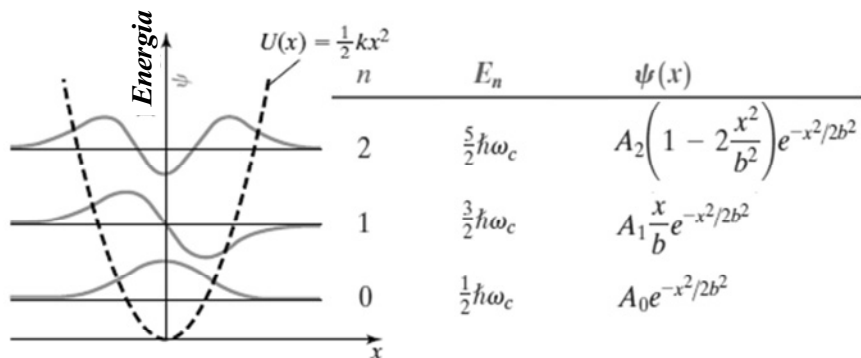


Fig. III.17 - Potenziale quadratico e autofunzioni relative ai primi tre livelli energetici di oscillatore armonico.

Vedremo nel seguito alcune applicazioni a problemi di natura pratica del potenziale di oscillatore armonico.

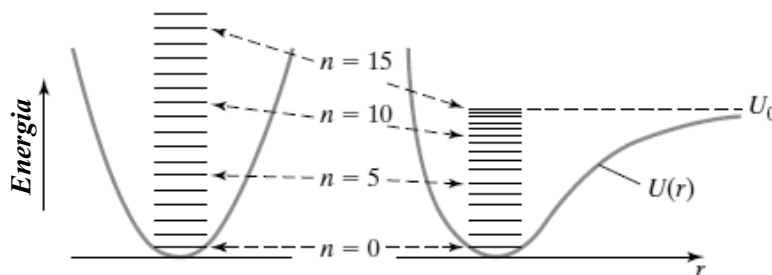


Fig. III.18 - Confronto tra i livelli energetici dell' Oscillatore Armonico e del Potenziale Vibrazionale per una molecole di HCl . Per energie basse i livelli energetici dei due potenziali coincidono e risultano essere equi-spaziati, al crescere dell'energia l'approssimazione del potenziale vibrazionale con quello di oscillatore armonico diventa sempre meno accurata. I livelli energetici di quello molecolare diventano sempre più addensati, finché il potenziale smette di essere attrattivo e si giunge al punto di dissociazione (si vedano i commenti e il prossimo Capitolo per una discussione meno qualitativa).

III.6. Evoluzione temporale degli stati quantistici ed Equazioni di Heisenberg

Nei paragrafi precedenti abbiamo discusso la soluzione dell'equazione di Schroedinger e abbiamo trattato il problema da un punto di vista stazionario. Abbiamo infatti risolto un problema agli autovalori e determinato le caratteristiche del sistema quantistico corrispondente alle relative configurazioni stazionarie.

Abbiamo altresì considerato la soluzione dell'equazione di Schroedinger nel caso della particella libera ed abbiamo determinato l'evoluzione della relativa funzione d'onda, partendo da un dato iniziale, corrispondente ad una certa funzione che al tempo $t=0$ ne specifica lo stato.

In meccanica classica un sistema viene caratterizzato attraverso la soluzione di un certo numero di equazioni differenziali, derivate, nel caso della meccanica Hamiltoniana tramite le equazioni di Hamilton, che forniscono l'evoluzione delle variabili coniugate.

In meccanica quantistica il problema dell'evoluzione di un sistema può essere visto in termini di evoluzione della funzione d'onda, ma, come vedremo ora, anche tramite lo studio della evoluzione degli operatori, che rappresentano un certo osservabile fisico.

I due punti di vista sono perfettamente equivalenti e costituiscono, rispettivamente, le rappresentazioni di Schroedinger e di Heisenberg.

Scriviamo ora l'equazione di Schroedinger nella forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = \hat{H} \Psi(x,t) \quad (III.60)$$

$$\Psi(x,t)|_{t=0} = \psi(x)$$

Dove $\hat{H}$ rappresenta l'operatore Hamiltoniano, che assumeremo essere Hermitiano ed indipendente dal tempo.

La soluzione formale dell'eq. (III.60) può essere scritta come

$$\Psi(x,t) = e^{-i \frac{\hat{H} t}{\hbar}} \psi(x) \quad (III.61)$$

e l'operatore esponenziale

$$\hat{U}(t) = e^{-i \frac{\hat{H} t}{\hbar}} \quad (\text{III.62})$$

viene detto operatore di evoluzione.

Accanto all'operatore di evoluzione definiamo il suo Hermitiano coniugato come³⁴

$$\left(\hat{U}(t)\right)^+ = e^{i \frac{\hat{H} t}{\hbar}} \quad (\text{III.63})$$

L'evoluzione temporale del sistema quantistico è tutta contenuta in $\hat{U}(t)$ ed è definita in maniera tale che

$$\begin{aligned} \hat{U}(0) &= \hat{1}, \\ \left(\hat{U}(t)\right)^+ \hat{U}(t) &= \hat{1} \end{aligned} \quad (\text{III.64})$$

Dove $\hat{1}$ rappresenta l'operatore unitario e la seconda delle (III.64) definisce la cosiddetta condizione di unitarietà che rappresenta il fatto che durante l'evoluzione la condizione di normalizzazione rimane inalterata (si veda nel seguito).

E' inoltre facile inferire che

$$\begin{aligned} \left(\hat{U}(t)\right)^+ &= \left(\hat{U}(t)\right)^{-1}, \\ \hat{U}(-t) &= \left(\hat{U}(t)\right)^+ \end{aligned} \quad (\text{III.65})$$

Come abbiamo già avuto modo di chiarire l'evoluzione di un generico osservabile fisico è esprimibile tramite l'operazione

$$\langle o(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \hat{o} \Psi(x, t) dx. \quad (\text{III.66})$$

Altre quantità, come i momenti di ordine superiore, possono essere definiti in modo simile, ovvero

$$\langle o(t)^m \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) (\hat{o})^m \Psi(x, t) dx \quad (\text{III.67})$$

Il punto di vista concettuale espresso dalle relazioni precedenti è che l'evoluzione di un osservabile fisico viene inferita tramite l'evoluzione della funzione d'onda.

Consideriamo ora il problema da un punto di vista diverso, utilizzando il metodo dell'operatore di evoluzione, riscrivendo cioè l'eq. (III.66) come

$$\langle o(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) e^{i \frac{\hat{H} t}{\hbar}} \hat{o} e^{-i \frac{\hat{H} t}{\hbar}} \psi(x) dx \quad (\text{III.68})$$

³⁴ In generale se $F(\hat{A})$ è una funzione operatoriale il suo Hermitiano coniugato sarà dato da $F^*(\hat{A}^+)$ dove lo * indica l'operazione di complesso coniugato e + quella di Hermitiano coniugato. Ricordiamo che $\hat{H}$, essendo un osservabile fisico, è un operatore Hermitiano, per cui $\hat{H}^+ = \hat{H}$ (si veda il seguito per ulteriori dettagli).

definiamo ora l'operatore dipendente dal tempo

$$\hat{o}(t) = e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{o} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \quad (\text{III.69})$$

cosicché il suo valore medio sarà dato da

$$\langle o(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{o}(t) \psi(x) dx. \quad (\text{III.70})$$

L'evoluzione temporale di un osservabile fisico dipende ora dall'evoluzione temporale dell'operatore associato, definita tramite l'eq. (III.69), che esprime il punto di vista complementare, ma equivalente, rispetto a quello dell'eq. (III.66).

Come già accennato, le due rappresentazioni della evoluzione delle quantità fisiche, basate sulla evoluzione della funzione d'onda e degli operatori, vengono detti, rispettivamente, punti di vista di Schroedinger e di Heisenberg.

Gli operatori di nostro interesse rappresentano, come sappiamo, una quantità misurabile, tra gli altri abbiamo definito operatori coniugati quali operatore impulso e posizione, che soddisfano una ben precisa regola di commutazione e sono legati tra loro dalle equazioni di Hamilton.

E' naturale ora chiedersi se qualcosa di simile vale anche per gli operatori.

Consideriamo dunque l'eq. (III.69) e calcoliamone la derivata rispetto al tempo di entrambi i lati, procedendo applicando la regola del prodotto delle derivate e tenendo conto che i due operatori $\hat{H}, \hat{o}$ in generale non commutano,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{o}(t) &= \frac{d}{dt} \left(e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{o} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \right) = \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{o}(t) - \hat{o}(t) \hat{H}) = \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{o}(t)] \end{aligned} \quad (\text{III.71})$$

Le equazioni precedenti scritte nella forma

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{o}(t) = [\hat{o}(t), \hat{H}] \quad (\text{III.72})$$

costituiscono le equazioni del moto di Heisenberg per gli operatori.

E' importante, prima di procedere oltre, sottolineare che la trasformazione (III.69) (detta anche di similarità) lascia inalterate le relazioni di commutazione.

Siano infatti $\hat{o}, \hat{v}$ due operatori con parentesi di commutazione $[\hat{o}, \hat{v}] = k \hat{1}$, dove k è un numero complesso, se entrambi gli operatori sono soggetti alla stessa trasformazione di similarità avremo

$$\begin{aligned} [\hat{o}(t), \hat{v}(t)] &= \left[\left(e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{o} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \right) \left(e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{v} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \right) - \left(e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{v} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \right) \left(e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \hat{o} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \right) \right] = \\ &= e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} [\hat{o}, \hat{v}] e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} = e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} k \hat{1} e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} = k \hat{1} \end{aligned} \quad (\text{III.73})$$

Consideriamo ora il problema dell'evoluzione della particella libera utilizzando le equazioni (III.71), gli operatori che prenderemo in considerazione per questo specifico problema sono

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} \equiv \text{Operatore Hamiltoniano} \\ \hat{p} &\equiv \text{Operatore Impulso} \\ \hat{x} &\equiv \text{Operatore Posizione}\end{aligned}\tag{III.74}$$

a) Eq. di moto dell'operatore impulso

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{p} = [\hat{p}, \hat{H}] = \frac{1}{2m} (\hat{p} \hat{p}^2 - \hat{p}^2 \hat{p}) = \frac{1}{2m} (\hat{p}^3 - \hat{p}^3) = 0\tag{III.75}$$

L'equazione precedente ci assicura che l'operatore impulso è una costante del moto, ovvero, come nel caso della meccanica classica, non esistendo alcuna forza che agisce sulla particella, l'impulso è una costante del moto

b) Eq. di moto dell'operatore posizione

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{x}(t) = [\hat{x}(t), \hat{H}] = \frac{1}{2m} [\hat{x}(t), \hat{p}(t)^2]\tag{III.76}$$

Il calcolo del commutatore $[\hat{x}, \hat{p}^2]$ può essere fatto ricordando che $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ procedendo come segue (**Es**)

$$\begin{aligned}[\hat{x}, \hat{p}^2] &= \hat{x} \hat{p}^2 - \hat{p}^2 \hat{x} = (\hat{x} \hat{p}^2 - \hat{p} \hat{x} \hat{p}) + (\hat{p} \hat{x} \hat{p} - \hat{p}^2 \hat{x}) = \\ &= [\hat{x}, \hat{p}] \hat{p} + \hat{p} [\hat{x}, \hat{p}] = 2i\hbar \hat{p}\end{aligned}\tag{III.77}$$

pertanto concludiamo che

$$\frac{d}{dt} \hat{x}(t) = \frac{\hat{p}(t)}{m}\tag{III.78}$$

Poiché l'impulso è una costante del moto potremo integrare facilmente la precedente equazione ottenendo

$$\hat{x}(t) = \frac{\hat{p}}{m} t + \hat{x}\tag{III.79}$$

dove con $\hat{p}, \hat{x}$ indichiamo gli operatori al tempo iniziale. Dalla precedente equazione, assumendo una distribuzione iniziale gaussiana, possiamo ottenere per quanto riguarda i valori medi, quanto già ottenuto utilizzando la rappresentazione di Schroedinger.

Infatti se $\Psi(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma_x^2)^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}}$ calcoleremo lo scarto quadratico medio associato all'operatore

$\hat{x}(t)$ come

$$\sigma(t)^2 = \left\langle \left(\frac{\hat{P}_0}{m} \right)^2 \right\rangle t^2 + \sigma_x^2, \quad (III.80)$$

$$\langle (\hat{p})^2 \rangle = -\frac{\hbar^2}{(2\pi\sigma_x^2)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 e^{-\frac{x^2}{4\sigma^2}} dx = \frac{\hbar^2}{4\sigma_x^2}$$

che coincide con il calcolo del capitolo precedente.

Da un punto di vista formale le equazioni che abbiamo ottenute per gli operatori somigliano a quelle delle corrispondenti quantità classiche, le analogie e le differenze saranno ulteriormente analizzate nel paragrafo che segue.

III.7. Il Teorema di Eherenfest

Abbiamo dimostrato che le equazioni di moto degli operatori possono essere utilizzate per determinare le proprietà di un sistema quantistico, una volta noto l'Hamiltoniano e le proprietà della funzione d'onda associata al sistema al tempo iniziale. Consideriamo ora il seguente operatore Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\hat{x}) \quad (III.81)$$

E notiamo che le equazioni di Heisenberg per la posizione e l'impulso sono

$$\frac{d}{dt} \hat{x}(t) = \frac{\hat{p}(t)}{m}, \quad (III.82)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{p}(t) = [\hat{p}(t), \hat{H}] = \frac{\hbar}{i} V'(\hat{x}) \Rightarrow \frac{d}{dt} \hat{p}(t) = -V'(\hat{x})$$

Che dimostra di nuovo l'equivalenza formale tra le equazioni di Hamilton e quelle di Heisenberg. La precedente relazione operatoriale mediata sulla funzione d'onda iniziale dà

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = - \left\langle \frac{\partial}{\partial \hat{x}} V(\hat{x}) \right\rangle \quad (III.83)$$

I valori medi degli operatori soddisfano le equazioni classiche del moto, questo è quello che viene detto teorema di Eherenfest.

Proviamo ora a derivare lo stesso risultato partendo dalla definizione di valor medio dell'operatore impulso, ovvero scrivendo

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = \frac{d}{dt} \int \Psi^* \hat{p} \Psi dx \quad (III.84)$$

Da cui segue

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx \quad (\text{III.85})$$

Portando ora la derivata temporale sotto il segno di integrale e sostituendola con la corrispondente derivata parziale³⁵ si ha

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = \frac{\hbar}{i} \int \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) dx \quad (\text{III.86})$$

Utilizzando l'equazione di Schroedinger per la derivata temporale dell'equazione d'onda riscriviamo l'eq. (III.86) in una forma più estesa

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = \int \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + V \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V \Psi \right) \right) dx \quad (\text{III.87})$$

In conclusione, effettuate le varie integrazioni per parti e notato che la funzione d'onda è nulla agli estremi di integrazione, si giunge allo stesso risultato di prima, ovvero

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = - \int \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial x} V(x) \right) \Psi dx \quad (\text{III.88})$$

Si noti che essendo $F(x) = -\frac{\partial}{\partial x} V(x)$ dalla eq. (III.88) segue anche che

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = \int F(x) |\Psi(x,t)|^2 dx \quad (\text{III.89})$$

Nel caso in cui la forza è indipendente da x l'eq. (III.89) è $\frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = F$ è “semplicemente”

l'equazione di Newton, nel caso di una forza dipendente dalla posizione la situazione è più interessante perché la forza viene mediata sulla ampiezza della funzione d'onda stessa.

La soluzione delle equazioni di moto va infatti ottenuta accoppiando l'eq. (III.89) all'equazione relativa al valor medio della posizione e a quella di Schroedinger, ovvero

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\langle\hat{p}\rangle = \int F(x) |\Psi(x,t)|^2 dx, \\ \frac{d}{dt}\langle\hat{x}\rangle = \frac{\langle\hat{p}\rangle}{m} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + V(x) \Psi \end{cases} \quad (\text{III.90})$$

L'esercizio è piuttosto complicato in generale per la natura stessa del sistema accoppiato, l'analisi del confronto tra soluzioni classiche fornisce il senso del Teorema di Eherenfest e anche il fatto che una piena equivalenza la si ottiene solo per potenziali lineari o quadratici .

³⁵ L'operazione è legittima perchè nell'equazione di Schroedinger la coordinata spaziale non dipende implicitamente dal tempo.

Il significato del teorema di Eherenfest viene di solito inteso in maniera scorretta e non può essere semplicemente ridotto all'affermazione che, per quanto concerne i valori medi, la meccanica quantistica si riduce a quella Newtoniana, il commento che segue³⁶ è abbastanza illuminante

“Ehrenfest’s affirmation of Newton’s second law in the sense of averages taken over the wave packet had a great appeal to many physicists and did much to further the acceptance of the theory. For it made it possible to describe the particle by a localized wave packet which, though eventually spreading out in space, follows the trajectory of the classical motion. As emphasized in a different context elsewhere, Ehrenfest’s theorem and its generalizations by Ruark. . . do not conceptually reduce quantum dynamics to Newtonian physics. They merely establish an analogy—though a remarkable one in view of the fact that, owing to the absence of a superposition principle in classical mechanics, quantum mechanics and classical dynamics are built on fundamentally different foundations”.

Forniremo nella sezione commenti ulteriori spunti di riflessione.

³⁶ M. Jemmer “The Conceptual Development of Quantum Mechanics”

ESERCIZI & COMPLEMENTI III

Es-III.1. Proprietà degli operatori Hermitiani

Nel corso dei paragrafi precedenti abbiamo introdotto il concetto di operatore Hermitiano, che, per quanto concerne queste lezioni, sono gli operatori associati ad un osservabile fisico e sono caratterizzati da autovalori reali.

Vediamo ora quali debbano essere le condizioni perché un dato operatore sia riconosciuto come Hermitiano. Consideriamo pertanto un operatore $\hat{A}$ agente su una funzione ψ e sia a il suo autovalore, ovvero

$$\hat{A}\psi = a\psi \quad (\text{E-III.1})$$

Se la funzione d'onda è opportunamente normalizzata avremo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{A} \psi dx = a \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = a \quad (\text{E-III.2})$$

dove il simbolo $*$ sta per complesso coniugato. Poiché $\hat{A}$ è Hermitiano se l'autovalore associato è reale, deve essere verificata l'uguaglianza

$$\begin{aligned} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{A} \psi dx \right)^* &= \int_{-\infty}^{+\infty} (\psi^* \hat{A} \psi)^* dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{A}^* \psi^* dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{A} \psi dx \end{aligned} \quad (\text{E-III.3})$$

Il cui significato viene meglio illustrato dall'esempio specifico dell'operatore impulso, che si dimostra essere Hermitiano dal momento che

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle^* &= \left(\int \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx \right)^* = \int \Psi \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi^* dx = \\ &= -\frac{\hbar}{i} \int \left[\frac{\partial}{\partial x} (\Psi \Psi^*) - \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi \right] dx = \int \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx = \langle \hat{p} \rangle \end{aligned} \quad (\text{E-III.4})$$

Nella derivazione delle precedenti uguaglianze abbiamo utilizzato l'integrazione per parti e il fatto che la funzione d'onda è nulla agli estremi di integrazione.

L'integrazione per parti sarà spesso utilizzata nel seguito, riteniamo, pertanto, opportuna una piccola annotazione formale relativa all'uso delle derivate di ordine negativo, che facilitano i metodi di integrazione analitica, riducendoli a quelli del calcolo di derivate.

Ricordiamo che l'operazione di integrazione è l'inverso di quella di derivazione, indicando pertanto con $\hat{D}_x^{-1}$ l'inverso dell'operatore derivata che coincide con l'operazione di integrazione indefinita, avremo

$$\begin{aligned} \int_x^x f(\xi) g(\xi) d\xi &= \hat{D}_x^{-1} [f(x) g(x)] = \sum_{r=0}^{\infty} \binom{-1}{r} f^{-(1+r)}(x) g^{(r)}(x) = \\ &= \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r f^{-(1+r)}(x) g^{(r)}(x) \end{aligned} \quad (\text{E-III.5})$$

Dove con $F^{(m)}(x)$ indichiamo la derivata di ordine m della funzione $F(x)$ e con $F^{(-m)}(x)$ l'integrale indefinito ripetuto. La precedente relazione generalizza la formula di Leibnitz al caso dell'integrale del prodotto e costituisce uno strumento di notevole utilità pratica.

Ritorniamo ora al problema degli operatori Hermitiani ponendo la questione in termini leggermente più astratti. Introduciamo, pertanto, la nozione Hermitiano coniugato, che generalizza quella di complesso coniugato. Definiamo pertanto la seguente operazione

$$(\psi^* \hat{A} \psi)^+ = \psi^* \hat{A}^+ \psi \quad (\text{E-III.6})$$

dove $\hat{A}^+$ indica quello che si chiama Hermitiano coniugato o operatore aggiunto di $\hat{A}$ e diremo che se

$$\hat{A}^+ = \hat{A} \quad (\text{E-III.7})$$

l'operatore è Hermitiano. Ritorniamo ora all'esempio dell'operatore impulso, premettendo che se l'operatore $\hat{A}$ è definito dal prodotto

$$\hat{A} = k \hat{O} \quad (\text{E-III.8})$$

dove k è un generico numero complesso (su cui l'operatore $\hat{O}$ non ha alcuna influenza), l'aggiunto si scrive come

$$\hat{A}^+ = k^* \hat{O}^+ \quad (\text{E-III.9})$$

Consideriamo ora l'operatore impulso, $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, in base alla eq. (E-III.9) avremo

$$\hat{p}^+ = -\frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^+ \quad (\text{E-III.10})$$

poiché $\hat{p}$ è un osservabile e dunque $\hat{p}^+ = \hat{p}$, potremo concludere che l'aggiunto dell'operatore derivata è l'operatore stesso cambiato di segno, dunque

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^+ = -\frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{E-III.11})$$

Alla stessa conclusione giungiamo utilizzando la catena di uguaglianze in eq. (E-III.4).

Utilizzando gli stessi ragionamenti che ci hanno portato a concludere che $\hat{p}$ è Hermitiano possiamo concludere che lo è anche l'operatore energia $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$.

Per quanto riguarda l'operatore posizione non abbiamo difficoltà a provare che

$$\hat{x}^+ = \hat{x} \quad (\text{E-III.12})$$

Non abbiamo problemi a definire l'aggiunto della somma tra due operatori. L'aggiunto del prodotto invece va scritto con una certa cautela, visto che in generale gli operatori non commutano, infatti abbiamo³⁷

$$\begin{aligned} (\hat{A} + \hat{B})^+ &= \hat{A}^+ + \hat{B}^+ \\ (\hat{A}\hat{B})^+ &= \hat{B}^+ \hat{A}^+ \end{aligned} \quad (\text{E-III.13})$$

Dalla relazione precedente possiamo stabilire che

$$(\hat{x}\hat{p})^+ = \hat{x}\hat{p} + \frac{\hbar}{i} \quad (\text{E-III.14})$$

ovvero che il prodotto di due operatori Hermitiani non è necessariamente Hermitiano.

Es-III.1.1. Si dimostri utilizzando la procedura illustrata nella eq. (E-4) che $\langle \hat{x}\hat{p} \rangle^* = \langle \hat{p}\hat{x} \rangle - i\hbar$

Es-III.1.2. Si dimostri che l'operatore energia cinetica è Hermitiano

$$\hat{T}^+ = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right)^+ = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right) = \hat{T} \quad (\text{E-III.15})$$

Una funzione di operatore è un operatore essa stessa (si veda il seguito), l'hermitiano coniugato di una funzione di operatore si definisce come

$$(F(\hat{A}))^+ = F^*(\hat{A}^+) \quad (\text{E-III.16})$$

Dove * è l'ordinaria operazione di coniugazione complessa che si applica se la funzione è complessa.

Es-III.1.3. Si definiscano le condizioni cui deve soddisfare l'operatore potenziale affinché l'Hamiltoniano sia Hermitiano

$$\hat{H}^+ = \hat{T}^+ + (V(\hat{x}))^+ \quad (\text{E-III.17})$$

$$\hat{H}^+ = \hat{H}, \text{ se } (V(\hat{x}))^+ = V(\hat{x}), \text{ ovvero la funzione che definisce il potenziale deve essere reale}$$

Es-III.1.4. Si dimostri che l'operatore di evoluzione non è Hermitiano

Si noti che l'hermitiano coniugato di una funzione di operatore si definisce come

³⁷ Si noti che la definizione (E-III.5) è coerente con la (E-III.13) ponendo infatti $\hat{Q} = \hat{A}\psi$ e $\hat{P} = \psi^*$ si ha $(\hat{P}\hat{Q})^+ = \hat{Q}^+ \hat{P}^+ = (\hat{A}\psi)^+ (\psi^*)^+ = \psi^* \hat{A}^+ \psi$

$$\hat{U}(t) = e^{-i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \Rightarrow (\hat{U}(t))^{\dagger} = e^{i\frac{\hat{H}^{\dagger}t}{\hbar}} = e^{i\frac{\hat{H}t}{\hbar}} \quad (\text{E-III.18})$$

L'operatore $\hat{U}$ viene detto unitario perché soddisfa la condizione

$$\hat{U}(t)(\hat{U}(t))^{\dagger} = \hat{1} \quad (\text{E-III.19})$$

Si dicono anti-Hermitiani gli operatori tali che

$$\hat{A}^{\dagger} = -\hat{A} \quad (\text{E-III.20})$$

Queste nozioni sono sufficienti per i nostri scopi, qualora dovessero servire ulteriori precisazioni, le aggiungeremo ove necessario.

Es-III.1.5. Si dimostri che le autofunzioni di una particella in una buca di potenziale a pareti rigide formano un sistema ortogonale.

Un sistema di autofunzioni associato ad un operatore Hermitiano, ovvero

$$\hat{O} \varphi_n = \lambda_n \varphi_n \quad (\text{E-III.21})$$

è caratterizzato, come abbiamo visto in precedenza, da autovalori (λ_n) reali e da autofunzioni ortogonali³⁸, nel senso che

$$\int_a^b \varphi_m \varphi_n dx \propto \delta_{m,n} \quad (\text{E-III.22})$$

dove $\delta_{m,n}$ è il simbolo di Kronecker e a, b è l'intervallo di definizione delle autofunzioni.

Nel caso specifico della buca di potenziale abbiamo $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$, per cui è immediato verificare che

$$\int_0^{2L} \psi_m \psi_n dx = \delta_{m,n} \quad (\text{E-III.23})$$

pertanto il sistema di autofunzioni è ortogonale nel senso di cui sopra (la dizione esatta sarebbe ortonormale, visto che le varie autofunzioni sono normalizzate all'unità).

Es-III.2. Parentesi di Commutazione

Abbiamo visto in precedenza che un ruolo determinante in questioni di meccanica quantistica viene giocato dalla non commutatività degli operatori, le regole algebriche associate alle proprietà dei commutatori assumono pertanto una importanza fondamentale.

³⁸ Il termine ortogonale nasce dal fatto che le autofunzioni φ_m possono essere considerati come vettori di uno spazio astratto detto spazio di Hilbert cui viene associato il prodotto vettoriale definito dall'integrale (E-III.22).

Un esercizio piuttosto semplice (che invitiamo a fare) è la dimostrazione della seguente identità

$$[\hat{A}^2, \hat{B}] = \hat{A}[\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{A} \quad (\text{E-III.24})$$

Da cui si ricava che

$$[\hat{p}^2, \hat{x}] = 2\frac{\hbar}{i}\hat{p} \quad (\text{E-III.25})$$

e anche

$$[\hat{p}^m, \hat{x}] = m\frac{\hbar}{i}\hat{p}^{m-1} \quad (\text{E-III.26})$$

Abbiamo anche visto che conviene definire funzioni di operatori definite, abbiamo in particolare utilizzato esponenziali di operatori.

In generale la definizione di una funzione di operatori viene resa operativa tramite lo sviluppo in serie di Mac Laurin della funzione stessa, per cui, ad esempio

$$e^{\lambda \hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \hat{A}^n \quad (\text{E-III.27})$$

E' interessante utilizzare tale definizione per dimostrare che

$$[f(\hat{p}), \hat{x}] = \frac{\hbar}{i} f'(\hat{p}) \quad (\text{E-III.28})$$

Dove $f(\cdot)$ è una funzione sviluppabile in serie e $f'(\cdot)$ indica la sua derivata prima.

Es-III.3. I Polinomi di Hermite

In merito agli operatori esponenziali abbiamo avuto modo di sperimentare che l'esponenziale dell'operatore derivata può essere interpretato come un operatore di traslazione, ovvero

$$e^{\lambda \frac{\partial}{\partial x}} f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^n f(x) = f(x + \lambda) \quad (\text{E-III.29})$$

Per quanto riguarda il caso quadratico abbiamo visto che l'operatore è essenzialmente quello di diffusione, però un caso interessante è il caso in cui l'operatore agisce su un monomio ovvero³⁹

³⁹ Si noti che in base alla eq. (E-III.27) i polinomi di Hermite sono soluzione dell'equazione di diffusione

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} F(x, \lambda) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} F(x, \lambda) \text{ con } F(x, 0) = x^m.$$

$$e^{\lambda \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2} x^m = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{\lambda^r}{r!} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^{2r} x^m = m! \sum_{r=0}^{\left[\frac{m}{2} \right]} \frac{\lambda^r x^{m-2r}}{r! (m-2r)!} \quad (\text{E-III.30})$$

L'azione dell'operatore di diffusione su un monomio produce quello che si chiama un polinomio di Hermite, ovvero

$$H_m(x, \lambda) = m! \sum_{r=0}^{\left[\frac{m}{2} \right]} \frac{\lambda^r x^{m-2r}}{r! (m-2r)!} \quad (\text{E-III.31})$$

I polinomi di Hermite ordinari sono un caso particolare della precedente definizione, ovvero

$$\begin{aligned} H_m(2x, -1) &= H_m(x), \\ H_m\left(x, -\frac{1}{2}\right) &= He_m(x) \end{aligned} \quad (\text{E-III.32})$$

ed è inoltre facile dimostrare che la funzione generatrice dei polinomi $H_m(x, \lambda)$ è⁴⁰

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{t^m}{m!} H_m(x, \lambda) = e^{xt + \lambda t^2}, \quad |t| < \infty \quad (\text{E-III.33})$$

Es-III.3.1. Si dimostri che i polinomi di Hermite soddisfano le seguenti relazioni di ricorrenza

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} H_m(x, \lambda) &= m H_{m-1}(x, \lambda), \\ H_{m+1}(x, \lambda) &= \left(x + 2\lambda \frac{\partial}{\partial x} \right) H_m(x, \lambda) \end{aligned} \quad (\text{E-III.34})$$

Es-III.3.2. Si utilizzino le precedenti relazioni di ricorrenza per provare che i polinomi di Hermite sono soluzioni della seguente equazione differenziale ordinaria del secondo ordine

$$x \frac{\partial}{\partial x} H_m(x, \lambda) + 2\lambda \frac{\partial^2}{\partial x^2} H_m(x, \lambda) = m H_m(x, \lambda) \quad (\text{E-III.35})$$

L'importanza dei polinomi di Hermite in questioni di natura pratica sarà ulteriormente discussa nel seguito.

Es-III.3.3. Si dimostri che

⁴⁰ Per funzione generatrice si intende una funzione di una certa variabile i cui coefficienti dello sviluppo di Mac Laurin sono i polinomi di Hermite (o altre famiglie di polinomi che incontreremo nel seguito). La funzione nell'eq. (E-III.30)

ha come variabile (o parametro) di espansione t , la dimostrazione si ottiene $\sum_{m=0}^{\infty} \frac{t^m}{m!} H_m(x, \lambda) = e^{\lambda \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2} e^{xt} = e^{xt + \lambda t^2}$

$$\left(ax + b \frac{\partial}{\partial x}\right)^n = \sum_{s=0}^n \binom{n}{s} H_{n-s}\left(ax, \frac{ab}{2}\right) \left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^s \quad (\text{E-III.36})$$

si discutano le analogie e le differenze con il binomio di Newton.

Es-III.4. Problemi sull'Oscillatore Armonico

Es-III.4.1. Si studi in dettaglio il problema dell'oscillatore armonico quantistico determinando le autofunzioni e gli autovalori del sistema

Anche nel caso dell'oscillatore vale il discorso fatto in precedenza, poiché l'utilizzo del formalismo associato è molto frequente in meccanica quantistica, affronteremo il problema in termini abbastanza dettagliati, anche con qualche ripetizione rispetto a quanto già detto.

L'operatore Hamiltoniano e l'equazione di Schroedinger cui faremo riferimento sono

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2, \quad (\text{E-III.37})$$

$$i\hbar \partial_t \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \Psi + \frac{1}{2}kx^2 \Psi$$

e scriveremo la soluzione indipendente dal tempo come

$$\Psi(x, t) = e^{-i\frac{E_n t}{\hbar}} \Phi_n(x) \quad (\text{E-III.38})$$

La relativa equazione agli autovalori è

$$\frac{E_n}{\hbar\omega} \Phi_n(\xi) = -\frac{1}{2} \Phi_n''(\xi) + \frac{1}{2} \xi^2 \Phi_n(\xi),$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \xi = \frac{x}{x_q}, x_q = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (\text{E-III.39})$$

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Nella Fig. III.19 abbiamo riportato il potenziale quadratico insieme ai livelli energetici, non è difficile rendersi conto che l'estensione spaziale delle autofunzioni corrispondente all'autofunzione

di ordine n è $-\sqrt{n + \frac{1}{2}} < \xi < \sqrt{n + \frac{1}{2}}$.

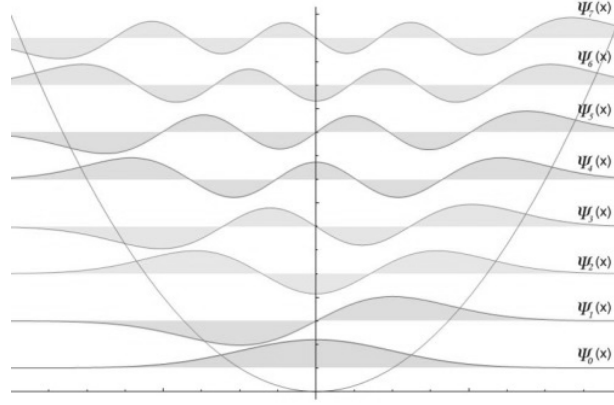


Fig. III.19 - Livelli di energia, potenziale di oscillatore armonico e autofunzioni corrispondenti ai primi 8 livelli energetici. Si vede che maggiore è il numero di eccitazione, maggiore è l'estensione della funzione d'onda.

Come già sappiamo l'autofunzione di ordine zero dell'oscillatore armonico, che chiameremo stato di vuoto, è semplicemente una gaussiana, ovvero $\Phi_0(x) \propto e^{-\frac{x^2}{2x_q^2}}$, che rappresenta un pacchetto d'onda con una r. m. s. proporzionale a x_q .

Torniamo ora all'uso degli operatori di creazione e distruzione, partendo dalla equazione

$$\frac{1}{2}(\xi^2 - \partial_\xi^2 - 1)\Phi_n(\xi) = n\Phi_n(\xi) \quad (\text{E-III.40})$$

che suggerisce l'introduzione degli operatori

$$\begin{aligned} \hat{a}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - \partial_\xi), \\ \hat{a} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \partial_\xi) \end{aligned} \quad (\text{E-III.41})$$

di modo tale che l'operatore Hamiltoniano possa essere scritto come

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{E-III.42})$$

Dalla eq. (E-III.42) segue che gli operatori $\hat{a}^+, \hat{a}$ sono l'uno l'aggiunto dell'altro ed è piuttosto semplice provare le seguenti parentesi di commutazione

$$\begin{aligned} [\hat{a}, \hat{a}^+] &= 1, \\ [\hat{a}^+ \hat{a}, \hat{a}^+] &= \hat{a}^+, \\ [\hat{a}^+ \hat{a}, \hat{a}] &= -\hat{a} \end{aligned} \quad (\text{E-III.43})$$

sulla base dell' eq. (E-III.40) possiamo anche inferire la relazione

$$\hat{a}^+ \hat{a} \Phi_n = n \Phi_n \quad (\text{E-III.44})$$

Inoltre possiamo verificare che l'azione ripetuta (n-volte) dell'operatore $\hat{a}^+$ sullo stato di vuoto definisce l'autofunzione di oscillatore armonico di ordine n, ovvero

$$\frac{(\hat{a}^+)^n}{\sqrt{n!}} \Phi_0 = \Phi_n \quad (\text{E-III.45})$$

La prova della correttezza della precedente identità può essere ottenuta utilizzando il metodo della funzione generatrice. Moltiplicando infatti entrambi i membri della precedente relazione per $\frac{t^n}{\sqrt{n!}}$ (dove t è un parametro generico) e poi sommando su tutti i valori di n si ottiene

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} (\hat{a}^+)^n \Phi_0(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{\sqrt{n!}} \Phi_n(\xi) \quad (\text{E-III.46})$$

Consideriamo ora il primo membro dell'equazione precedente notando che $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} (\hat{a}^+)^n = e^{t\hat{a}^+}$ per cui

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} (\hat{a}^+)^n \Phi_0(\xi) = e^{t\hat{a}^+} \Phi_0(\xi) \quad (\text{E-III.47})$$

A questo punto ci troviamo nella necessità di specificare l'azione dell'operatore esponenziale $e^{t\hat{a}^+}$ sullo stato di vuoto, in base all'eq. (E-III.41) abbiamo che

$$\begin{aligned} & e^{\frac{t}{\sqrt{2}}(\xi - \partial_{\xi})} \Phi_0(\xi) \\ &= e^{-\frac{t^2}{4} + \frac{t}{\sqrt{2}}\xi} e^{-\frac{t}{\sqrt{2}}\partial_{\xi}} \Phi_0(\xi) = e^{-\frac{t^2}{4} + \frac{t}{\sqrt{2}}\xi} \Phi_0\left(\xi - \frac{t}{\sqrt{2}}\right) = e^{-\frac{t^2}{4} + \frac{t}{\sqrt{2}}\xi} e^{-\frac{1}{2}\left(\xi - \frac{t}{\sqrt{2}}\right)^2} = \\ &= e^{-\frac{t^2}{2} + \sqrt{2}t\xi} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \end{aligned} \quad (\text{E-III.48})$$

Per la cui derivazione abbiamo utilizzato le seguenti identità operatoriali

$$\begin{aligned} e^{\lambda \hat{a}_x} f(x) &= f(x + \lambda) \\ e^{\hat{A} + \hat{B}} &= e^{-\frac{\delta}{2}} e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} \end{aligned} \quad (\text{E-III.49})$$

La seconda identità detta identità di Weyl vale quando il commutatore degli operatori $\hat{A}, \hat{B}$ è tale che $[\hat{A}, \hat{B}] = \delta \hat{1}$, nel caso specifico abbiamo

$$\hat{A} = \frac{t\xi}{\sqrt{2}}, \hat{B} = -\frac{t\partial_{\xi}}{\sqrt{2}}, \delta = \frac{t^2}{2}. \quad (\text{E-III.50})$$

L'utilizzo della funzione generatrice dei polinomi di Hermite ci permette infine di scrivere

$$e^{-\frac{t^2}{2} + \sqrt{2} t \xi} e^{-\frac{\xi^2}{2}} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{t^m}{m!} H_m(\sqrt{2} \xi, -\frac{1}{2}) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (\text{E-III.51})$$

Poiché per definizione abbiamo che

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{t^m}{m!} H_m(\sqrt{2} \xi, -\frac{1}{2}) e^{-\frac{\xi^2}{2}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{\sqrt{n!}} \Phi_n(\xi) \quad (\text{E-III.52})$$

L'uguaglianza tra i coefficienti di uguale potenza di t fornisce la forma esplicita delle autofunzioni di oscillatore armonico (a meno della costante di normalizzazione)

$$\Phi_n(\xi) = \frac{H_n(\sqrt{2} \xi, -\frac{1}{2})}{\sqrt{n!}} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (\text{E-III.53})$$

Es-III.4.2. si dimostri che vale la seguente uguaglianza

$$\Phi_m(\xi) = (-1)^m \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^m e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad (\text{E-III.54})$$

Es-III.4.3. Si dimostri che le autofunzioni di oscillatore armonico costituiscono un sistema ortogonale, ovvero

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_m(\xi) \Phi_n(\xi) d\xi \propto \delta_{m,n} \quad (\text{E-III.55})$$

(Suggerimento: si utilizzi la proprietà (E-III.54), l'integrazione per parti, secondo la nozione (E-III.5) e la prima delle relazioni di ricorrenza (E-III.34))

Es-III.4.4. Si dimostri che l'indeterminazione degli stati di oscillatore armonico cresce all'aumentare del numero di eccitazione, ovvero

$$(\Delta p \Delta x)_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (\text{E-III.56})$$

Il significato Fisico della relazione precedente è che al crescere di n aumentano gli effetti associati alle fluttuazioni quantistiche.

Nella Fig. III.20 vengono rappresentate le distribuzioni di probabilità, associate alle autofunzioni di oscillatore armonico. Insieme a queste viene anche mostrata la distribuzione di probabilità classica e si mette in evidenza come la distribuzione quantistica tenda a quella classica per alti valori di n .

Vorremmo chiarire di cosa intendiamo con probabilità classica e come questa possa essere calcolata. Notiamo allora che la probabilità di trovare una particella oscillante in una certa posizione dipenderà dalla velocità in quel punto e che sarà tanto minore quanto maggiore è la sua velocità. Ci aspettiamo pertanto che la probabilità sia maggiore in corrispondenza dell'oscillazione massima, dove la velocità è nulla.

Se l'oscillatore armonico è caratterizzato da una frequenza $\nu = \frac{2\pi}{\omega}$ scriveremo

$$P_c(x) \Delta x = v \Delta t, \quad \Delta t = 2 \frac{\Delta x}{|v(x)|} \quad (\text{E-III.57})$$

dove $P_c(x)$ è la probabilità classica, per unità di lunghezza, di trovare l'oscillatore nella posizione x , inoltre $v(x)$ è la velocità nel punto x . Il fattore 2 è dovuto al fatto che l'oscillatore passa, in un periodo, due volte per la stessa posizione. Poiché (trascurando la fase) si ha

$$x(t) = A \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{E-III.58})$$

Otteniamo

$$v(x) = -\omega A \sqrt{1 - \left(\frac{x}{A}\right)^2} \quad (\text{E-III.59})$$

per cui si ha infine

$$P_c(x) = \frac{1}{\pi A} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{A}\right)^2}} \quad (\text{E-III.60})$$

Per comprendere meglio quale sia il valore di n , associato ad un oscillatore armonico classico, consideriamo una pallina da 0.1 kg attaccata ad una molla con una costante elastica di un 1 N/m , se inizialmente la pallina si trova in una posizione $x_0 = 0.5 \text{ m}$ la sua energia iniziale sarà

$$E = \frac{1}{2} m (\omega x_0)^2 \cong 2.5 \cdot 10^{-1} \text{ J}.$$

Poiché, nella versione quantistica, abbiamo $E = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$ otteniamo, dal confronto con il

corrispondente valore classico, che (trascuriamo il fattore additivo $\frac{1}{2}$) $n_c = \frac{1}{2} \frac{m}{\hbar \omega} (\omega x_0)^2 \cong 10^{22}$, che

rende bene l'idea del perché la probabilità quantistica tenda a quella classica per alti valori di n .

Si noti che dalle Fig. III.20 si evince che gli effetti quantistici sono dominanti per bassi valori di n , invitiamo il lettore a spiegare perché. Infine vogliamo invitare il lettore a riflettere su quella che appare essere una contraddizione: al crescere di n la distribuzione di probabilità si avvicina sempre di più a quella classica, mentre, come abbiamo visto in precedenza gli effetti di indeterminazione aumentano.

Utilizzando l'eq. (E-III.56) dovremmo infatti concludere che uno stato classico dovrebbe essere indeterminato macroscopicamente. (Per la risoluzione del paradosso si veda il Cap. V).

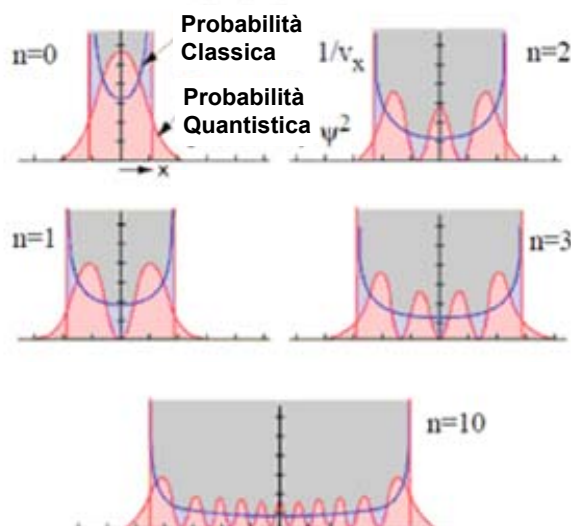


Fig. III.20 - Modulo quadro dell' ampiezza di probabilità per alcune delle funzioni di oscillatore armonico, la curva azzurra rappresenta la distribuzione di probabilità classica.

Es-III.4.5. Si dimostri che

$$\begin{aligned}\hat{a}^+ \Phi_n &= \sqrt{n+1} \Phi_{n+1}, \\ \hat{a} \Phi_n &= \sqrt{n} \Phi_{n-1}\end{aligned}\tag{E-III.61}$$

(Suggerimento: Si usi l'eq. (E-III.45))

L'eq. (E-III.61) giustifica la definizione di $(\hat{a}^+, \hat{a})$ come operatori di creazione e distruzione. Essi agiscono, infatti, sullo stato di vuoto creando o distruggendo un quanto di energia $\hbar\omega$, l'operatore $\hat{a}^+ \hat{a}$ funge invece da operatore "numero", ovvero la sua azione sullo stato Φ_n è quello di "contare" il numero di quanti di eccitazione ad esso associati.

Es-III.4.6. Si definiscano gli operatori

$$\begin{aligned}\hat{X} &= \frac{\hat{a} + \hat{a}^+}{\sqrt{2}}, \\ \hat{P} &= \frac{\hat{a} - \hat{a}^+}{\sqrt{2}i}\end{aligned}\tag{E-III.62}$$

Si dimostri che si tratta di operatori Hermitiani e che vale la seguente relazione di commutazione

$$[\hat{X}, \hat{P}] = i\hat{1}\tag{E-III.63}$$

Si scrivano le relative equazioni di Hamilton dimostrando che

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \hat{X} &= -\omega \hat{P}, \\ \frac{d}{dt} \hat{P} &= \omega \hat{X}\end{aligned}\tag{E-III.64}$$

(Suggerimento: si ricordi che l'Hamiltoniano è dato dall'eq. (E-III.42) e si tenga conto delle relazioni di commutazione (E-III.43))

Si calcoli la dipendenza temporale delle relative varianze (es $\langle \hat{X}^2 \rangle - \langle X \rangle^2$) sullo stato di vuoto.

Es-III.4.7. Si riconsideri quanto discusso nel capitolo precedente a proposito della corrispondenza tra equazione d'onda parassiale e equazione di Schroedinger e si dimostri che la seguente relazione di commutazione

$$\begin{aligned} [\hat{d}_\eta, \hat{\eta}] &= -i\hbar\hat{1}, \\ \hat{d}_\eta &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \eta} \end{aligned} \quad (\text{E-III.65})$$

Può essere utilizzata per derivare l'evoluzione delle quantità fisiche di interesse (sezione del modo, raggio di curvatura...) tramite le equazioni di Heisenberg.

Come abbiamo già detto l'oscillatore armonico è praticamente onnipresente in problemi di meccanica quantistica. Gli esempi che seguono riguardano alcune delle possibili applicazioni.

Es-III.5. Elettrone in un potenziale quadratico e soggetto all'azione di un campo elettrico

La relative Hamiltoniana può essere scritta come

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}k\hat{x}^2 - eE\hat{x} \quad (\text{E-III.66})$$

E' evidente che in questo caso il problema che stiamo trattando è quello di una particella soggetta ad un potenziale costituito dalla somma di un potenziale quadratico e di uno lineare ed è anche evidente che potremmo riscrivere la precedente Hamiltoniana come

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(\hat{x} - x_s\hat{1})^2 + \varepsilon_0\hat{1}, \\ x_s &= \frac{eE}{m\omega^2}, \varepsilon_0 = -\frac{(eE)^2}{2m\omega^2} \end{aligned} \quad (\text{E-III.67})$$

E' interessante notare che, con questa semplice manipolazione, il problema è stato ridotto a quello di un oscillatore armonico convenzionale, abbiamo infatti semplicemente ridefinito l'operatore posizione e l'energia dello stato di vuoto.

In conclusione gli autovalori dell'energia saranno dati da

$$\begin{aligned} E_n &= \hbar\omega \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - r \right], \\ r &= \frac{(eE)^2}{2m\hbar\omega^3} \end{aligned} \quad (\text{E-III.68})$$

Mentre le autofunzioni sono quelle di oscillatore con la seguente ridefinizione della coordinata

$$\begin{aligned}\xi &\rightarrow \xi - \xi_0, \\ \xi_0 &= \frac{x_s}{x_q} = \sqrt{2}r\end{aligned}\tag{E-III.69}$$

Es-III.5.1. Si dimostri che in termini degli operatori di creazione e distruzione l'Hamiltoniano (E-III.66) può essere scritto come

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hbar\omega\left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2}\right) + \hat{H}_I \\ \hat{H}_I &= -\frac{eEx_q}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^+)\end{aligned}\tag{E-III.70}$$

si discuta in particolare il ruolo del termine di interazione $\hat{H}_I$ (si veda, a questo proposito, il Capitolo V).

Es-III.5.2. Si studi il problema dell'oscillatore armonico forzato utilizzando le equazioni di Heisenberg

Es-III.6. Il Potenziale di Morse e l'Oscillatore Armonico

Sebbene discusso nel prossimo Capitolo a proposito delle molecole bi-atomiche, faremo qui un breve cenno al potenziale di Morse e al suo legame con il potenziale quadratico.

La forma funzionale del potenziale di Morse è la seguente

$$V(r) = D_e (1 - e^{-a(r-r_e)})^2\tag{E-III.71}$$

Dove r è la distanza tra gli atomi, r_e è quella di equilibrio, D_e è la profondità della buca di potenziale. Espandendo $V(r)$ all'ordine più basso di $(r - r_e)$ otteniamo

$$V(r) \cong a^2 D_e (r - r_e)^2\tag{E-III.72}$$

e, ponendo, $a^2 D_e = \frac{1}{2}k_e$ possiamo interpretare la precedente relazione come l'approssimazione del potenziale di Morse come un potenziale di oscillatore armonico. Il confronto tra il potenziale di Morse (curva Blue) e quello di oscillatore armonico (verde) viene mostrato in Fig. III.21.

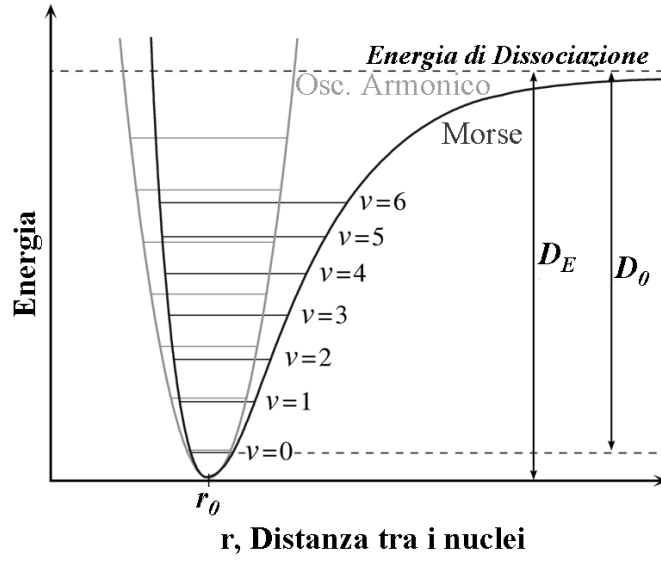


Fig. III.21 - Confronto tra il potenziale di Morse e quello di oscillatore armonico.

Non è difficile realizzare che i livelli di energia più bassi sono ben approssimati da

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

$$\nu = a \sqrt{\frac{2 D_e}{m}} \quad (\text{E-III.73})$$

Mentre le correzioni relative ai livelli più alti sono ben approssimati da

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{D_e} \left[\hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2 \quad (\text{E-III.74})$$

Ulteriori dettagli applicative saranno descritti nel prossimo Capitolo.

Es-III.7. La Funzione di Dirac

Nel corso del capitolo abbiamo discusso la funzione di Dirac e ne abbiamo discusso l'importanza come funzione di distribuzione, abbiamo anche visto che può essere considerata come il limite di una distribuzione Gaussiana. Vogliamo ora sottolineare un'altra importante proprietà nota come rappresentazione integrale.

Partiremo pertanto dal seguente integrale

$$I(T, x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-T}^{+T} e^{-i k x} dk =$$

$$= \frac{1}{\pi} \frac{\sin(Tx)}{x} = \frac{T}{\pi} \text{sinc}(Tx) \quad (\text{E-III.75})$$

che riportiamo in Fig. III.22 per differenti valori di T.

D'altro canto calcolando il limite per $T \rightarrow \infty$ otteniamo

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T}{\pi} \text{sinc}(Tx) = \begin{cases} \infty & x=0 \\ 0 & x \neq 0 \end{cases} \quad (\text{E-III.76})$$

Potremo, pertanto, concludere che

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} dk \quad (\text{E-III.77})$$

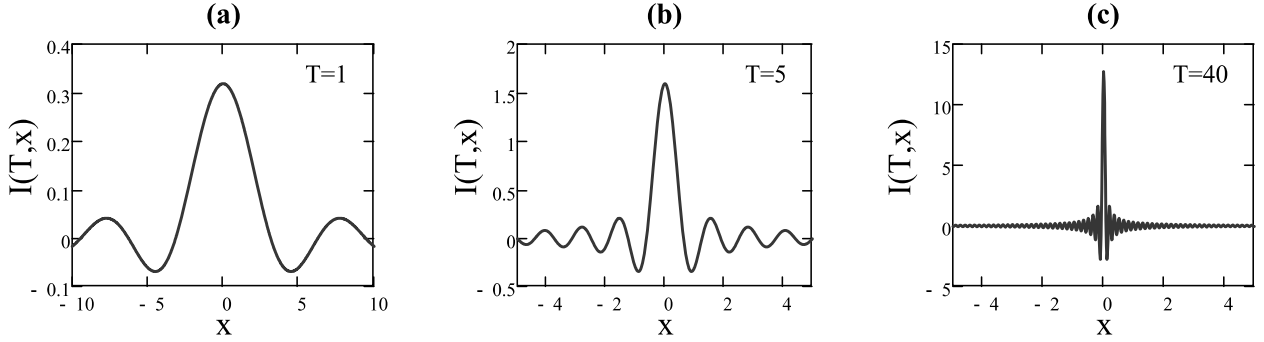


Fig. III.22 – Grafico della funzione integrale $I(T, x)$ per $T=1$ (a), $T=5$ (b) e $T=40$ (c). Al crescere di T il picco centrale a $x=0$, tende ad aumentare e le oscillazioni a $x \neq 0$ si riducono.

La precedente relazione può essere utilizzata per stabilire la correttezza della operazione di inversione della trasformata di Fourier, ovvero

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(p, t) e^{\frac{ipx}{\hbar}} dp = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{ipx}{\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x', t) e^{-\frac{ipx'}{\hbar}} dx' dp = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x', t) \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i(x'-x)p}{\hbar}} dp \right] dx' = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x', t) \delta(x'-x) dx' = \Psi(x, t) \end{aligned} \quad (\text{E-III.78})$$

Infine tramite l'utilizzo della integrazione per parti, possiamo facilmente dimostrare che

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta^{(m)}(x - x_0) dx = (-1)^m f^{(m)}(x_0) \quad (\text{E-III.79})$$

Utilizzeremo ora quanto appreso sulla funzione di Dirac per qualche riflessione in più sul teorema di Eherenfest.

A tale scopo ricordiamo che l'origine della incomprensione sul teorema di Eherenfest è essenzialmente legata al fatto che non si sottolinea abbastanza che, a meno di casi particolari come l'oscillatore armonico, **non vale l'identità**

$$\langle V'(x) \rangle = V'(\langle x \rangle) \quad (\text{E-III.80})$$

Se fosse vera potremmo concludere che

$$V'(\langle x \rangle) = \int_{-\infty}^{+\infty} V'(x) \delta(x - \langle x \rangle) dx \quad (\text{E-III.81})$$

Che ci permetterebbe di scrivere

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\langle p \rangle &= -V'(\langle x \rangle), \\ \frac{d}{dt}\langle x \rangle &= \frac{\langle p \rangle}{m}\end{aligned}\tag{E-III.82}$$

La relazione (E-III.81) implica che la funzione di distribuzione è una funzione di Dirac ed inoltre la funzione d'onda soddisfatta dalla equazione di Schroedinger con potenziale $V(x)$ dovrebbe essere

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\delta(x - \langle x(t) \rangle)} e^{i\phi(x, t)}\tag{E-III.83}$$

ma tale soluzione è inconsistente con quella effettiva.

Es-III.7.1. Si dimostri che la trasformata di Fourier di una Gaussiana è ancora una gaussiana

Es-III.7.2. Si calcoli la trasformata di Fourier delle autofunzioni di oscillatore armonico

All'uopo si noti che

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(x, y) e^{-ax^2 + bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} H_n\left(\frac{b}{2a}, \frac{b^2 + 4ay}{4a}\right) e^{\frac{b^2}{4a}}\tag{E-III.84}$$

Es-III.8. Si consideri quanto illustrato in Fig. III.23 che rappresenta una onda elettromagnetica classica che incide che attraversa due mezzi con diverso indice di rifrazione. Si stabilisca una analogia con quanto discusso nel caso delle onde materiali.

Si dimostri che il rapporto tra le intensità dell'onda riflessa ed incidente è legato agli indici di rifrazione da

$$R = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2\tag{E-III.85}$$

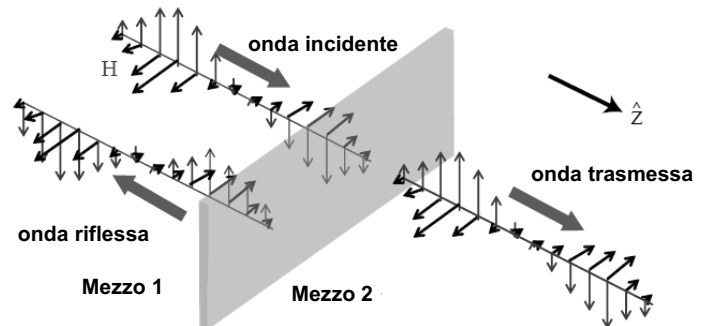


Fig. III.23 - Onde incidente, riflessa e trasmessa nel caso di un'onda elettromagnetica classica.

CAPITOLO IV

ELEMENTI DI FISICA ATOMICA E MOLECOLARE

IV.1. Introduzione

Nel Cap. I ci siamo fermati, per quanto concerne la struttura atomica, alla teoria dell'atomo di Bohr, che, nonostante tutte le sue limitazioni, ha costituito uno degli elementi cardine per comprendere la fisica dell'atomo. Essa diede una prima giustificazione teorica del modello di Rutherford, fornendo una spiegazione semplice della formula degli spettri dell'atomo di idrogeno. La teoria, basata su una analisi semi-classica, mostrò però tutta la sua inadeguatezza quando si tentò di estenderne la trattazione a sistemi atomici più complicati. Inoltre essa era largamente insoddisfacente anche come modello fenomenologico, perché l'idea stessa dei salti quantici non aveva alcun fondamento di natura fisica e/o concettuale, da molti veniva, infatti, definita una "assurdità".

Nel Capitolo precedente abbiamo messo in evidenza come le condizioni di quantizzazione dell'energia di un dato sistema siano associate ad un problema agli autovalori dell'equazione stazionaria di Schroedinger, relativa ad un certo potenziale. Vedremo in questo Capitolo come la teoria atomica, formulata utilizzando tale strumento analitico, permetta di ottenere una trattazione matematicamente ineccepibile, libera da oscure ambiguità, in grado di includere i risultati della trattazione di Bohr, estendibile a qualsivoglia sistema atomico e, prima di tutto, in completo accordo con le osservazioni sperimentali.

Come sappiamo un atomo è un sistema legato attraverso un potenziale Coulombiano. Quando l'energia degli elettroni è sufficientemente alta, i livelli energetici si addensano e la relativa funzione d'onda diventa quella di una particella libera (Fig. IV.1).

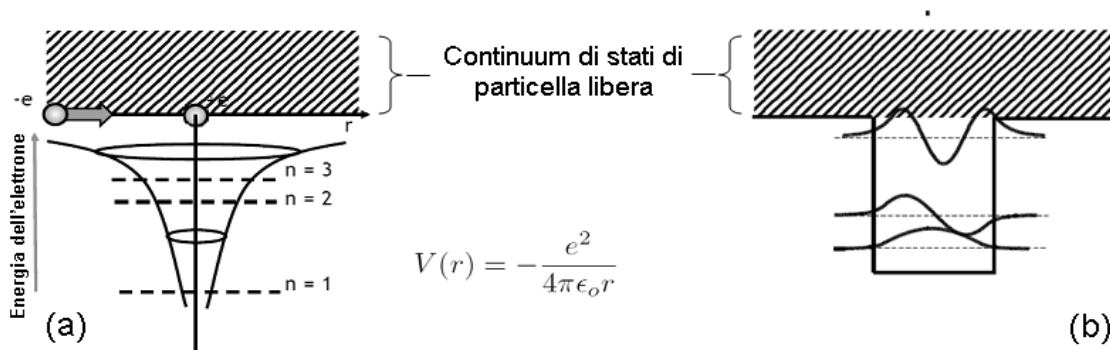


Fig. IV.1 - Schema dei livelli energetici per l'atomo di Idrogeno. Livelli energetici atomici. La regione grigia rappresenta gli stati di particella libera. b) Schematizzazione in termini di buca di potenziale e rappresentazioni delle funzioni d'onda relative ai primi tre livelli energetici.

Nell'ipotesi in cui l'atomo venga assimilato ad una buca di potenziale, il modello di una molecola (ad esempio di idrogeno) potrebbe essere realizzato accostando due buche di potenziale, di modo che le singole funzioni d'onda comincino a sovrapporsi, per formare un unico stato. Evidentemente le funzioni d'onda stesse dipenderanno dalle distanze relative tra i nuclei, e, a seconda che siano più vicine o più lontane, tenderanno a distorcersi in maniera più o meno significativa (si veda la Fig. IV.2).

Queste semplici considerazioni suggeriscono che l'utilizzo dell'apparato matematico che siamo andati costruendo ci permetterebbe di formulare il problema atomico, dei suoi livelli energetici e della sua stabilità in maniera soddisfacente.

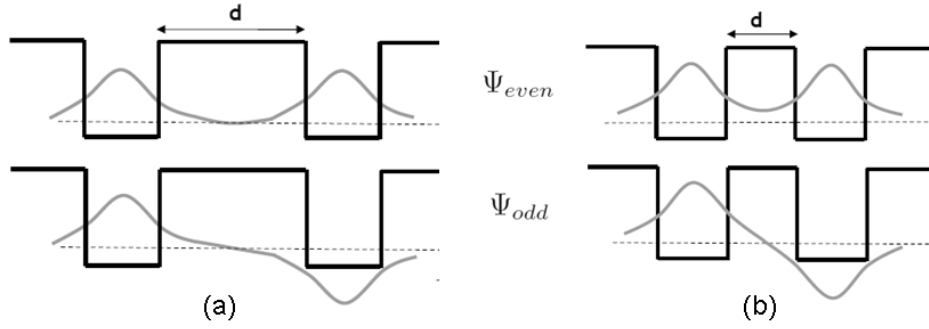


Fig. IV.2 - Modello a buche di potenziale di una molecola. Viene rappresentata in modo schematico la composizione della funzione d'onda complessiva a partire da quelle dei singoli atomi che compongono la molecola. Le funzioni d'onda iniziali subiscono una deformazioni più o meno accentuata a seconda che i nuclei siano più distanti (a) o più vicini (b).

E' necessario prima di tutto definire un modo appropriato per affrontare il relativo problema agli autovalori, che, per un sistema idrogenoide (un solo elettrone, "orbitante" un nucleo con carica $+Ze$), scriveremo come

$$E \Phi(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi(x, y, z) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, \quad (\text{IV.1})$$

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

Le coordinate cartesiane non sono l'"ambiente" più idoneo per trattare il problema, per cui faremo una scelta diversa tenendo conto che una trattazione più adeguata può essere effettuata, sfruttando la natura a simmetria sferica del potenziale (si veda la Fig. IV.3).

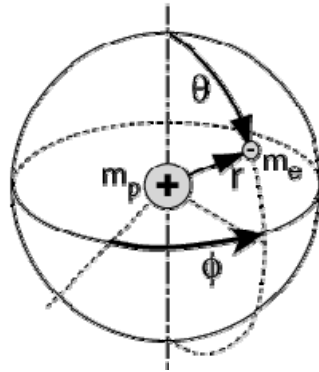


Fig. IV.3 - Rappresentazione in coordinate sferiche dell' atomo idrogeno ide. r è la variabile radiale, ϑ quella zenitale e φ quella azimutale.

L'utilizzo delle coordinate sferiche permette di scrivere il Laplaciano nella forma (Es)

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin(\vartheta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (\text{IV.2})$$

Pertanto esprimeremo l'operatore Hamiltoniano come

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\hat{h}(r) + \frac{\hat{L}(\vartheta, \varphi)^2}{r^2} \right) \\ \hat{h}(r) &= \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + 2\alpha \frac{Z \tilde{\lambda}_c}{r} \right], \alpha = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar c}, \tilde{\lambda}_c = \frac{\hbar}{mc} \\ \hat{L}(\vartheta, \varphi)^2 &= \left[\frac{1}{\sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin(\vartheta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]\end{aligned}\quad (\text{IV.3})$$

La struttura dell'operatore, riportato nella precedente equazione, ricorda quello della sua controparte classica. Infatti contiene il termine $\hat{h}(r)$ dipendente dalla sola coordinata radiale, mentre il termine successivo è associato al potenziale centrifugo. L'equazione agli autovalori di cui ci occuperemo è dunque la seguente

$$-\frac{2mE}{\hbar^2} r^2 \Phi(r, \vartheta, \varphi) = r^2 \hat{h}(r) \Phi(r, \vartheta, \varphi) + \hat{L}(\vartheta, \varphi)^2 \Phi(r, \vartheta, \varphi) \quad (\text{IV.4})$$

Il metodo della separazione delle variabili permette di scrivere la funzione d'onda come il prodotto di tre funzioni, dipendenti dalla variabile radiale (r), da quella zenitale (ϑ) e da quella azimutale (φ), ovvero

$$\Phi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Omega(\varphi) \quad (\text{IV.5})$$

In modo da ottenere (si noti che potremmo sostituire le derivate parziali con quelle totali)

$$\left[-\frac{2mE}{\hbar^2} r^2 - r^2 \right] = \frac{r^2}{R(r)} \hat{h}(r) R(r) + \frac{1}{\Theta(\vartheta) \Omega(\varphi)} \hat{L}(\vartheta, \varphi)^2 \Theta(\vartheta) \Omega(\varphi) \quad (\text{IV.6})$$

A questo punto dividiamo le variabili nei due blocchi angolare e radiale, scrivendo

$$\begin{aligned}\frac{1}{\Theta(\vartheta) \Omega(\varphi)} \hat{L}(\vartheta, \varphi)^2 \Theta(\vartheta) \Omega(\varphi) &= -L^2, \\ \left[\left(\frac{2mE}{\hbar^2} + 1 \right) r^2 + \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + 2\alpha Z \tilde{\lambda}_c r \right) \right] R(r) &= L^2 R(r).\end{aligned}\quad (\text{IV.7})$$

Consideriamo ora la prima delle precedenti equazioni, scritta in forma estesa

$$\frac{1}{\Theta(\vartheta)} \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \left[\frac{1}{\Omega(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Omega(\varphi) = -L^2 \sin(\vartheta)^2, \quad (\text{IV.8})$$

che suggerisce l'ulteriore criterio di separazione

$$\begin{aligned}\frac{1}{\Omega(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Omega(\varphi) &= -m^2 \\ \frac{1}{\Theta(\vartheta)} \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) &= m^2 - L^2 \sin(\vartheta)^2\end{aligned}\quad (\text{IV.9})$$

Possiamo a questo punto dire che, almeno da un punto di vista matematico, abbiamo definito il problema, il prossimo passo sarà quello di ottenere le soluzioni delle varie equazioni in forma esplicita.

IV.2. Modello Atomico dell'atomo di Idrogeno e Numeri Quantici

L'analisi discussa nel paragrafo precedente ha mostrato che, da un punto di vista matematico, il problema agli autovalori associato all'equazione di Schroedinger per un sistema idrogenoide, può essere “ridotto” a tre equazioni gerarchicamente collegate, ad ognuna di queste viene associato una regola di quantizzazione che introduce tre numeri quantici.

A) Numero Quantico Magnetico (il significato dei termini sarà discusso nel seguito)

La prima delle equazioni (IV.9) scritta nella forma

$$\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Omega(\varphi) = -m^2 \Omega(\varphi) \quad (\text{IV.10})$$

Sancisce una sorta di invarianza azimutale per rotazioni di 2π della funzione $\Omega(\varphi)$ per cui si ha $\Omega(\varphi) = \Omega(\varphi + 2\pi)$.

Scriveremo, pertanto

$$\Omega(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im\varphi} \quad (\text{IV.11})$$

B) Numero Quantico Orbitale

La seconda delle (IV.9) detta equazione delle colatitudini

$$\left[\sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + L^2 \sin(\vartheta)^2 \right] \Theta(\vartheta) = m^2 \Theta(\vartheta) \quad (\text{IV.12})$$

Introduce un ulteriore numero quantico che diremo orbitale, la funzione $\Theta(\vartheta)$ si può specificare in termini di funzioni note purché

$$\begin{aligned} L^2 &= l(l+1), \\ -l &\leq m \leq l \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

Cosicché la soluzione della (IV.12) può essere scritta utilizzando le funzioni associate di Legendre⁴¹ (**Es**) come

$$\Theta(\vartheta) = p_l^m(\cos(\vartheta)) \quad (\text{IV.14})$$

⁴¹ Si veda D. Babusci, G. Dattoli and M. Delfranco “Lectures on Mathematical Methods for Physics” /RT/2010/58/ENEA

dove p_l^m è definita in termini dei polinomi di Legendre $P_l(\cos(\vartheta))$ come segue

$$p_l^m(\cos(\vartheta)) = (-1)^m (\sin(\vartheta))^m \left(\frac{d}{d\vartheta} \right)^m P_l(\cos(\vartheta)),$$

$$P_l(x) = l! \sum_{r=0}^{\left[\frac{l}{2} \right]} \frac{(-1)^r x^{l-2r} (1-x^2)^r}{(n-2r)! (r!)^2 2^{2r}} \quad (\text{IV.15})$$

le proprietà dei polinomi $P_l(x)$ sono discusse nella sezione dedicata ai commenti alla fine del Capitolo⁴².

C) Numero Quantico Radiale (o Principale)

L'equazione che descrive la parte radiale del problema è data da

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} r^2 + b r \right) R = l(l+1) R$$

$$b = \frac{Z\alpha}{\tilde{\lambda}_c} \quad (\text{IV.16})$$

e anche in questo caso la soluzione è ottenibile in termini di funzioni speciali (**Es**) come

$$R_{n,l}(r) = r^l L_n^{(l)}(r) e^{-\frac{r}{n a_0}} \quad (\text{IV.17})$$

dove con $L_n^{(l)}(r)$ abbiamo specificato i polinomi associati di Laguerre (**Es**) definiti dalla serie

$$L_n^{(l)}(r) = (n+l)! \sum_{r=0}^n \frac{(-x)^r}{(n-r)! (l+r)! r!}. \quad (\text{IV.18})$$

Si noti che la $R_{n,l}(r)$ contiene anche una funzione esponenziale decrescente, il cui argomento è espresso in termini del raggio di Bohr. La precedente soluzione è valida se

$$l \leq n-1,$$

$$E = E_n = -\frac{m e^4}{8 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (\text{IV.19})$$

E' evidente che la condizione di quantizzazione dell'energia coincide con il risultato ottenuto dalla trattazione di Bohr. Nel prossimo paragrafo approfondiremo gli aspetti fisici dei risultati matematici ottenuti fin qui.

⁴² Si noti che con il simbolo $[\alpha]$, detto parte intera di α , si intende il più grande intero $\leq \alpha$. Pertanto $[3.1] = 3, [3.7] = 3 \dots$

IV.3. Le Funzioni d'Onda atomiche

L'analisi delle soluzioni dell'equazione di Schroedinger applicata ad un sistema idrogenoide ha messo in evidenza l'esistenza di tre numeri quantici, che ne caratterizzano le autofunzioni, che saranno indicate con la notazione

$$\Phi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\vartheta) \Omega_m(\varphi) \quad (\text{IV.20})$$

ed abbiamo stabilito la seguente gerarchia

$$\begin{aligned} l &\leq n-1, \\ -l &\leq m \leq l \end{aligned} \quad (\text{IV.21})$$

Per cui uno stato atomico sarà definito fissando prima il numero quantico radiale, successivamente quello orbitale ed infine quello magnetico. La parte angolare della funzione d'onda è specificata dalle funzioni

$$Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\vartheta) \Omega_m(\varphi) \quad (\text{IV.22})$$

che vengono dette armoniche sferiche e caratterizzano la distribuzione Zenitale ed azimutale della funzione.

La normalizzazione della funzione d'onda sarà ottenuta come **(Es)**

$$N^2 \int_0^\infty dr r^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\pi}^\pi d\vartheta |\Phi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)|^2 = 1 \quad (\text{IV.23})$$

Lo stato fondamentale, definito dai numeri quantici $n=1, l=0, m=0$, viene detto, sulla base di una consolidata terminologia spettroscopica, onda S . La relativa funzione d'onda è indipendente dalle coordinate angolari e ha una struttura piuttosto semplice

$$\Phi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (\text{IV.24})$$

La distribuzione radiale ($\propto 4\pi r^2 |\Phi_{1,0,0}(r, \vartheta, \varphi)|^2$) viene mostrata in Fig. IV.4 ed evidenzia un picco in corrispondenza di $r=a_0$, mentre il valor medio del raggio è dato da $\langle r \rangle = \frac{3}{2}a_0$ (si vedano i commenti alla fine del Capitolo). Poiché, come già notato la (IV.24) non dipende dalle variabili angolari, la relativa distribuzione è uniforme.

L'autofunzione successiva è data da $n=2, l=0$ (onda $2S$) ed è analiticamente esprimibile come segue

$$\Phi_{2,0,0}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (\text{IV.25})$$

Per quanto riguarda il caso $n=2, l=1$ detta onda P , avremo tre stati possibili in corrispondenza dei tre numeri quantici magnetici, le funzioni

$$\begin{pmatrix} \Phi_{2,1,+1}(r, \vartheta, \varphi) \\ \Phi_{2,1,0}(r, \vartheta, \varphi) \\ \Phi_{2,1,-1}(r, \vartheta, \varphi) \end{pmatrix} = \frac{r}{4a_0} \frac{e^{-\frac{r}{2a_0}}}{\sqrt{2\pi a_0^3}} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} e^{+i\varphi} \sin(\vartheta) \\ \cos(\vartheta) \\ \frac{1}{2} e^{-i\varphi} \sin(\vartheta) \end{pmatrix} \quad (\text{IV.26})$$

Le relative distribuzioni angolari e spaziali sono mostrate in Fig. IV.4

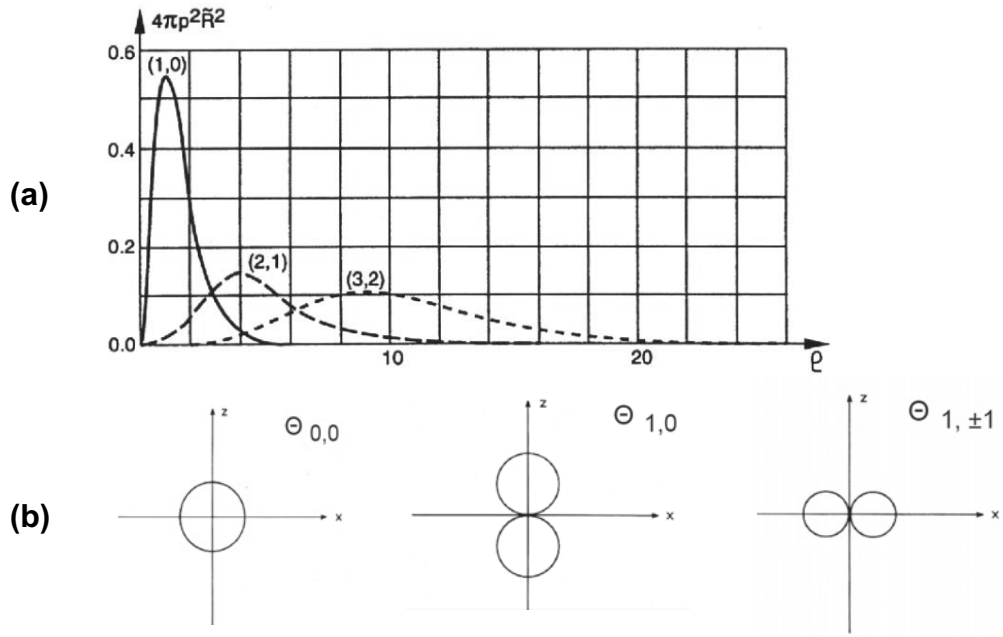


Fig. IV.4 -Distribuzioni spaziale (a) ed angolari (b) delle prime 4 funzioni di distribuzioni atomiche.

Dopo le onde P , quelle con $l=2$ vengono dette onde D , quelle con $l=3$ sono le onde F e successivamente si procede con la normale caratterizzazione alfabetica ($G, H, \dots$)⁴³, i vari livelli possono essere caratterizzati utilizzando la seguente notazione spettroscopica, che coinvolge il numero quantico principale, l'onda ($S, P, \dots$) e il numero quantico magnetico. Pertanto con $3P_{-1}$ indicheremo il livello con $n=3, l=1, m=-1$.

Nel seguito del capitolo parleremo di transizioni tra livelli atomici (o molecolari). Con tale termine indicheremo processi, come ad esempio l'emissione o l'assorbimento di radiazione da parte di un atomo, che causano il passaggio da un certo livello energetico ad un altro; questi sono indotti da meccanismi che perturbano lo stato stazionario (ad esempio una transizione ad un livello superiore può essere ottenuta eccitando un atomo con un campo elettromagnetico esterno), in termini matematici tali effetti possono essere descritti tramite termini di accoppiamento che perturbano l'Hamiltoniana stazionaria, che definisce gli autovalori e le autofunzioni di un determinato sistema quantistico stazionario⁴⁴.

⁴³ Le onde sono caratterizzate da una vecchia dizione spettroscopica $S=Sharp$, $P=Principale$, $D=Diffusa$, $F=Fondamentale$

⁴⁴ Si pensi ai modi normali di una guida che sono definiti dalla sua geometria, l'eccitazione di tali modi dipende da meccanismi di interazione della guida con elementi esterni.

La formulazione di Bohr non chiariva in quale modo potessero avvenire tali transizioni, né aveva modo di specificare quali fossero più o meno probabili. La struttura matematica che abbiamo sviluppato permette di definire tali effetti e di determinare quali siano le transizioni permesse e quali no. In particolare si parla di **regole di selezione**, ovvero di un insieme di relazioni che determinano quali stati quantistici possono essere “accoppiati” in un determinato processo (si veda il prossimo capitolo per una discussione più accurata). Tali regole sono essenzialmente legate alla variazioni ammesse dei numeri quantici, nel seguito ci occuperemo di processi associati a regole di selezione che, per quanto riguarda il numero quantico di momento angolare, sono del tipo $\Delta l = \pm 1$, ovvero processi per i quali sono permesse transizioni in cui il momento angolare differisce di un unità. Questo non significa che ci occuperemo di processi che non conservano il momento angolare, ma che la perturbazione aggiuntiva opera in maniera da sottrarre o aggiungere una unità di momento angolare.

Nel seguito di questo capitolo mostreremo l'esistenza di vari livelli compatibili con l'Hamiltoniano imperturbato e discuteremo possibili transizioni tra questi senza specificare i meccanismi di accoppiamento, che saranno discussi nelle loro linee concettuali nel capitolo V.

Abbiamo fino ad ora appreso i primi rudimenti, molto però rimane da discutere in merito al significato fisico delle funzioni d'onda di ordine superiore e sul ruolo dei vari numeri quantici, le questioni di dettaglio (e non solo) sono analizzate nei commenti, il prossimo paragrafo è dedicato alla formulazione del momento angolare e a come gli effetti indotti dal campo magnetico possano fornire ulteriori elementi per la decifrazione della struttura atomica.

IV.4. Momento Angolare ed Effetto Zeeman

Nei paragrafi precedenti abbiamo introdotto i numeri quantici l , detto numero quantico orbitale *ed* m , definito come numero quantico magnetico. Entrambi specificano la struttura angolare della funzione d'onda, tramite le armoniche sferiche.

Un punto che però non abbiamo chiarito è cosa ci permetta di distinguere tra le varie funzioni d'onda. Abbiamo infatti visto che, dal punto di vista energetico, i livelli di energia dipendono solo dal numero quantico principale n , per cui la struttura angolare, in assenza di un qualche elemento esterno, non risulta in alcun modo evidente. Si dice pertanto che stati, corrispondenti a numeri quantici angolari diversi, sono degeneri in energia, abbiamo infatti che

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s... \quad (\text{IV.27})$$

L'elemento esterno in grado di rimuovere la degenerazione può essere ad esempio un campo magnetico che si “accoppi” con il momento magnetico del sistema atomico, producendo una variazione di energia che dipenda dalla struttura angolare della funzione d'onda.

L'esperimento che mise in luce l'effetto fu eseguito dal fisico olandese Pieter Zeeman alla fine del XIX secolo e venne, parzialmente, spiegato da Lorentz sulla base di argomenti che non coinvolgevano la meccanica quantistica.

E' infatti noto, dalla fisica classica, che ad una carica in moto circolare è associabile un momento magnetico $\vec{\mu}$ proporzionale al momento angolare, l'interazione con un campo magnetico esterno $\vec{B}$ è realizzata tramite il termine di accoppiamento $\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, che induce, a sua volta, una precessione del vettore $\vec{\mu}$ intorno al campo magnetico. Se consideriamo l'atomo come un sistema costituito da una carica orbitante intorno ad un nucleo, è evidente che ad esso può essere associato un momento magnetico e da questo può essere derivato un termine di interazione con un campo magnetico esterno.

Cerchiamo di capire quali siano gli ordini di grandezza coinvolti in meccanismi di interazione di questo tipo. Ricordiamo pertanto che la corrente associata ad un elettrone orbitante intorno ad un nucleo è

$$I = \frac{e}{T} \quad (\text{IV.28})$$

dove T è il periodo di rivoluzione dell'elettrone intorno al nucleo. Manipolando un poco l'espressione precedente otteniamo

$$I = \frac{ev}{2\pi r} = \frac{e(mvr)}{2m\pi r^2} \quad (\text{IV.29})$$

Ricordando che $L = mvr$ e che $\mu = IA$ dove $A = \pi r^2$ è l'area della spira associata otteniamo

$$\mu = \frac{e}{2m} L \quad (\text{IV.30})$$

poiché sappiamo che $L \cong \hbar$, possiamo aspettarci che per campi magnetici con intensità dell'ordine del Tesla⁴⁵, lo spostamento di energia indotto sia

$$\Delta E = \frac{e}{2m} \hbar B \cong 5.788 \cdot 10^{-5} eV \quad (\text{IV.31})$$

ulteriori dettagli sono riportati nel prosieguo del paragrafo.

Prima di procedere in una analisi quantitativa dell'interazione atomo-campo magnetico esterno dovremo analizzare le proprietà del momento angolare da un punto di vista quantistico (non discuteremo nel seguito il punto di vista classico, se non tramite un fugace accenno nei commenti alla fine del Capitolo).

La definizione del momento angolare in termini vettoriali è, come noto, fornita dalla relazione

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (\text{IV.32})$$

In base a quanto discusso in precedenza, passeremo alla controparte quantistica scrivendo

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = -i\hat{\vec{r}} \times \vec{\nabla} \quad (\text{IV.33})$$

le cui componenti sono, in termini espliciti, date da

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= \hat{y} \hat{p}_z - \hat{z} \hat{p}_y, \\ \hat{L}_y &= \hat{z} \hat{p}_x - \hat{x} \hat{p}_z, \\ \hat{L}_z &= \hat{x} \hat{p}_y - \hat{y} \hat{p}_x. \end{aligned} \quad (\text{IV.34})$$

⁴⁵ Si ricorda che nel sistema l'unità di misura del campo magnetico nel sistema MKSA è il tesla (T) equivalente a 10^4 gauss

Che soddisfano le seguenti relazioni di commutazione⁴⁶ (**Es**)

$$\begin{aligned} [\hat{L}_j, \hat{L}_k] &= i \varepsilon_{\eta,j,k} \hat{L}_l, \\ (\eta, j, k) &= (x, y, z) \\ \varepsilon_{\eta,j,k} &= -1, 0, 1 \end{aligned} \quad (\text{IV.35})$$

In cui il coefficiente ε può assumere valore $\varepsilon_{\eta,j,k} = -1, 0, 1$ in corrispondenza rispettivamente di una permutazione dispari degli indici, indici ripetuti e permutazione pari degli indici.

In coordinate sferiche le componenti del momento angolare si scrivono come (**Es**)

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= i \hbar \left(\sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_y &= i \hbar \left(-\cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot(\vartheta) \sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_z &= -i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \quad (\text{IV.36})$$

Il modulo quadro del vettore è

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin(\vartheta)} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \left[\frac{1}{\sin(\vartheta)^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.37})$$

E i suoi autovalori sono dati da

$$\hat{L}^2 \Phi_{n,m,l}(r, \vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) \quad (\text{IV.38})$$

che è proprio il termine che appare come contributo al potenziale centrifugo nell'operatore Hamiltoniano.

Nella Fig. IV.5 riportiamo il modello vettoriale di momento angolare insieme ai valori possibili della componente z.

⁴⁶ Assumendo la terna di indici (x, y, z) come fondamentale, diremo permutazione dispari quella ottenuta dalla fondamentale tramite un numero dispari di sostituzioni (y, x, z) è una permutazione dispari, ottenuta scambiando x con y una sola volta) viceversa quella pari quella ottenuta tramite un numero pari di sostituzioni (y, z, x) è una permutazione pari, ottenuta scambiando y con x e x con z). Indici ripetuti significa che almeno due degli indici sono uguali ((x, x, z) etc.)

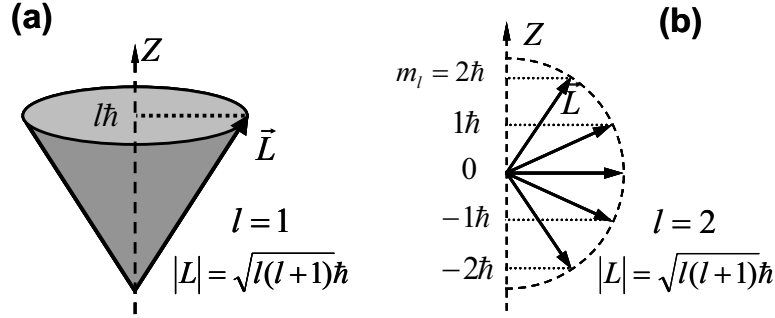


Fig. IV.5 - Rappresentazione vettoriale del momento angolare quantistico L , nel caso in cui (a) $l=1$ e (b) $l=2$, dove l è il numero quantico orbitale.

Come abbiamo già ricordato se l'atomo viene fatto interagire con un campo magnetico l'effetto di interazione viene indotto dall'accoppiamento del campo con il momento magnetico orbitale dell'elettrone e, dal punto di vista matematico, l'interazione può essere descritta dalla inclusione nell'operatore Hamiltoniano del termine

$$\begin{aligned}\hat{H}_I &= -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B}, \\ \hat{\vec{\mu}} &= -\frac{e}{mc} \hat{L}\end{aligned}\tag{IV.39}$$

Come è noto dalla fisica classica una Hamiltoniana del tipo precedente induce un moto di precessione del vettore momento angolare intorno al campo magnetico (si veda la Fig. IV.6 e i commenti alla fine del capitolo) che determina una direzione privilegiata per il sistema.

In questo caso particolare il momento magnetico è parallelo al vettore momento angolare, l'interazione con il campo induce la rimozione della degenerazione dei livelli. Il termine di interazione dell'Hamiltoniana è infatti dato dal prodotto scalare del campo magnetico e del vettore momento magnetico, la presenza del campo determina una direzione privilegiata che individua la direzione della componente z del momento angolare. La media dell'operatore (IV.39) può essere facilmente calcolata come segue

$$\begin{aligned}\langle \hat{H}_I \rangle &= -\frac{e}{m_e c} \langle L_z B \rangle = m \mu_B B, \\ \mu_B &= \frac{e \hbar}{m_e c} \cong 5.788 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}\end{aligned}\tag{IV.40}$$

dove μ_B è definito Magnetone di Bohr; m è il numero quantico magnetico prima introdotto e la precedente equazione giustifica l'origine del nome.

Il significato fisico delle precedenti relazioni si può spiegare come segue:

Quando si “accende” l'interazione tra campo ed atomo la degenerazione dei livelli atomici associati ai numeri quantici l, m viene rimossa, il che significa che a valori con m diversi corrisponderanno livelli di energia diversi, avremo pertanto

$$\begin{aligned}E_{n,l,m} &= E_n + m \mu_B B, \\ -l &\leq m \leq l\end{aligned}\tag{IV.41}$$

L'esistenza di ulteriori livelli energetici è rivelata dalla presenza di due nuove righe spettrali (un esempio viene riportato in Fig. IV.6.) separate $5.788 \cdot 10^{-5} eV$ da quella centrale⁴⁷. Le transizioni non sono tutte ammesse e infatti quelle possibili devono rispettare le regole di selezione

$$\begin{aligned} \Delta l &= 1, \\ \Delta m &= 0, \\ \Delta m &= \pm 1 \end{aligned} \quad (IV.42)$$

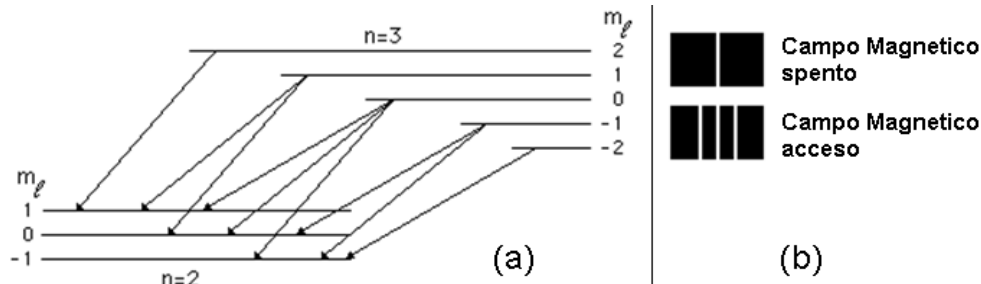


Fig. IV.6 – (a) Effetto Zeeman e transizioni tra livelli atomici $n=3$ e $n=2$ di un atomo in assenza ed in presenza di un campo magnetico di intensità pari a 1 Tesla. Le frecce evidenziano le possibili transizioni consentite dalle regole di selezione $\Delta l = 1, \Delta m = 0, \pm 1$.

(b) in presenza di un campo magnetico esterno si osservano nuove righe spettrali separate da circa $5.788 \cdot 10^{-5} eV$ da quella centrale.

Come vedremo nel seguito, le regole di selezione sono associate a precise condizioni derivanti dalle proprietà delle funzioni d'onda dei livelli coinvolti nelle transizioni. Inoltre la transizioni che coinvolgono la regola di selezione $\Delta m = 0$ vengono dette transizioni π , mentre le altre sono transizioni σ (Fig. IV.7).

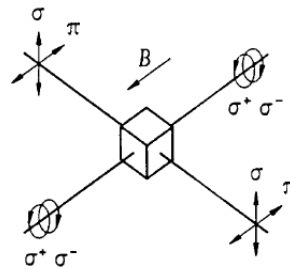


Fig. IV.7 - Polarizzazione della radiazione emessa con diverse regole di selezione, transizioni π ($\Delta m = 0$) e transizioni σ (per tutte le altre condizioni). La nomenclatura deriva dal fatto che se le righe spettrali vengono analizzate con un polarizzatore parallelo al campo magnetico, sopravvive solo la riga π , viceversa, se l'analizzatore è perpendicolare alla direzione del campo, si osservano solo quelle σ .

Insieme a questo effetto la fenomenologia della spettroscopia si arricchì di un altro, detto effetto Zeeman anomalo, che rivelò l'esistenza di un ulteriore grado di libertà oggi noto come spin dell'elettrone.

⁴⁷ Si noti che la differenza il legame tra differenza in energia si traduce in quello in lunghezza d'onda tramite la relazione $\Delta\lambda = \frac{\Delta E}{E} \lambda$, se si considera radiazione con una lunghezza d'onda di 500 nm una differenza di energia dell'ordine di 10^{-5} induce uno spostamento in lunghezza d'onda di $5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$

IV.5. Interazione Spin-Orbita

Ulteriori esperimenti di spettroscopia atomica, avevano messo in evidenza la presenza di nuove righe spettrali, la cui interpretazione ha richiesto l'introduzione di un nuovo numero quantico. Un caso eclatante è costituito dal cosiddetto doppietto del sodio per quanto concerne transizioni $3P \rightarrow 3S$, che avrebbero dovuto dar luogo ad una sola riga, in realtà dagli esperimenti risultavano due righe, con una separazione di circa $0.6nm$, corrispondenti a $2.1 \cdot 10^{-3} eV$

Questi risultati sperimentali non potevano essere inquadrati in alcun modo negli schemi che abbiamo discusso fino ad ora e richiedono l'introduzione di un nuovo numero quantico angolare legato all'elettrone stesso e non alla struttura atomica.

Tale ulteriore grado di libertà è lo *spin* dell'elettrone, quantità non facilmente visualizzabile perché priva di un corrispettivo classico, si tratta infatti di un effetto puramente quantistico (e relativistico) associato alla natura stessa dell'elettrone. In termini estremamente grossolani può essere visualizzato come una sorta di momento angolare intrinseco (l'elettrone supposto sferico ruoterebbe intorno al proprio asse⁴⁸) con un valore pari ad $\frac{\hbar}{2}$. Indicando con $\hat{S}$ il corrispondente operatore vettoriale, possiamo concludere che le componenti del vettore di spin nella direzione z sono

$$S_z = \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \hbar \quad (IV.43)$$

Il momento angolare totale è dato dalla somma vettoriale

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (IV.44)$$

nel caso quantistico le regole di composizione del momento angolare sono leggermente più complicate che nel caso classico, vedi Fig. IV.8.

Nel caso in cui $l = 1, s = \frac{1}{2}$ si ha

$$J = \begin{matrix} 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \\ 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \end{matrix} \quad (IV.45)$$

Il livello P è dunque caratterizzato da due sottolivelli indicati con $P_{\frac{3}{2}}, P_{\frac{1}{2}}$, in assenza di una interazione specifica tali livelli sono degeneri. La degenerazione è rimossa da quella che viene detta interazione **SPIN-ORBITA**.

⁴⁸ Tale rappresentazione va presa con le dovute cautele perché i concetti associati allo spin sono puramente quantistici e non visualizzabili con un corrispondente classico, l'idea dell'elettrone come una sfera che ruota intorno al proprio asse porta a conclusioni non fisiche come quelle che la velocità periferica dell'elettrone è superiore a quella della luce.

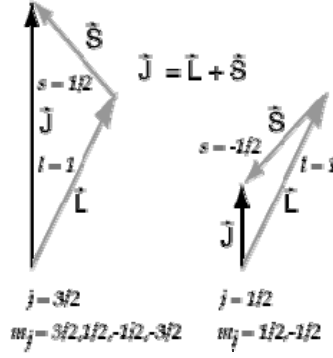


Fig. IV.8 - Modello vettoriale per la composizione del momento angolare totale dell'atomo. Vengono descritte le regole di composizione nel caso in cui $l = 1, s = \frac{1}{2}$.

Poiché l'elettrone ha un momento angolare intrinseco sarà anche dotato di un momento magnetico intrinseco specificato da

$$\mu_s = \frac{1}{2} g_s \mu_B \quad (\text{IV.46})$$

Si noti che nella relazione precedente abbiamo introdotto il fattore “estraneo” g_s , detto fattore giromagnetico, che nel caso dell'elettrone vale circa 2, che assumeremo essere un fattore fenomenologico inserito ad hoc per rendere conto delle osservazioni sperimentali⁴⁹.

La presenza di un momento magnetico intrinseco determina un accoppiamento con il campo magnetico generato dal moto dell'elettrone intorno al nucleo. Il calcolo del termine di accoppiamento può essere eseguito piuttosto facilmente. Considereremo per semplicità un atomo alcalino in cui un solo elettrone esterno orbita intorno al nucleo. Il campo magnetico, dovuto alla corrente associata alla carica in moto, può essere calcolato tramite la legge di Biot- Savart e si ottiene

$$\vec{B}_o = -\frac{1}{c^2} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \vec{v} \times \frac{\vec{r}}{r^3} = \frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E}_C, \quad (\text{IV.47})$$

$$\vec{E}_C = -\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3}$$

Dove $\vec{E}_C$ è il campo elettrico associato all'interazione Coulombiana. Il termine di accoppiamento con il momento magnetico intrinseco dell'elettrone sarà dunque

$$\begin{aligned} \hat{H}_{s-o} &= -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_0 = g_s \frac{e}{2m} \frac{1}{2} \vec{S} \cdot \left(\frac{\vec{v}}{c^2} \times \vec{E} \right) \\ &= \frac{e}{2(mc)^2 r} \vec{S} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) \frac{dV}{dr} \end{aligned} \quad (\text{IV.48})$$

Poiché

⁴⁹ Una giustificazione teorica delle ragioni per cui è necessario inserire tale valore nella definizione del momento magnetico va al di là dello scopo di queste lezioni, essa è infatti basata sulla teoria dell'elettrone di Dirac che include sia effetti quantistici che relativistici.

$$\begin{aligned}\vec{E}_C &= -\frac{1}{e} \frac{dV}{dr} \frac{\vec{r}}{r}, \\ V &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}\end{aligned}\tag{IV.49}$$

Otteniamo che il termine di interazione è esprimibile tramite l'operatore

$$\begin{aligned}\hat{H}_{s-o} &= \frac{e}{2(mc)^2} g(r) \hat{\vec{S}} \cdot \hat{\vec{L}} \\ \hat{\vec{L}} &= (\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}}) \\ g(r) &= \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}\end{aligned}\tag{IV.50}$$

I valori medi dell'Hamiltoniano di spin-orbita possono essere calcolati utilizzando la funzione d'onda che contiene tutti i contributi (radiale e angolare), per cui.

$$\begin{aligned}\langle \hat{H}_{s-o} \rangle &= \frac{e}{2(mc)^2} a \langle \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \rangle, \\ a &\propto \int_0^\infty r^2 \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right) (R_{n,l})^2 dr\end{aligned}\tag{IV.51}$$

Il calcolo di $\langle \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \rangle$ può essere effettuato notando che

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}\tag{IV.52}$$

Da cui segue

$$\langle \hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \left[\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \right] \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\tag{IV.53}$$

Consideriamo ora l'accoppiamento $l=1, s=\frac{1}{2}$ si ha

$$\langle \hat{H}_{s-o} \rangle = \begin{cases} \hbar^2 a & J = \frac{3}{2}, \\ -\frac{\hbar^2 a}{2} & J = \frac{1}{2}, \end{cases} \quad m_J = \begin{cases} -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \\ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \end{cases}\tag{IV.54}$$

La separazione tra i livelli cresce al crescere del numero atomico, ad esempio nel caso del sodio ($Z=11$) si ha, come già detto una separazione di 0.6 nm per quanto riguarda il Cesio ($Z=55$) la separazione è di 42.2nm⁵⁰.

⁵⁰ Resta inteso che la separazione tra i livelli viene misurata dalla differenze tra le righe di emissione $3P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 3S_{\frac{1}{2}}, 3P_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3S_{\frac{1}{2}}$

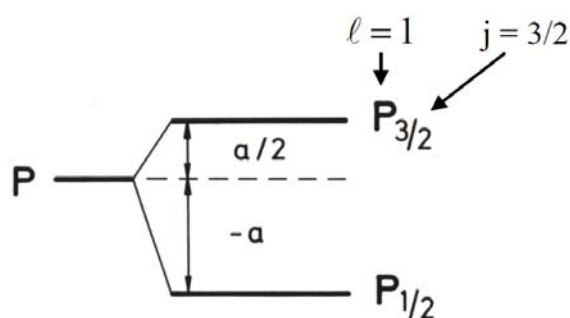


Fig. IV.9 - Separazione in energia tra i livelli $P_{\frac{3}{2}}$ e $P_{\frac{1}{2}}$ indotta dall'accoppiamento spin-orbita.

È dunque evidente che, a causa della presenza dell'accoppiamento spin-orbita, è essenziale la conoscenza del momento angolare totale per specificare la dinamica del sistema.

IV.6. Effetto Zeeman Anomalo e Spin dell'elettrone

In questo paragrafo parleremo dell'effetto Zeeman anomalo e introdurremo l'argomento con un aneddoto.

Si racconta che un giorno una persona incontrò Heisenberg che appariva oltremodo contrariato, come gravato da una grande preoccupazione. L'amico cercò di rincorarlo dicendo "Sorrìdi, Werner, la vita non può essere tanto amara" al che Heisenberg replicò "Può essere pure peggio, visto che esiste l'effetto Zeeman anomalo".

Le transizioni del doppietto del sodio, illustrate in Fig. IV.10, conseguenza dell'effetto spin orbita, non potevano essere inquadrati in alcun modo negli schemi convenzionali e richiesero l'introduzione dello spin.

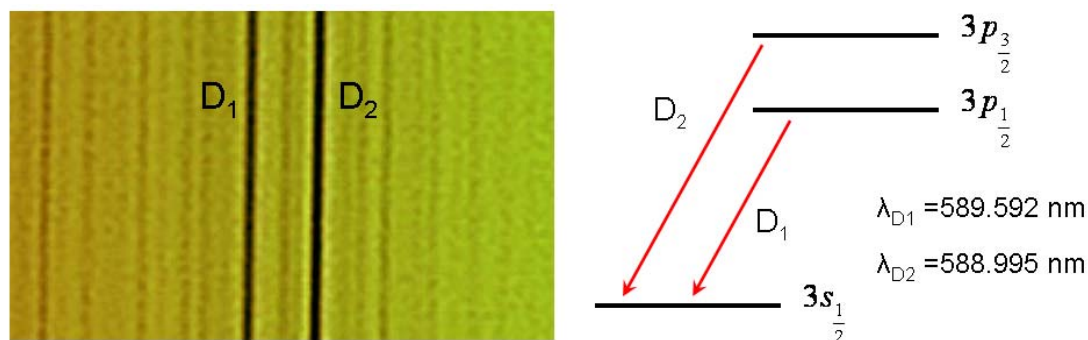


Fig. IV.10 – Doppietto del Sodio nello spettro solare. La presenza delle due righe viene spiegata tramite l'interazione spin-orbita.

La natura del momento magnetico anomalo associato allo spin ci costringe a definire il momento magnetico totale come

$$\vec{\mu}_J = -(\vec{L} + g\vec{S})\mu_B \quad (\text{IV.55})$$

e, poiché $\vec{L} + g\vec{S} \neq \vec{J}$, il vettore momento magnetico $\vec{\mu}_J$ orbitale **NON E'** parallelo al momento angolare totale.

La dinamica del sistema atomico indotta dall'Hamiltoniano di interazione può essere visualizzata come composta dalla precessione. Il calcolo del valore medio dell'Hamiltoniano di interazione è meno semplice del caso dell'effetto Zeeman normale e il termine di separazione energetica tra i livelli viene calcolato come segue

$$\Delta E = g_L \mu_B m_J B$$

$$g_L = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (\text{IV.56})$$

dove g_L viene detto fattore di Landè (Es)

Le transizioni sono regolate dalle stesse regole di selezione discusse in precedenza ovvero

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

$$\Delta m_J = 0, \pm 1 \quad (\text{IV.57})$$

Quelle che appaiono in Fig. IV.11 sono quelle che coinvolgono il doppietto del sodio, in presenza di un campo magnetico esterno. Ulteriori dettagli sulle proprietà dell'effetto Zeeman sono disponibili nei commenti alla fine del Capitolo, dove vengono trattati i casi degli effetti indotti da campi magnetici particolarmente intensi.

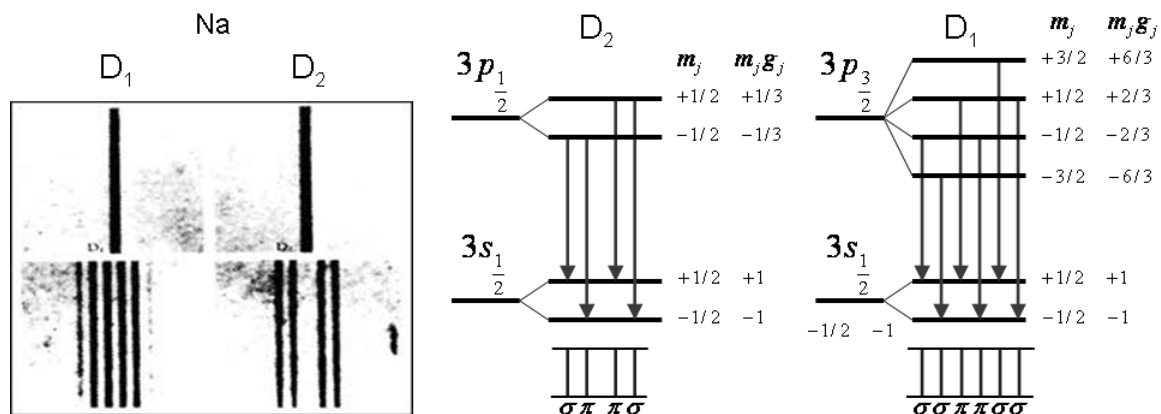


Fig. IV.11 - Transizioni Zeeman anomale per il doppietto del sodio. L'immagine a sinistra, tratta dal lavoro originale di Zeeman del 1897, mostra lo sdoppiamento del doppietto delle linee di assorbimento del sodio qualora la sorgente sia posta in un campo magnetico. Zeeman utilizzò come sorgente un tubo a scarica saturo di vapori di sodio. A destra vengono riportate le proprietà di polarizzazione della luce emessa nelle singole transizioni e i corrispondenti fattori di Landè.

La discussione dell'effetto Zeeman anomalo è stata centrata sul fatto che la dinamica del sistema atomico è dominata dal momento angolare totale e non da quello associato alle singole componenti $\vec{L}$ ed $\vec{S}$, il motivo sarà chiarito nei commenti finali.

IV.7. Cenni agli atomi con più elettroni

Anche se non detto esplicitamente, gli atomi, cui abbiamo fatto riferimento nella trattazione dell'effetto Zeeman, non sono sistemi con un solo elettrone. Ciò non ci ha impedito di utilizzare i numeri quantici che caratterizzano un sistema idrogenoide.

In questo paragrafo faremo un accenno ai sistemi atomici con molti elettroni e vedremo perché la classificazione in termini dei numeri quantici prima discussi rimanga valida anche nel caso di sistemi a molti elettroni.

Cominciamo con un sistema molto semplice; come avremo modo di discutere nel prossimo paragrafo, dedicato al sistema periodico degli elementi, i metalli alcalini (come ad esempio il Litio ed il Sodio) sono quelli che hanno una maggiore affinità strutturale con l'atomo di idrogeno o con quelli idrogenoidi. Nel caso del Litio il sistema può essere visualizzato come un sistema in cui l'elettrone del livello $n=2$ ($l=0, m=0$) ruota intorno ad un nucleo con $Z=3$ circondato da una nuvola di carica negativa costituita da 2 elettroni appartenenti al livello inferiore ($n=1$), nel caso del sodio si ha una situazione analoga in cui l'elettrone ruota con numero quantico $n=3$ ruota intorno a $Z=11$ con uno schermo di 10 elettroni (Fig. IV.12))

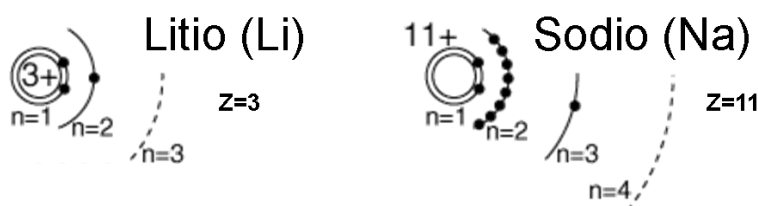


Fig. IV.12 - Modello atomico del Litio e del Sodio. Come per tutti i metalli alcalini, il livello energetico più esterno è popolato da un solo elettrone. In prima approssimazione possiamo trattare sistemi di questo tipo come l'atomo di idrogeno, data la maggiore affinità strutturale con quest'ultimo.

Saremmo ora tentati di trattare il problema dei livelli energetici degli atomi alcalini come nel caso dell'atomo di idrogeno, infatti, come abbiamo visto l'elettrone del livello $n=2$ del litio o $n=3$ del Sodio "vede" una carica totale minore di quella del nucleo (in termini grossolani dovrebbe essere pari alla carica del nucleo meno quella degli elettroni di schermo ovvero $+1$ per tutti i metalli alcalini (Fig. IV.13)) e ci si aspetterebbe di trovare gli stessi livelli energetici dell'idrogeno. Con la differenza che il livello di energia minore coincide con $n=2$ per il Litio e $n=3$ per il Sodio.

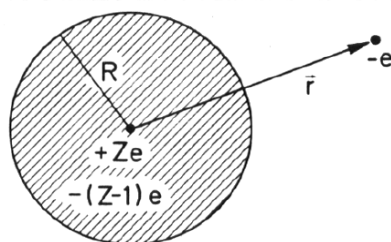


Fig. IV.13 - Effetto di schermo del potenziale Coulombiano negli atomi alcalini. L'elettrone nello strato più esterno vede una carica pari a $+1$ ovvero alla carica del nucleo meno quella degli elettroni di schermo.

In realtà i livelli energetici possono essere espressi come

$$E_{n,l} = \frac{1}{\epsilon_{eff}^2} E_n, \quad (IV.58)$$

$$\epsilon_{eff} = \left(1 - \frac{\delta(n,l)}{n^2} \right)$$

dove $\delta(n, l)$ rappresenta la dipendenza dal numero quantico orbitale, che tende ad essere meno significativa al crescere di n . Possiamo dire che la presenza degli elettroni di schermo tende a rimuovere la degenerazione di cui abbiamo parlato nel paragrafo precedente.

La struttura del potenziale Coulombiano efficace viene mostrata in Fig. IV.14a, ed è evidente che, a piccole distanze, l'elettrone esterno "vede" tutta la carica nucleare. La spiegazione di tale comportamento è puramente quantistica, gli elettroni del livello 1s sono influenzati da "tutta" la carica nucleare, la relativa funzione d'onda si sovrappone con quella dei livelli 2p, 2s modificandoli (si veda la Fig. IV.14b).

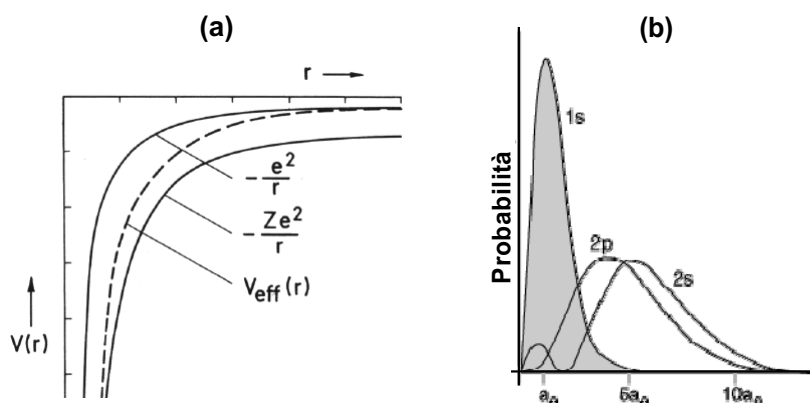


Fig. IV.14 - (a) Potenziale efficace V in metalli alcalini al variare della distanza r , dove Z è il numero di protoni nel nucleo. A piccole distanze l'elettrone esterno sente l'influenza di tutta la carica nucleare. Il potenziale si avvicina a quello generato da una carica $+1$ per distanze maggiori dal nucleo. In (b) viene mostrata la sovrapposizione, nel Litio, delle probabilità (il modulo quadro delle funzioni d'onda) del livello 1s con quella degli orbitali più esterni 2s e 2p.

In linea di principio il metodo per trattare un atomo con molti elettroni non è difficile: si deve scrivere la relativa equazione d'onda e poi risolverla.

In questo caso l'operatore Hamiltoniano del problema conterrà l'energia cinetica dei vari elettroni, le interazioni coulombiane degli stessi con il nucleo e infine quella mutua tra gli elettroni, in sostanza un problema a molti corpi quantistico. Da un punto di vista matematico il problema non è risolubile per via analitica e la difficoltà sta proprio nel fatto che i singoli elettroni si respingono vicendevolmente con una forza inversamente proporzionale al quadrato del raggio, per cui la storia del singolo elettrone dipende da quella di tutti gli altri. La reale complessità del problema sta proprio nel fatto che non è possibile separare le orbite degli elettroni.

Metodi di natura approssimata sono, pertanto, una strada obbligata. Possiamo provare a chiarire come tali metodi possano essere resi operativi tornando all'esempio degli atomi alcalini, in cui abbiamo considerato una sorta di campo medio dovuto alla presenza degli elettroni nei livelli più bassi.

L'idea che viene suggerita è quella di sostituire l'interazione a molti corpi tra gli elettroni tramite un potenziale effettivo esperito da un elettrone i nella posizione r_i . Si assume che gli altri elettroni siano descritti tramite una funzione d'onda che indicheremo con $\psi_j(r_j)$. Per fissare le idee consideriamo di trattare il caso del Litio, per cui i si riferisce all'elettrone con $n=2$ e gli elettroni j a due del livello $n=1$.

L'elettrone esterno si muoverà nel potenziale determinato dalla carica del nucleo e da quello medio che generato dagli elettroni con una densità di carica $-e|\psi_j(r_j)|^2$ che scriveremo come

$$V_H(r_i) = \sum_{j \neq i} \int dV \frac{e^2}{|r_i - r_j|} |\psi_j(r_j)|^2 \quad (\text{IV.59})$$

In conclusione l'equazione di Schroedinger per l'elettrone j sarà data dalla solita relazione in cui il termine del potenziale viene sostituito da

$$V = -k \frac{Ze^2}{r} + V_H(r) \quad (\text{IV.60})$$

La procedura va ripetuta per ogni elettrone e le funzioni d'onda vanno determinate in maniera auto consistente, per approssimazioni successive. Il metodo qui sommariamente descritto è detto di Hartree-Fock. La Flow-Chart della procedura di autoconsistenza viene mostrata in Fig. IV.15, ritenendo sufficienti questi cenni non entreremo in ulteriori dettagli.

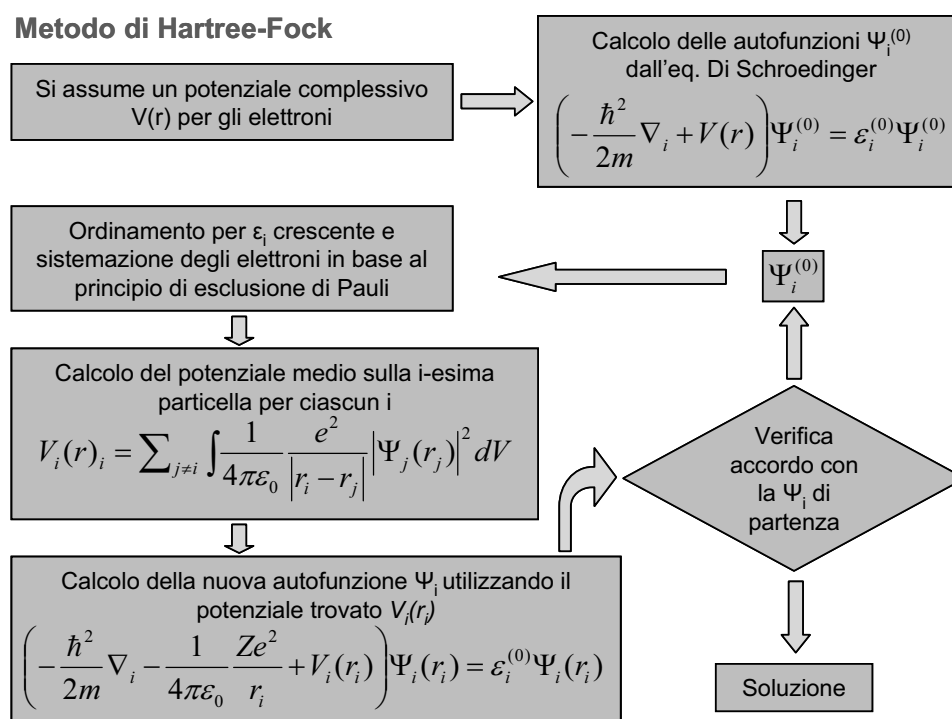


Fig. IV.15 – Diagramma di flusso per l'auto consistenza del metodo di approssimazione di Hartree-Fock. Tale metodo, elaborato in modo indipendente da Douglas Hartree e Vladimir Fock tra la fine del 1920 e i primi anni '30, viene utilizzato per determinare le funzioni d'onda di stato fondamentale di un sistema atomico.

IV.8. Lo Spin dell'elettrone e il Sistema Periodico Degli Elementi

Lo spin, introdotto concettualmente nel paragrafo IV.6, è stato utilizzato come una sorta di strumento empirico, utile per far quadrare la fenomenologia delle transizioni associate all'effetto Zeeman anormale. Si tratta però di qualcosa di molto più profondo. La possibile esistenza del numero quantico di spin venne suggerita da Goudsmit e Uhlenbeck nel 1926 e, oltre a spiegare il

moltiplicarsi delle righe spettrali, rendeva intellegibile il principio di esclusione di Pauli, formulato l'anno prima⁵¹.

Tale principio (insieme a quello di minima energia) fornì la chiave interpretativa delle regole per la decifrazione del “codice” alla base del sistema periodico degli elementi, che possiamo adesso ricostruire piuttosto facilmente.

Abbiamo imparato che tutti i livelli atomici, indipendentemente dal numero di elettroni, sono caratterizzati dai numeri quantici n, l, m . La simmetria sferica del problema è infatti garantita dalla struttura del potenziale medio, che viene ridotta ad un potenziale centrale.

Abbiamo anche visto che l'introduzione dello spin equivale ad un ulteriore numero quantico caratterizzato da $m_s = \pm \frac{1}{2}$, diremo pertanto che la presenza dello spin raddoppia la molteplicità

degli stati quantistici associata ai livelli atomici, che saranno indicati tramite un numero intero (che rappresenta il numero quantico principale) e una lettera minuscola per caratterizzarne il momento angolare (s per $l=0$, p per $l=1$, d per $l=2$, f per $l=3 \dots$).

Gli atomi sono composti da molti elettroni e le configurazioni atomiche, cui faremo riferimento, sono quelle stabili e neutre, ovvero quelle con un numero di elettroni pari alla carica del nucleo. Pertanto, dato un atomo con numero atomico Z , dovremo accomodare un numero equivalente di elettroni intorno al nucleo utilizzando le seguenti regole⁵²

- a) Riempire tutti gli stati permessi, partendo da quello di energia inferiore, facendo corrispondere un elettrone ad ogni numero quantico
- b) Tenere conto che lo stesso stato quantico non può essere occupato da più di un solo elettrone, assunzione nota come *principio di esclusione di Pauli*.

Nell'applicare la regola a) dovremo utilizzare la gerarchia dei numeri quantici ($l \leq n-1, -m < l < m$), tenendo conto che nei sistemi a più elettroni la degenerazione dei livelli con $n > 1$ è rimossa e che l'ordine per le energie è il seguente

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d \cong 4s \quad (\text{IV.61})$$

Essendo la molteplicità dei livelli con $l \neq 0$ è pari al numero delle relative componenti m e che lo spin la raddoppia, avremo che il numero massimo di elettroni in un determinato livello è $2 \times (2l + 1)$. Tenuto inoltre conto che $l \leq n-1$ otteniamo che il numero totale di elettroni contenuto in una configurazione atomica con $l_{MAX} = n-1$ è

$$N_e = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2. \quad (\text{IV.62})$$

In base a queste assunzioni riusciamo a costruire quanto riportato in Fig. IV.16, dove abbiamo riportato le configurazioni elettroniche dei primi 12 elementi.

⁵¹ Teniamo a sottolineare che la proposta dello spin fu inizialmente accolta con un feroce scetticismo e inizialmente liquidata come un non senso dallo stesso Pauli.

⁵² Tali regole sono anche dette di *aufbau* termine tedesco che sta per costruzione.

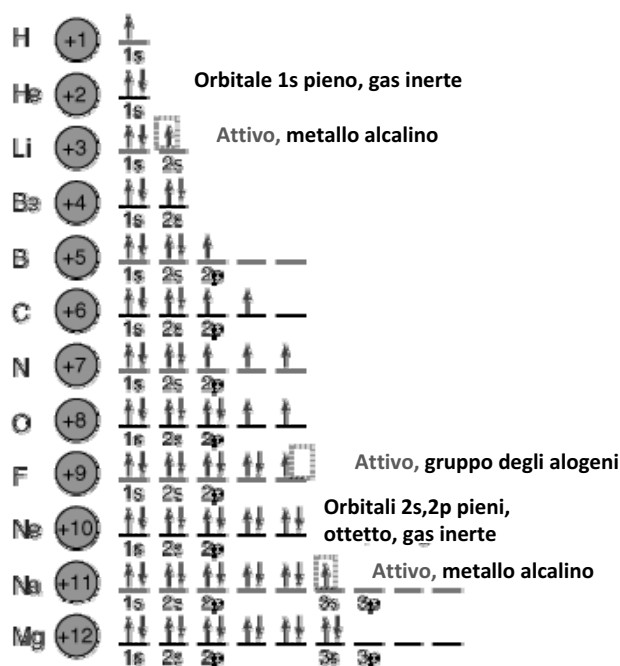


Fig. IV.16 - I primi dodici elementi costruiti tenendo conto dei principi di esclusione e di minima energia. Con il simbolo $\uparrow$ indicheremo un elettrone caratterizzato da $m_s = \frac{1}{2}$ e con $\downarrow$ un elettrone con $m_s = -\frac{1}{2}$. La dizione “attivo” riferita ai metalli alcalini, indica la presenza di un solo elettrone nel livello “esterno” (ovvero con energia più alta). Questi elementi tendono a cedere molto facilmente un elettrone per formare legami ionici, come illustrato in Fig. IV.17.

Il livello energetico più basso è quello con $n=1, l=0, s=\frac{1}{2}$ in tale livello possono accomodarsi al massimo due elettroni. Il caso di un solo elettrone corrisponde all'idrogeno, il caso di 2 all'Elio. Il livello $1s$ risulta ora completo e, non essendo più possibili altre combinazioni, dobbiamo passare al livello successivo $n=2, l=0$ che potrà contenere al massimo 2 elettroni, in aggiunta a quelli del livello $n=1$ (3 elettroni Litio, 4 elettroni Berillio). Una volta saturato anche questo livello possiamo passare a $n=2, l=1$ che è caratterizzato da 3 numeri quantici ($m=-1,0,1$) ognuno con molteplicità doppia per cui si potranno avere un massimo di 6 elettroni. Si noti che, poiché i livelli vengono riempiti tenendo conto del principio di minima energia, i livelli p vengono occupati, ponendo un elettrone per numero quantico m (dal boro all'azoto) e successivamente inserendo un elettrone con spin nella direzione opposta nel livello m precedentemente riempito da un solo elettrone (si noti che le coppie $\uparrow\downarrow$ hanno un contributo energetico maggiore a causa di un effetto repulsivo⁵³). I livelli sono riempiti fino a saturazione ossia fino al Neon, dopo di che si passa al livello successivo $n=3$ e la storia ricomincia.

Le varie configurazioni esterne (dette anche gusci o strati) vengono indicate con le lettere maiuscole dell'alfabeto a partire da K (per la configurazione dei diversi gusci, vedi Tab. IV.I). Per cui avremo

⁵³ Tale repulsione è dovuta ad effetti Coulombiani e deriva da considerazioni associate alla struttura delle funzioni d'onda, che non discuteremo in queste lezioni.

$$\begin{aligned}
 K &\rightarrow (1s)^2 \\
 L &\rightarrow (2s)^2 (2p)^2 \\
 M &\rightarrow (3s)^2 (3p)^6 (3d)^{10} \\
 N &\rightarrow (4s)^2 (4p)^6 (4d)^{10} (4f)^{14}
 \end{aligned}
 \tag{IV.63}$$

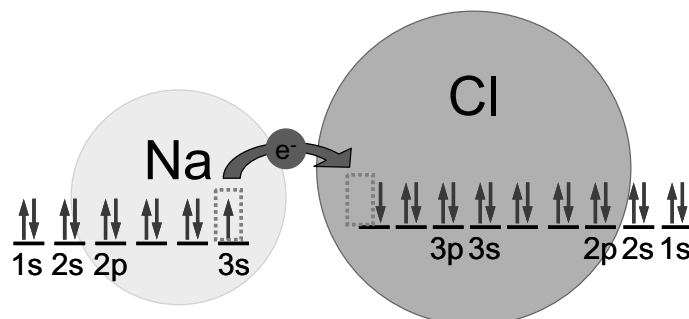


Fig. IV.17 - I metalli alcalini, come il sodio, tendono a cedere un elettrone. Gli elementi alogeni, come il Cloro, tendono a catturare un elettrone. Nel legame ionico covalente del cloruro di sodio l'elettrone del livello 3s del Sodio viene ceduto al livello 3p del Cloro in modo da sostituire in quest'ultimo lo stato $(3s)^2 (3p)^5$ con $(3s)^2 (3p)^6$. In tal modo entrambi gli elementi raggiungono la condizione di "ottetto" analoga a quella dei gas nobili.

n	l	m_l	m_s	Num. e^-	Configurazione	Shell
1	0	0	$\pm 1/2$	2	$(1s)^2$	K
2	0	0	$\pm 1/2$	2	$(2s)^2 (2p)^6$	L
	1	1	$\pm 1/2$	2		
	1	0	$\pm 1/2$	2		
	1	-1	$\pm 1/2$	2		
3	0	0	$\pm 1/2$	2	$(3s)^2 (3p)^6$ $(3d)^{10}$	M
	1	1	$\pm 1/2$	2		
	1	0	$\pm 1/2$	2		
	1	-1	$\pm 1/2$	2		
	2	2	$\pm 1/2$	2		
	2	1	$\pm 1/2$	2		
	2	0	$\pm 1/2$	2		
	2	-1	$\pm 1/2$	2		
	2	-2	$\pm 1/2$	2		

Tab. IV.I - Quadro sinottico per i livelli K, L, M in cui è specificato il numero di elettroni nelle varie configurazioni per ciascuno strato insieme alla loro nomenclatura.

Si noti che il numero totale di elettroni per ogni strato è dato da $2n^2$.

Diamo ora un'occhiata alla tavola del sistema periodico degli elementi, riportata in Fig. IV.18, che consta di 7 righe e 18 colonne.

Le colonne vengono identificate come gruppi, in numero totale di 8 il cui ultimo è composto dai gas nobili. Tra gli elementi del secondo e terzo gruppo, a partire dalla terza riga si inseriscono alcuni sottogruppi di 10 elementi detti di transizione. Gli elementi della sesta riga appartenenti alla colonna IIIb con numeri atomici dal 57 al 71 costituiscono il gruppo dei lantanidi, mentre quelli nella riga successiva dall'89 al 103 vengono detti Attinidi.

Inoltre esiste una distinzione tra metalli e le famiglie di metalloidi e non metalli. I primi hanno da 1 a tre elettroni nel livello esterno, mentre gli altri da 4 a 8. I primi cedono gli elettroni (come già visto nel caso degli atomi alcalini) i secondi li acquisiscono o li condividono con altri elementi. L'ultimo gruppo è costituito dai così detti elementi inerti (gas nobili), che avendo il livello esterno (ottetto) completo non hanno nessun elettrone da cedere o da acquisire, per cui non tendono a formare composti⁵⁴. Discuteremo ulteriormente gli aspetti relativi ai legami molecolari nel prossimo paragrafo.

I	II	Tavola Periodica degli Elementi										III	IV	V	VI	VII	0
H ¹		Elementi di Transizione															He ²
Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
Na ¹¹	Mg ¹²	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII B	VIII B	IB	II B		Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸																
Lantanidi		La ⁵⁷	Ce ⁵⁸	Pr ⁵⁹	Nd ⁶⁰	Pm ⁶¹	Sm ⁶²	Eu ⁶³	Gd ⁶⁴	Tb ⁶⁵	Dy ⁶⁶	Ho ⁶⁷	Er ⁶⁸	Tm ⁶⁹	Yb ⁷⁰	Lu ⁷¹	
Attinidi		Ac ⁸⁹	Th ⁹⁰	Pa ⁹¹	U ⁹²	Np ⁹³	Pu ⁹⁴	Am ⁹⁵	Cm ⁹⁶	Bk ⁹⁷	Cf ⁹⁸	Es ⁹⁹	Fm ¹⁰⁰	Md ¹⁰¹	No ¹⁰²	Lr ¹⁰³	

Metalli
 Metalloidi
 Non-metalli

Fig. IV.18 - Tavola del sistema periodico degli elementi.

Ritornando alla regola b), è opportuna una menzione particolare per i metalli di transizione, la cui struttura atomica è riportata in Fig. IV.19, in cui il livello 3d ha energia inferiore al 4s, i metalli rappresentativi di ogni gruppo sono 10, perché 10 è il numero di elettroni che possono essere sistemati nel livello d.

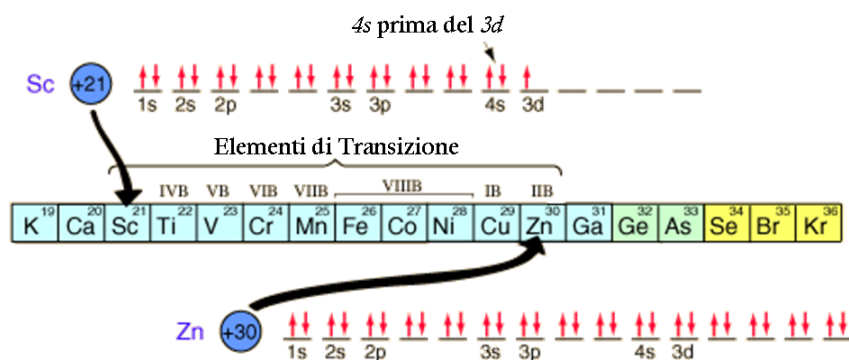


Fig. IV.19 – Struttura atomica degli elementi di transizione del IV periodo. Si nota come il livello 4s venga riempito prima del livello 3d poiché si trova ad energia inferiore. Lo Scandio (Sc) tende a cedere 3 elettroni esterni (2 sul 4s e uno sul 3d) per poter raggiungere l'ottetto. Lo Zinco (Zn) completa il livello 3d dopo il 4s, il Gallio (Ga) inizia a riempire i livelli 4p dopo il 3d.

Continuando nella riga 3 l'elemento successivo allo Zinco è il Gallio, il cui livello esterno è dato da $(4s)^2(3d)^{10}4p$ per cui si può procedere procedendo fino al Cripton aggiungendo altri 5 elettroni e chiudendo così l'ottetto.

⁵⁴ Nel caso del Radon (Rn) il guscio esterno è $(6s)^2(6p)^6$.

Quanto finora appreso è sufficiente per lo scopo delle presenti lezioni, qualche commento in più sarà presentato alla fine del Capitolo, nel prossimo paragrafo completeremo il quadro affrontando alcuni aspetti molto elementare della struttura molecolare.

IV.9. Cenni alla struttura molecolare

Discuteremo nel seguito alcuni aspetti di Fisica molecolare, utilizzando le nozioni di meccanica quantistica fino ad ora apprese e tenendo la discussione ad un livello qualitativo.

Nel paragrafo introduttivo abbiamo proposto una idea molto primitiva di stato molecolare ottenuto accostando due buche di potenziale, utilizzate per rappresentare i singoli atomi. Sebbene estremamente rozza l'idea che intendevamo comunicare è quella di due stati quantistici, che riescono a realizzare una sorta di sovrapposizione tra le funzioni d'onda dei relativi stati atomici.

Una idea meno vaga può essere fornita dalla formazione dell'idrogeno molecolare. I meccanismi di fondo sono contenuti nelle Fig. IV.20.

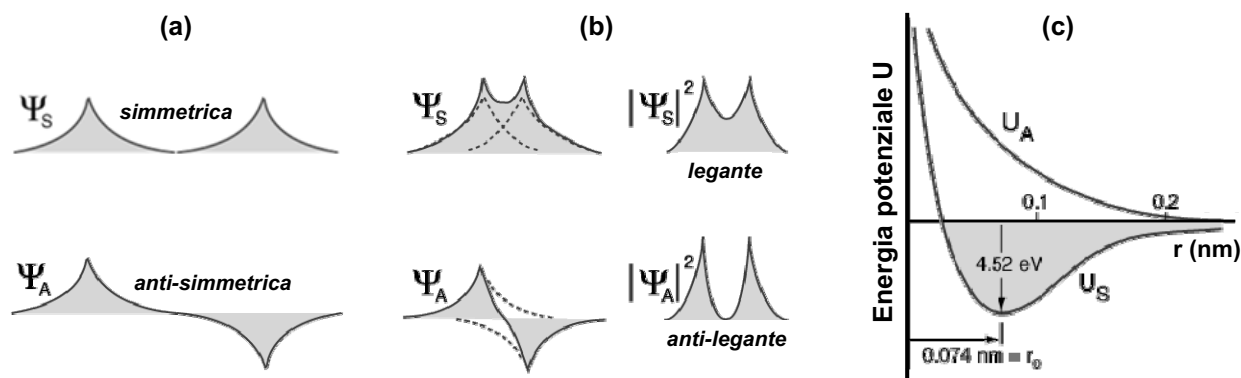


Fig. IV.20 - Composizione della funzione d'onda e del potenziale complessivo per la molecola di Idrogeno H_2 . a) funzioni d'onda della molecola data dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda di due atomi; b) effetti sul potenziale; c) potenziale risultante.

La funzione d'onda relativa alla struttura molecolare formata dalla sovrapposizione delle funzioni d'onda dei singoli atomi può essere (Fig. IV.20a)

- i) Simmetrica nello scambio degli elettroni dall'atomo 1 al 2, ovvero

$$\Psi_S \propto \psi_1(a)\psi_2(b) + \psi_1(b)\psi_2(a) \quad (\text{IV.64})$$

- ii) Antisimmetrica

$$\Psi_S \propto \psi_1(a)\psi_2(b) - \psi_1(b)\psi_2(a) \quad (\text{IV.65})$$

Quando le funzioni d'onda vengono avvicinate lo stato simmetrico dà luogo ad un potenziale attrattivo, quello antisimmetrico ad un potenziale repulsivo (Fig. IV.20)). Il potenziale simmetrico mostra (Fig. IV.20c) uno stato fortemente legato (con una energia di legame di 4.52 eV ad una distanza di 0.074 nm).

Una idea meno "ondulatoria" della formazione della molecola di idrogeno, è data in termini di influenza e sovrapposizione dei potenziali (Fig. IV.23).

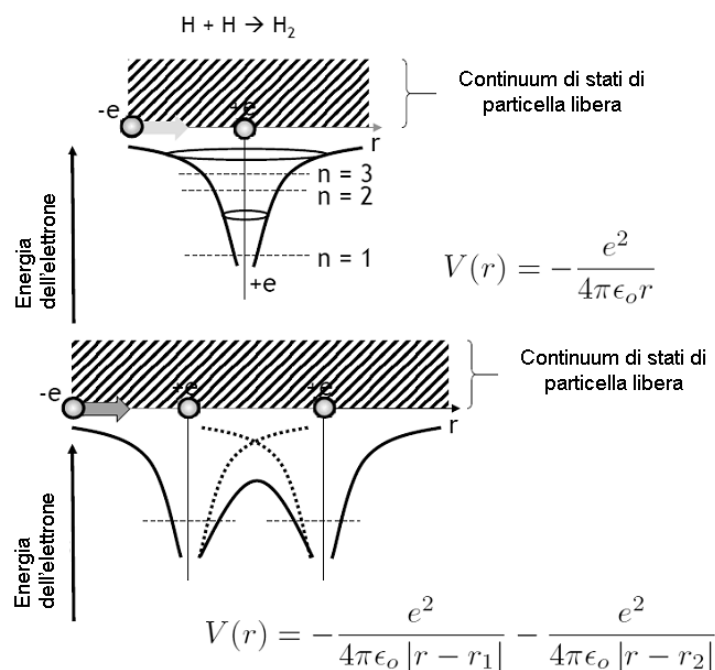


Fig. IV.21 - Formazione dell'idrogeno molecolare: Il punto di vista dei potenziali.

Nel caso della molecola di idrogeno il legame è di tipo covalente.

Un diverso tipo di legame già menzionato in precedenza (Fig. IV.17) riguardo la formazione del Cloruro di Sodio $NaCl$, è quello ionico che può essere realizzato tramite la cessione di un elettrone esterno da parte di uno degli atomi realizzando così una configurazione stabile di strato esterno. Tuttavia anche in questo caso l'elettrone non appartiene esclusivamente all'atomo che lo acquisisce. Un metodo visivo per provare ad orizzontarsi è quello di Lewis (Fig. IV.22).

I	II						
H •							
Li •	• Be •						
Na •	• Mg •						
K •	• Ca •						
Rb •	• Sr •						
Cs •	• Ba •						
		III	IV	V	VI	VII	0
							He ••
		• B •	• C •	• N •	• O •	• F •	• Ne ••
		• Al •	• Si •	• P •	• S •	• Cl •	• Ar ••
		• Ga •	• Ge •	• As •	• Se •	• Br •	• Kr ••
		• In •	• Sn •	• Sb •	• Te •	• I •	• Xe ••
		• Tl •	• Pb •	• Bi •	• Po •	• At •	• Rn ••

Metalli
 Metalloidi
 Non-metalli

Fig. IV.22 - Schema di Lewis in cui gli elettroni esterni di un elemento vengono indicati con un puntino rosso. La figura non include gli elementi di transizione per ragioni discusse di seguito.

La rappresentazione di Lewis rende conto, da un punto di vista intuitivo, di come avvenga un legame di tipo ionico (si veda la Fig. IV.23). Per rendere le cose vagamente quantitative proviamo a fare un bilancio energetico, ricordando che

- a) L'energia necessaria per sottrarre un elettrone esterno ad un atomo è l'energia di ionizzazione

- b) L'energia a disposizione di un atomo accettore per attirare a sé un elettrone da un atomo donatore è quella detta di affinità elettronica
- c) Il legame viene inoltre assicurato dall'attrazione Coulombiana

Il processo di formazione di un legame ionico, come nel caso del cloruro di sodio, può dunque essere schematizzato come segue:

Il sodio perde un elettrone (energia di ionizzazione 5.14 eV) che viene catturato da una buca di potenziale dovuta all'affinità elettrica del Cloro (-3.62 eV) e al potenziale Coulombiano (-6.1 eV) per cui l'energia di legame della molecola risulta essere $-3.62 - 6.1 + 5.14 = -4.58\text{ eV}$.

Il sistema risulta pertanto legato e dal precedente computo risulterebbe che l'energia di dissociazione della molecola debba essere proprio -4.58 eV , il valore misurato risulta però essere -4.26 eV . Le ragioni della discrepanza possono essere spiegate tenendo conto che il potenziale "molecolare" può essere scritto come segue (si veda la Fig. IV.24)

$$U(r) = A + R$$

$$A = -\left(E_A + K \frac{e^2}{r}\right), \quad (\text{IV.66})$$

$$R = E_I + C \frac{e^{-ar}}{r}$$

Ovvero composto da due termini attrattivi dovuti all'energia di affinità e al termine Coulombiano tra gli ioni e da due termini repulsivi, quello di ionizzazione e uno dipendente da r detto termine di Pauli (un contributo puramente quantistico associato al principio di esclusione) che in corrispondenza del raggio di equilibrio non è nullo ma vale $+0.32\text{ eV}$, pertanto $+0.32 - 4.58 = -4.26$ e la discrepanza è sanata.

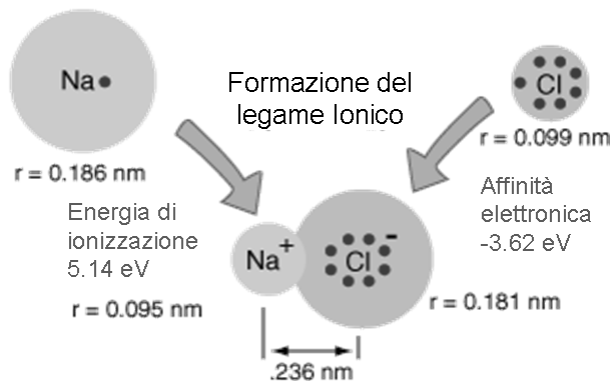


Fig. IV.23 – Formazione della molecola di cloruro di sodio tramite legame ionico, rappresentato tramite lo schema di Lewis.

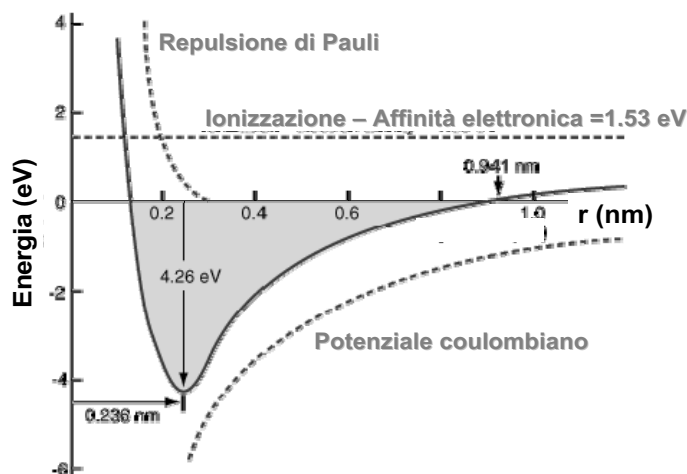


Fig. IV.24 - Potenziale per la molecola di cloruro di sodio. Il potenziale “molecolare” può essere scritto come la somma di due termini attrattivi dovuti all’energia di affinità e al termine Coulombiano tra gli ioni e da due termini repulsivi, quello di ionizzazione e quello di Pauli.

Qualora volessimo determinare lo stato quantistico di una molecola dovremmo risolvere un problema di Schroedinger analogo a quello studiato nel caso atomico, con l’unica differenza di una più significativa complicazione di calcolo. L’esistenza di strutture spettrali molto peculiari quali gli spettri vibrazionali e rotazionali verrà discussa nei commenti che seguono.

IV.10. Gli Spettri Molecolari

Non è difficile ipotizzare la struttura dell’operatore Hamiltoniano di un sistema molecolare. Tenuto infatti conto della natura a molti corpi del problema e che le interazioni sono solo di tipo Coulombiano, potremo scrivere quanto riportato nell’eq. (IV.66), dove abbiamo una somma di contributi dati dall’operatore di energia cinetica (elettronico e nucleare) e dai termini di interazione, elettrone nucleo, elettrone-elettrone e nucleo-nucleo.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1} \left(\frac{\partial}{\partial r_i} \right)^2, \hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1} \frac{1}{M_j} \left(\frac{\partial}{\partial R_j} \right)^2, \hat{V}_{e-e} = e^2 \sum_{j>i} \frac{1}{|r_j - r_i|}, \quad (IV.67)$$

$$\hat{V}_{e-N} = -e^2 \sum_{j>i} \frac{Z_j}{|R_j - r_i|}, \hat{V}_{N-N} = e^2 \sum_{j>i} \frac{Z_j Z_i}{|R_j - R_i|} +$$

Nell’operatore Hamiltoniano abbiamo indicato con R_j e r_j le coordinate dei nuclei e degli elettroni rispettivamente.

E’ evidente che, sebbene, facile a porsi nelle sue linee generali, il problema non è affrontabile dal punto di vista pratico. La natura stessa della dinamica permette però una significativa semplificazione. Esiste, infatti, in termini di scale dei tempi, una sostanziale differenza tra il moto degli elettroni e quello dei nuclei, a causa del fatto che la massa dei nuclei è migliaia di volte maggiore di quella degli elettroni. Il moto della componente nucleare può essere considerato lento se paragonato a quella elettronica.

Per tale motivo si può effettuare una approssimazione , nota come approssimazione di Born Oppenheimer, basata su una sorta di quasi-separabilità della funzione d'onda nelle variabili elettroniche e nucleari, ovvero

$$\Psi_M(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi_e(\vec{r}, \vec{R}) \chi_N(\vec{R}) \quad (\text{IV.68})$$

Senza entrare nei dettagli del calcolo, notiamo che l'assunzione (IV.68) permette di spezzare il problema in due equazioni agli autovalori

$$\begin{aligned} (\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N}) \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}) &= \varepsilon_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}), \\ (\hat{T}_N + \hat{V}_{N-N} + \varepsilon_n(\vec{R})) \chi(\vec{R}) &= E \chi(\vec{R}) \end{aligned} \quad (\text{IV.69})$$

La prima equazione, relativa alla componente elettronica, definisce un problema agli autovalori in cui lo spettro dell'energia dipende parametricamente dalle coordinate nucleari. L'autovalore di ordine n dell'energia ridefinisce il potenziale internucleare come $\hat{V}_{N-N} + \varepsilon_n(\vec{R})$. Il relativo problema agli autovalori per la componente nucleare viene pertanto "traslato" in energia come riportato in Fig. IV.25.

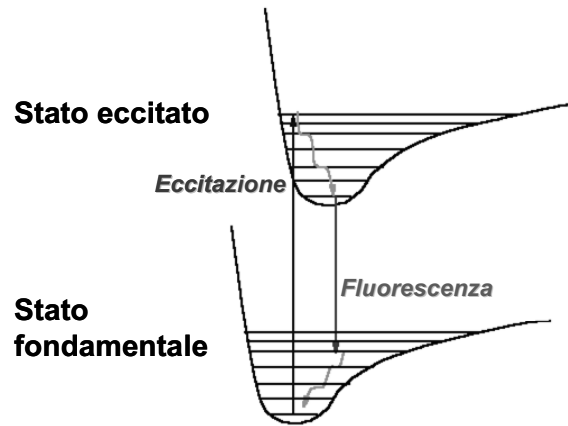


Fig. IV.25 - Transizioni elettronico e roto vibrazionali di una molecola e meccanismi di diseccitazione.

Detto in termini un po' riduttivi, Il significato fisico della Fig. IV.25, è la constatazione dell'esistenza di una doppia scale delle energie, quella delle transizioni elettroniche, nella regione ottica o ultravioletto (UV) e quella delle transizioni associate al moto dei nuclei, nella regione Infrarosso (IR) e microonde, si veda la Fig. IV.26 per una più agevole comprensione degli ordini di grandezza coinvolti⁵⁵.

⁵⁵ In notazione spettroscopica si utilizza l'unità cm^{-1} il passaggio tra tale unità di misura e i micron è $\lambda[\mu m] = \frac{10^4}{\tilde{\nu}[cm^{-1}]}$

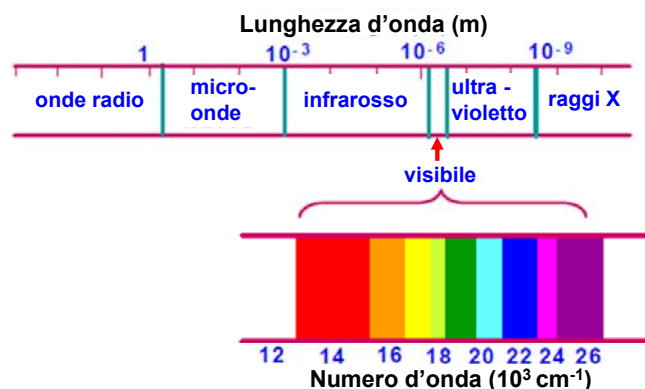


Fig. IV.26 – Spettro della radiazione elettromagnetica. Viene riportata la scala di lunghezze d'onda corrispondenti alle diverse regioni dello spettro.

Evidentemente il contenuto “energetico” della radiazione prodotta nelle transizioni (Fig. IV.25) è legato a quello temporale. L'utilizzo del principio di indeterminazione ci permette di affermare che le scale dei tempi “elettronici” sono legate alle energie di transizione dalla relazione $\Delta t_e \cong \frac{\hbar}{2\Delta E_e}$,

visto che facciamo riferimento a ΔE_e di qualche eV, possiamo facilmente inferire che si tratta di transizioni praticamente istantanee, rispetto a quelle relative al moto nucleare, che avvengono su scala di tempi di 3 o quattro ordini di grandezza maggiori⁵⁶. L'energia delle transizioni è dunque dell'ordine di $(10^{-3} - 10^{-4})\Delta E_e$ ovvero nella regione IR-microonde.

Cerchiamo ora di capire da dove derivino i due tipi di transizione (Rotazionale microonde, Vibrazionale IR).

Per quanto riguarda le transizioni rotazionali, consideriamo una molecola biatomica schematizzata come in Fig. IV.27a. Il momento di inerzia della molecola risulta essere

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (\text{IV.70})$$

Resta inteso che il momento di inerzia viene calcolato intorno al centro di massa della molecola, poiché, per definizione di centro di massa si ha

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (\text{IV.71})$$

Scriveremo il momento di inerzia in termini della massa ridotta μ e della distanza internucleare come

$$I = \mu R^2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{IV.72})$$

⁵⁶ Quello che abbiamo enunciato in maniera estremamente semplificata è il principio di Franck e Condon.

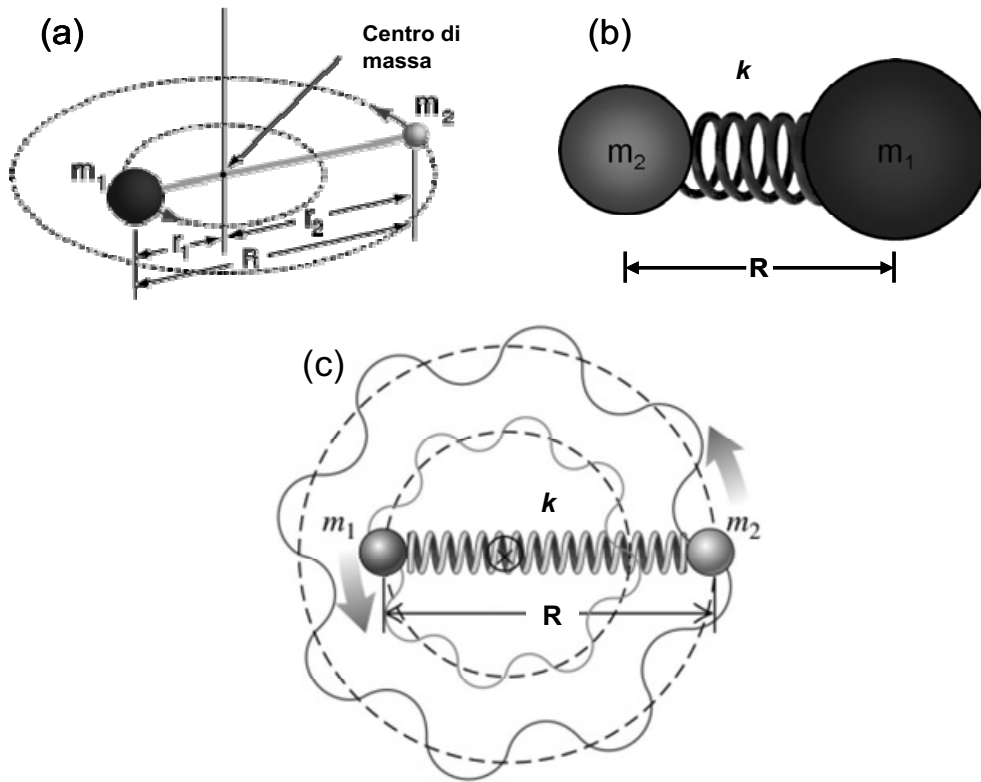


Fig. IV.27 – Schematizzazione di una molecola biatomica. (a) Struttura rotazionale legata al movimento di rotazione della molecola attorno al suo centro di massa. (b) Struttura vibrazionale a cui è associato il moto visualizzabile come una oscillazione dovuta ad una forza di richiamo. (c) La struttura roto-vibrazionale è data dalla sovrapposizione dei due schemi.

L'energia associata ad un sistema del genere può essere scritta come

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} \frac{L^2}{I}, \quad (IV.73)$$

$$L = I \omega$$

dove L è il momento angolare classico.

Riscrivendo tutto in termini quantistici faremo corrispondere l'energia classica al seguente operatore Hamiltoniano

$$\hat{H} = B \hat{l}^2, \quad (IV.74)$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

Il problema agli autovalori che dobbiamo risolvere è semplicemente dato da

$$\hat{H} \Psi = B l(l+1) \Psi \quad (IV.75)$$

e le relative transizioni vengono mostrate in Fig. IV.28 (si ricordi che le regole di selezione sono le stesse del caso atomico, $\Delta l = \pm 1, \Delta m_l = 0$)

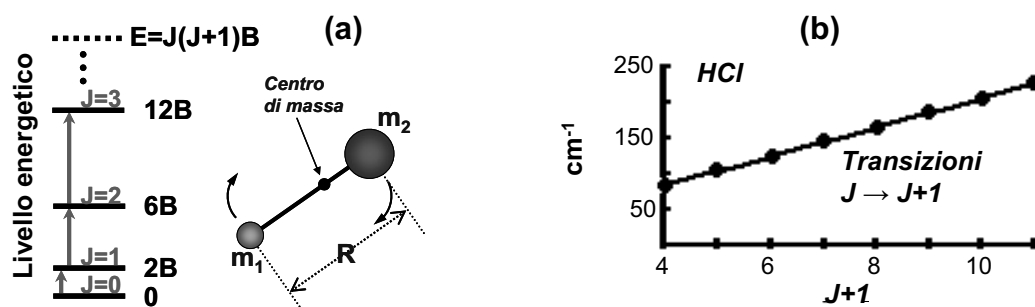


Fig. IV.28 – Separazione energetica dei livelli rotazionali di una molecola biatomica. In (b) viene riportato l'andamento dei valori della separazione energetica tra transizioni successive per la molecola di HCl.

Consideriamo dunque la transizione $\Delta l = 0 \rightarrow 1$ da cui segue $\Delta E = B$ la conoscenza delle energie di transizione ci permette di determinare il raggio della molecola biatomica (si veda la sezione commenti).

La molecola oltre che a ruotare può anche oscillare, ovvero, facendo sempre riferimento al caso di una molecola bi-atomica, i due nuclei possono oscillare uno rispetto all'altro come fossero soggetti ad una forza di richiamo elastico (si vedano le Fig. IV.27b,c). I numeri quantici coinvolti sono dunque quello di momento angolare e quello di oscillatore armonico per cui possiamo scrivere gli autovalori dell'energia (almeno per quanto riguarda i livelli più bassi) come

$$E_{l,n} = Bl(l+1) + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{IV.76})$$

dove $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ è la frequenza caratteristica delle vibrazioni e k la relativa costante elastica, che discuteremo in seguito.

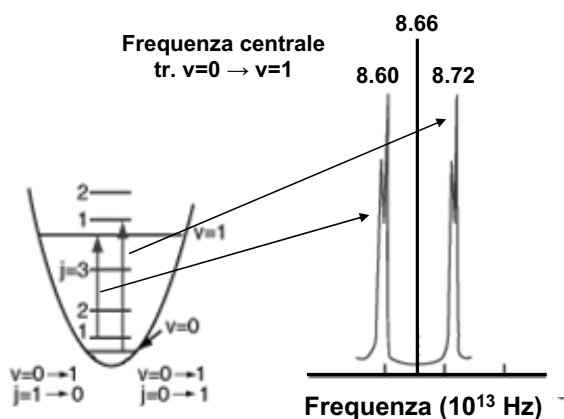


Fig. IV.29 – Transizioni vibrazionali per una molecola biatomica. Sono indicate le transizioni $(1,0) \rightarrow (0,1)$; $(0,0) \rightarrow (1,1)$ e la relativa separazione in frequenza. Da tale differenza è possibile stimare il valore della costante di richiamo elastica.

Queste considerazioni concludono il corpo principale di questo capitolo dedicato all'applicazione dei concetti della meccanica quantistica alla fisica atomica e molecolare. La materia è stata trattata in termini semplificati ma le informazioni sono sufficienti per affrontare studi più articolati ulteriori commenti sono disponibili nella sezione Es.

ESERCIZI & COMPLEMENTI IV

Es-IV.1. I Polinomi di Laguerre e le funzioni ortogonali associate

Abbiamo visto, in questo e nei capitoli precedenti, che l'utilizzo di polinomi e di funzioni speciali è un elemento fondamentale per lo studio delle soluzioni dell'equazione di Schroedinger.

Lo studio dell'oscillatore armonico ha richiesto l'introduzione dei polinomi di Hermite e delle autofunzioni di oscillatore armonico, i problemi associati alla struttura atomica ci hanno portato ad utilizzare i polinomi di Laguerre e di Legendre e le relative funzioni ortogonali associate.

Lo studio delle proprietà dei polinomi di Laguerre è piuttosto semplice, se affrontato con una procedura che li riduce a quella dei monomi ordinari.

Prima di entrare nello specifico torniamo al concetto di derivata negativa, tramite il quale svilupperemo un punto di vista non-ortodosso alla teoria dei polinomi di Laguerre, definiamo pertanto l'azione dell'operatore derivata negativa come

$$\hat{D}_x^{-n} 1 = \frac{x^n}{n!}. \quad (\text{E-IV.1})$$

La cosa non è sorprende, visto che la derivata negativa è sostanzialmente una operazione di integrazione. La precedente relazione è dunque una sorta di integrazione ripetuta n-volte, con l'assunzione che il limite inferiore di integrazione è nullo.

I polinomi di Laguerre vengono definiti come il seguente binomio di Newton

$$\begin{aligned} L_n(x, y) &= (y - \hat{D}_x^{-1})^n 1 = \sum_{r=0}^n \binom{n}{r} (-1)^r y^{n-r} \hat{D}_x^{-r} 1 = \\ &= n! \sum_{r=0}^n \frac{(-1)^r y^{n-r} x^r}{(n-r)! r!} \end{aligned} \quad (\text{E-IV.2})$$

i polinomi di Laguerre ordinari si ottengono per $y = 1$.

Dalla definizione precedente si evincono le seguenti ricorrenze

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial x} x \frac{\partial}{\partial x} L_n(x, y) &= n L_{n-1}(x, y), \\ (y - \hat{D}_x^{-1}) L_n(x, y) &= L_{n+1}(x, y) \end{aligned} \quad (\text{E-IV.3})$$

Notato ora che

$$-(y - \hat{D}_x^{-1}) x \frac{\partial}{\partial x} L_n(x, y) = n L_n(x, y) \quad (\text{E-IV.4})$$

e che, per definizione si ha $\hat{D}_x^{-1} \frac{\partial}{\partial x} = \hat{1}$, si ottiene l'equazione differenziale soddisfatta dai polinomi di Laguerre, ovvero

$$y x L_n''(x, y) + (y - x) L_n'(x, y) = -n L_n(x, y) \quad (\text{E-IV.5})$$

Che, in forma operatoriale, può anche essere scritta come

$$\begin{aligned}\hat{A} L_n(x, y) &= 0 \\ \hat{A} &= yx \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + (y-x) \frac{\partial}{\partial x} + n\end{aligned}\quad (\text{E-IV.6})$$

La funzione generatrice dei polinomi di Laguerre può essere determinata piuttosto facilmente notando in fatti che

$$\begin{aligned}\sum_{n=0}^{\infty} t^n L_n(x, y) &= \sum_{n=0}^{\infty} t^n (y - \hat{D}_x^{-1})^n 1 = \\ &= \frac{1}{1 - t(y - \hat{D}_x^{-1})} 1 = \frac{1}{1 - yt} \frac{1}{1 + \frac{t \hat{D}_x^{-1}}{1 - yt}} 1\end{aligned}\quad (\text{E-IV.7})$$

Per la derivazione della precedente identità operatoriale abbiamo utilizzato la somma

$$\begin{aligned}\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \xi^n &= \frac{1}{1 + \xi}, \\ |\xi| &< 1\end{aligned}\quad (\text{E-IV.8})$$

Riapplicando l'inverso della medesima relazione si ottiene

$$\frac{1}{1 - yt} \frac{1}{1 + \frac{t \hat{D}_x^{-1}}{1 - yt}} 1 = \frac{1}{1 - yt} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-t)^r}{(1 - yt)^r} \hat{D}_x^{-r} 1 = \frac{1}{1 - yt} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-t)^r}{(1 - yt)^r} \frac{x^r}{r!}\quad (\text{E-IV.9})$$

Pertanto, in conclusione, si ottiene

$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n L_n(x, y) = \frac{1}{1 - yt} e^{-\frac{xt}{1 - yt}}\quad (\text{E-IV.10})$$

Anche i polinomi di Hermite costituiscono un sistema di polinomi ortogonali e le funzioni associate sono ($y = 1$)

$$\phi_n(x) = e^{-\frac{x}{2}} L_n(x)\quad (\text{E-IV.11})$$

Es-IV.1.1 Si dimostri che l'equazione differenziale soddisfatta dalle funzioni $\phi_n(x)$ è

$$x\phi_n''(x) + \phi_n'(x) + \left(n - \frac{x}{4} + \frac{l}{2}\right)\phi_n(x) = 0\quad (\text{E-IV.12})$$

(Suggerimento: Si tenga conto che $L_n(x) = e^{\frac{x}{2}} \phi_n(x)$ e che pertanto $\hat{A} \left(e^{\frac{x}{2}} L_n(x) \right) = 0$).

Insieme ai polinomi di Laguerre vengono anche introdotti i polinomi associati di Laguerre che sono quelli utilizzati per definire le autofunzioni dell'atomo di idrogeno. Le relative proprietà possono essere studiate utilizzando lo stesso formalismo adottato in precedenza, pertanto avremo

$$L_n^{(m)}(x, y) = \left(1 - y \frac{\partial}{\partial x}\right)^m (y - \hat{D}_x^{-1})^n 1 \quad (\text{E-IV.13})$$

Da cui seguono le seguenti proprietà che possono essere agevolmente derivate per esercizio

a) Funzione Generatrice

$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n L_n^{(m)}(x, y) = \frac{1}{(1 - yt)^m} e^{\frac{xt}{1-yt}} \quad (\text{E-IV.14})$$

b) Equazione differenziale

$$\begin{aligned} yxZ'' + [(1+m)y - x]Z' + nZ &= 0, \\ Z &\equiv L_n^{(m)}(x, y) \end{aligned} \quad (\text{E-IV.15})$$

c) Funzioni ortogonali associate

$$\phi_n^{(m)}(x) = \sqrt{\frac{n!}{(n+m)!}} e^{\frac{x}{2}} x^{\frac{m}{2}} L_n(x) \quad (\text{E-IV.16})$$

d) Relativa equazione differenziale

$$\left[x \partial_x^2 + \partial_x + \left(n + \frac{1}{2} - \frac{x}{4} - \frac{m}{4x} (m - 2x) \right) \right] \phi_n^{(m)}(x) = 0 \quad (\text{E-IV.17})$$

Es-IV.2. I Polinomi e le Funzioni di Legendre

I Polinomi di Legendre $P_n(x)$ possono essere studiati utilizzando le proprietà dei polinomi di Hermite; è infatti conveniente introdurre i seguenti polinomi ausiliari

$$\Pi_n(x, y) = H_n(x, \hat{D}_y^{-1}) 1 = n! \sum_{r=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{(y)^r x^{n-2r}}{(r!)^2 (n-2r)!} \quad (\text{E-IV.18})$$

e definire i polinomi $P_n(x)$ come

$$P_n(x) = \Pi_n\left(x, -\frac{1-x^2}{4}\right) = n! \sum_{r=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{(-1)^r x^{n-2r}}{(r!)^2 (n-2r)!} \frac{(1-x^2)^r}{2^{2r}} \quad (\text{E-IV.19})$$

La relazione di ortogonalità tra i polinomi di Legendre

$$\int_{-1}^{+1} P_m(x) P_n(x) dx \propto \delta_{n,m} \quad (\text{E-IV.20})$$

Si ottiene ponendo $x = \sin(\vartheta)$ nella definizione (E-IV.19) dei polinomi di Legendre e poi sfruttando le relazioni di ortogonalità tra le funzioni trigonometriche. I polinomi associati di Legendre sono semplicemente definiti come

$$P_n^{(m)}(x) = \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^m P_n(x) \quad (\text{E-IV.21})$$

Mentre le relative funzioni associate sono

$$P_n^{(m)}(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} P_n^{(m)}(x) \quad (\text{E-IV.22})$$

E le armoniche sferiche associate possono essere definite in maniera piuttosto semplice come

$$Y_l^{(m)}(\vartheta, \varphi) \propto e^{im\varphi} [\sin(\vartheta)]^m P_l^{(m)} \cos(\vartheta) \quad (\text{E-IV.23})$$

Es-IV.2.1. Si dimostri che la funzione generatrice dei polinomi di Legendre è

$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n P_n(x) = \frac{1}{\sqrt{1-2xt+t^2}} \quad (\text{E-IV.24})$$

Es-IV.2.2. Si dimostri che i polinomi di Legendre sono esprimibili tramite la seguente trasformata di Laplace dei polinomi di Hermite

$$P_n(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi n!}} \int_0^{\infty} e^{-s} H_n(2xs, -s) s^{\frac{1}{2}} ds \quad (\text{E-IV.25})$$

Es-IV.3. Coordinate Cartesiane e Sferiche

Nel corpo del capitolo abbiamo trattato l'equazione di Schroedinger sia in coordinate cartesiane che sferiche e la trasformazione che abbiamo effettuato dall'uno all'altra base ci ha obbligato ad effettuare un' analoga trasformazione per quanto concerne gli operatori (derivata, Laplaciano, momento angolare...).

Prima di discutere su come passare dall'una all'altra rappresentazione, ricordiamo alcune nozioni di calcolo matriciale. Nel seguito indicheremo con

$$\underline{v} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (\text{E-IV.26})$$

un vettore colonna a tre componenti e diremo trasposto il vettore riga

$$\underline{v}^+ = (a \quad b \quad c) \quad (\text{E-IV.27})$$

di modo tale che il relativo modulo quadro si scriverà come⁵⁷

$$|\underline{v}|^2 = \underline{v}^+ \underline{v} = a^2 + b^2 + c^2 \quad (\text{E-IV.28})$$

Il passaggio da un vettore ad un altro può essere effettuato tramite la seguente trasformazione matriciale

$$\underline{v}' = \hat{M} \underline{v} \quad (\text{E-IV.29})$$

dove $\hat{M}$ è una matrice 3×3 non singolare, il trasposto del vettore $\underline{v}'$ si scrive come

$$\underline{v}'^+ = (\hat{M} \underline{v})^+ = \underline{v}^+ \hat{M}^+ \quad (\text{E-IV.30})$$

e il relativo modulo quadro è

$$|\underline{v}'|^2 = \underline{v}'^+ \hat{M}^+ \hat{M} \underline{v} \quad (\text{E-IV.31})$$

dove $\hat{M}^+$ è la trasposta della matrice $\hat{M}$.

Nel seguito troveremo particolarmente utile il formalismo per esprimere i dettagli di calcolo relativi al passaggio dalle variabili cartesiane a quelle sferiche.

Si consideri il seguente cambiamento da variabili Cartesiane a Sferiche

$$\begin{aligned} x &= r \cos(\varphi) \sin(\vartheta), \\ y &= r \sin(\varphi) \cos(\vartheta), \\ z &= r \cos(\vartheta) \end{aligned} \quad (\text{E-IV.32})$$

Una funzione $F(x, y, z)$ può essere considerata dipendente in maniera parametrica dalla coordinate sferiche, per cui

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} F &= \left[\cos(\varphi) \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial x} + \sin(\varphi) \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial y} + \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial z} \right] F, \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} F &= r \left[-\sin(\varphi) \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial x} + \cos(\varphi) \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial y} \right] F, \\ \frac{\partial}{\partial \vartheta} F &= r \left[\cos(\varphi) \cos(\vartheta) \frac{\partial}{\partial x} - \sin(\varphi) \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial y} - \sin(\vartheta) \frac{\partial}{\partial z} \right] F \end{aligned} \quad (\text{E-IV.33})$$

Potremo pertanto stabilire la seguente identità operatoriale

⁵⁷ Più in generale diremo prodotto scalare tra vettori colonna la quantità $\underline{v}_1^+ \underline{v}_2 = a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2$

$$\underline{\partial}_s = \hat{M} \underline{\partial}_c, \quad \underline{\partial}_c = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}, \quad \underline{\partial}_s = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial}{\partial \vartheta} \end{pmatrix} \quad (\text{E-IV.34})$$

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \sin(\vartheta) & \sin(\varphi) \cos(\vartheta) & \cos(\vartheta) \\ -\sin(\varphi) \sin(\vartheta) & \cos(\varphi) \sin(\vartheta) & 0 \\ \cos(\varphi) \cos(\vartheta) & -\sin(\varphi) \sin(\vartheta) & -\sin(\vartheta) \end{pmatrix}$$

Da cui

$$\underline{\partial}_c = \hat{M}^{-1} \underline{\partial}_s, \quad \hat{M}^{-1} = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \sin(\vartheta) & -\frac{\sin(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} & \frac{\cos(\varphi) \cos(\vartheta)}{r} \\ \sin(\varphi) \sin(\vartheta) & \frac{\cos(\varphi)}{r \sin(\vartheta)} & \frac{\sin(\varphi) \cos(\vartheta)}{r} \\ \cos(\vartheta) & -\frac{\sin(\vartheta)}{r} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{E-IV.35})$$

Le relazioni precedenti possono essere utilizzate per esprimere i vari operatori espressi in coordinate Cartesiane nelle nuove coordinate. Utilizzando il precedente formalismo potremo esprimere l'operatore Laplaciano come il modulo quadro associato al vettore $\underline{\partial}_c$, ovvero

$$\nabla_c^2 = (\underline{\partial}_c)^+ \underline{\partial}_c \quad (\text{E-IV.36})$$

che in coordinate sferiche diviene

$$\nabla_s^2 = (\underline{\partial}_c)^+ (\hat{M}^{-1})^+ (\hat{M}^{-1}) (\underline{\partial}_c) \quad (\text{E-28}). \quad (\text{E-IV.37})$$

Es-IV.4. Fattori di Landè e Effetto Zeeman

Il modello vettoriale atomico è uno strumento di notevole utilità per la visualizzazione della dinamica del sistema che viene ridotta a quella di un dipolo magnetico soggetto ad un campo magnetico esterno.

Es-IV.4.1. Ricordando che l'Hamiltoniana di interazione è del tipo $\hat{H} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \hat{\vec{B}}$ possiamo facilmente dedurre le equazioni che governano il moto del momento angolare, invitiamo pertanto il lettore a provare che

$$\frac{d}{dt} \hat{\vec{L}} = \vec{\Omega} \times \hat{\vec{L}}, \quad \vec{\Omega} \equiv (0, 0, -\omega_B) \quad (\text{E-IV.38})$$

(**Suggerimento:** Si usino le equazioni di Heisenberg per le singole componenti del momento angolare e si ricordi che $(\vec{a} \times \vec{b})_k = \varepsilon_{l,m,k} a_m b_l$)

Es-IV.4.2. Si utilizzi l'eq. (E-30) per dimostrare che il momento angolare è una quantità conservata

(**Suggerimento:** Si tenga conto che $\hat{\vec{L}} \cdot (\vec{\Omega} \times \hat{\vec{L}}) = 0$ e che pertanto $\frac{d}{dt} |\hat{\vec{L}}|^2 = 0$)

I fattori di Landè sono uno strumento di grande utilità pratica quando si tratta di studiare quantitativamente l'effetto Zeeman anomalo.

Abbiamo tenuto a sottolineare che il momento magnetico totale non è, a causa del momento magnetico anomalo dell'elettrone, parallelo alla direzione del momento angolare totale. Il calcolo della variazione di energia dei livelli atomici, indotto dall'interazione campo esterno-momento magnetico richiede qualche manipolazione algebrica legata essenzialmente alla natura vettoriale del modello atomico sviluppato per lo studio dell'interazione atomo-campo magnetico.

Come abbiamo visto nel corso del capitolo

$$\Delta E = -\langle \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} \rangle = \mu_0 (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (\text{E-IV.39})$$

Facciamo ora riferimento alla Fig. IV.30 e scriviamo

$$\Delta E = \mu_0 (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B} = \mu_0 (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \frac{\vec{J} \cdot (\vec{B} \cdot \vec{J})}{|\vec{J}|^2} \quad (\text{E-IV.40})$$

Tenuto conto che $g \cong 2$ e che il campo è nella direzione z del momento angolare (si veda la Fig. IV.30) troviamo

$$\Delta E \cong \mu_0 (\vec{L} + 2 \vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) \frac{J_z B}{|\vec{J}|^2} = \hbar \frac{(|\vec{L}|^2 + 2|\vec{S}|^2 + 3 \vec{L} \cdot \vec{S})}{|\vec{J}|^2} m_J B \quad (\text{E-IV.41})$$

Utilizzando ora la relazione

$$|\vec{J}|^2 = |\vec{L}|^2 + |\vec{S}|^2 + 2 \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad (\text{E-IV.42})$$

Inferiamo che

$$3 \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{3}{2} (|\vec{J}|^2 - |\vec{L}|^2 - |\vec{S}|^2) \quad (\text{E-IV.43})$$

Che una volta inserita nella eq. (E-IV.41) fornisce il risultato

$$\Delta E \cong \hbar \frac{\left(3|\vec{J}|^2 - |\vec{L}|^2 + |\vec{S}|^2\right)}{2|\vec{J}|^2} m_J B = g_L m_J \mu_B B, \quad (\text{E-IV.44})$$

$$g_L = 1 + \frac{J(J+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2J(J+1)}$$

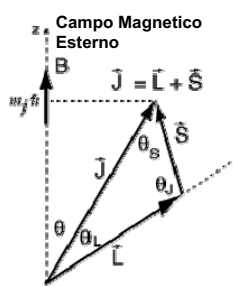


Fig. IV.30 – Modello vettoriale dell’atomo e composizione del momento angolare complessivo per un atomo immerso in un campo magnetico esterno rivolto lungo la direzione z.

Es-IV.5. Effetto Paschen-Back

Durante la discussione dei meccanismi di interazione atomo-campo magnetico, abbiamo distinto tra effetto Zeeman “Normale” ed “Anomalo” e abbiamo compreso come quest’ultimo sia legato allo spin dell’elettrone e all’effetto spin orbita. Nella tabella che segue riportiamo le varie possibilità, in cui abbiamo aggiunto un ulteriore effetto (Paschen-Back) sempre di tipo Zeeman, che si osserva quando il campo magnetico è “intenso”.

Ovviamente l’aggettivo intenso non significa molto se non si specifica rispetto a cosa.

<i>Monmenti magnetici nell’atomo</i>	<i>Campo magnetico debole</i>	<i>Campo magnetico intenso</i>	
Momento elettrone-orbita $\langle \hat{\mu}_{l,z} \rangle = -g_l m_l \mu_B$	Effetto Zeeman “ordinario”	Effetto Zeeman “anomalo”	Effetto Paschen-Back
Momento elettrone-spin $\langle \hat{\mu}_{s,z} \rangle = -g_s m_s \mu_B$			

Tab. IV.II – Effetti sul momento magnetico atomico associati alla presenza di un campo magnetico esterno.

Come abbiamo avuto modo di vedere nel corso del capitolo quando all’atomo viene applicato un campo esterno l’Hamiltoniana di interazione diventa

$$\hat{H}_I = \hat{H}_{s-o} - \mu_0 (\vec{L} + g_s \vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (\text{E-IV.45})$$

Il termine $\hat{H}_{s-o}$ può essere trascurato se il campo magnetico esterno è tale da indurre un effetto molto più grande della separazione indotta dall’interazione spin-orbita, il che avverrà quando

$$|B\rangle \gg \left\langle \frac{\vec{v}}{c^2} \times \vec{E}_c \right\rangle \quad (\text{E-IV.46})$$

Quando si verifica tale condizione il numero quantico $\vec{J}$ perde di significato e il momento angolare e di spin precedono indipendentemente intorno al campo magnetico (si veda la Fig. IV.31)

La struttura delle righe spettrali si semplifica e la relativa separazione è semplicemente data da

$$\Delta E = \mu_0(m_l + g_s m_s) \cdot \vec{B} \quad (\text{E-IV.47})$$

per cui la struttura delle righe spettrali risulterà significativamente semplificata.

Per comprendere gli ordini di grandezza coinvolti nel processo notiamo che nel caso del sodio (neutro) l'effetto della separazione indotta dall'effetto spin-orbita è circa 17.2 cm^{-1} e 0.2 cm^{-1} nel caso del Litio (neutro).

Nel secondo caso un campo magnetico esterno di 3 T è sufficiente per cancellare l'effetto S-O mentre per quanto riguarda il sodio è assolutamente inadeguato.

Es-IV.5.1. Si converta l'unità cm^{-1} in Tesla.

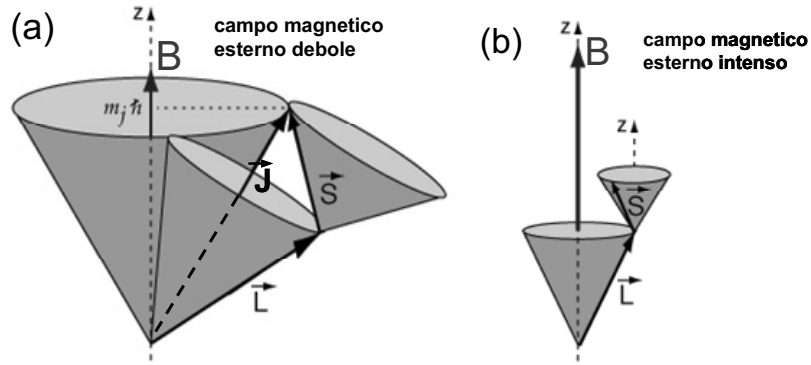


Fig. IV.31 – Modello vettoriale nel caso in cui (a) l'atomo è soggetto ad un campo magnetico debole (Effetto Zeeman anomalo) e (b) l'atomo è immerso in un campo magnetico intenso (Effetto Paschen-Back). Nel secondo caso il momento angolare orbitale e lo spin precedono indipendentemente intorno alla direzione del campo magnetico, il momento angolare totale perde di significato e non è più una costante del moto.

Es-IV.6. L'esperimento di Stern e Gerlach

L'esperimento che più di ogni altro mise in evidenza l'esistenza dello spin fu quello il cui schema concettuale è riportato in Fig. IV.32 e che può essere illustrato come segue. Un fascio di atomi di argento viene estratto da un forno e iniettato in un magnete sagomato in modo che abbia una dipendenza dalla coordinata trasversa. All'interno del magnete il fascio sarà soggetto ad un potenziale $\vec{\mu}_0 \cdot \vec{B}$ e ad una forza

$$F_z = -\mu_0 \frac{\partial}{\partial z} B_z \quad (\text{E-IV.48})$$

Se indichiamo con L la distanza percorsa dagli atomi all'interno del magnete avremo

$$Z = \frac{1}{2} \frac{F_z}{m} \left(\frac{L}{v} \right)^2 \quad (\text{E-IV.49})$$

Ragionando in termini classici dovremmo osservare sulla lastra fotografica alla fine del percorso una striscia su cui si sono depositati gli atomi, tenuto però conto che lo spin ha solo due direzioni privilegiate si osservano due chiazze in corrispondenza dei due possibili valori del momento magnetico.

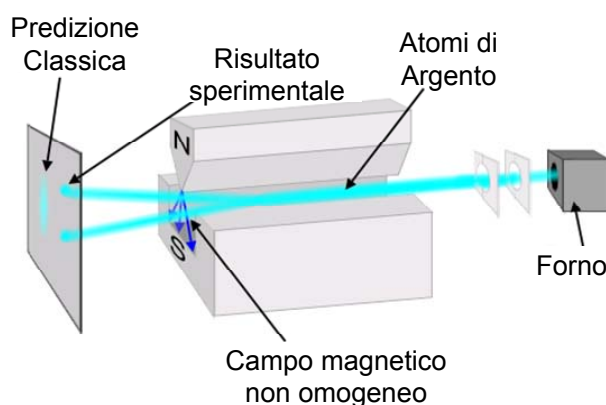


Fig. IV.32 – Schema concettuale dell'esperimento di Stern e Gerlach.

Es-IV.6.1. Si spieghi perché si utilizzano atomi di Argento (Suggerimento: Si controlli la struttura del livello esterno)

Es-IV.7. Moto Vibrazionale delle molecole biatomiche

Es-IV.7.1. Nella spettroscopia infrarossa si osserva un forte assorbimento della molecola di acido cloridrico a 2991 cm^{-1} . Si determini il valore della costante elastica k per tale molecola.

Ricordano che

$$\Delta E = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{2\pi\hbar c}{\lambda} \quad (\text{E-IV.50})$$

Otteniamo

$$k = 4\pi^2 \left(\frac{c}{\lambda} \right)^2 \mu = 516.3 \text{ N/m} \quad (\text{E-IV.51})$$

Di quanto si sposta il valore della frequenza di assorbimento se l'Idrogeno è sostituito dal Deuterio

(Suggerimento: si noti che $\sqrt{\frac{\mu_{HCl}}{\mu_{DCl}}} \cong 0.717\dots$ e che è lecito supporre che k rimanga inalterato)

Es-IV.7.2. Dall'analisi degli spettri rotazionali si evince che nel caso della molecola di HCl il valore di B è 10.59342 cm^{-1} ricordando che le masse dell'idrogeno e del cloro sono 1.0078250 e

34.9688527 unità atomiche rispettivamente, si determini la lunghezza di legame della molecola.

Ricordando che

$$B = \frac{\hbar}{4\pi\mu cr_0^2} \quad (\text{E-IV.52})$$

Si ottiene

$$r_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{4\pi\mu c B}} \cong 1.274 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (\text{E-IV.53})$$

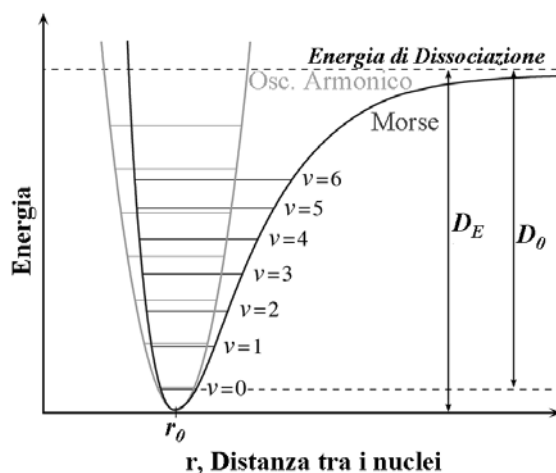


Fig. IV.33 – Confronto tra il potenziale di Morse (in blu) e il potenziale dell'oscillatore armonico (in verde). Mentre i livelli energetici del potenziale dell'oscillatore armonico sono uniformemente distanziati di $\hbar\omega$, la distanza tra i livelli del potenziale di Morse diminuisce quando l'energia tende al valore dell'energia di dissociazione. L'energia effettiva necessaria per la dissociazione (D_0) è in realtà minore dell'energia di dissociazione D_E , in quanto deve essere considerata la distanza dal livello energetico più basso ($E_{v=0}$) e non da $E=0$.

Es-IV.7.3. Il potenziale di Morse (Fig. IV.33) per la dinamica vibrazionale è definito come

$$V(x) = D_E \left[1 - e^{-\alpha(x-x_E)} \right]^2, \quad (\text{E-IV.54})$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{k}{2}}$$

Come abbiamo già discusso tale potenziale è approssimabile con quello di oscillatore armonico per spostamenti, che, rispetto alla posizione di equilibrio, soddisfano la condizione $\alpha(x - x_E) \ll 1$. Il non soddisfacimento di tale condizione induce quelli che si chiamano contributi anarmonici.

Si fornisca un argomento, anche qualitativo, per giustificare che una possibile modifica degli autovalori dell'energia per includere con le correzioni anarmoniche può essere del tipo

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{(h\nu)^2}{4D_E} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (\text{E-IV.55})$$

Si determini n_{MAX} in funzione di D_E

Es-IV.8. Effetto Tunnel

Es-IV.8.1. Si Spieghi qualitativamente il ruolo giocato dall'effetto Tunnel nella formazione della molecola di idrogeno H_2^+ . Si utilizzi La Fig. IV.34 come schema concettuale

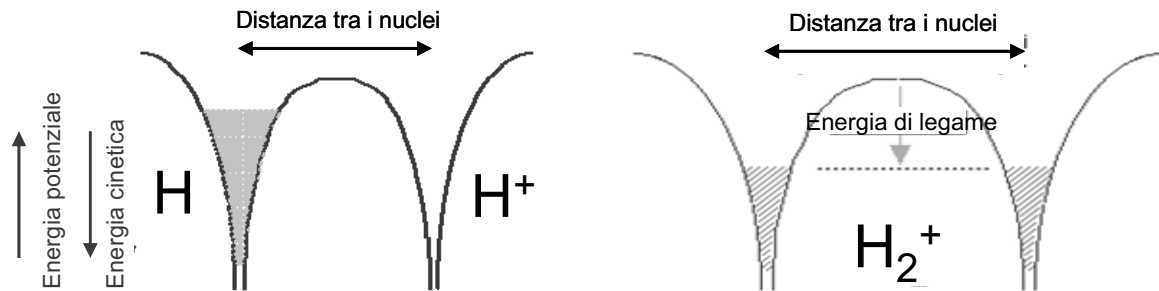


Fig. IV.34 – Formazione della molecola di H_2^+ le regioni tratteggiate in celeste rappresentano gli elettroni.

Es-IV.8.2. Si ripeta lo stesso ragionamento per quanto concerne la molecola di idrogeno H_2 (si veda La Fig. IV.35)

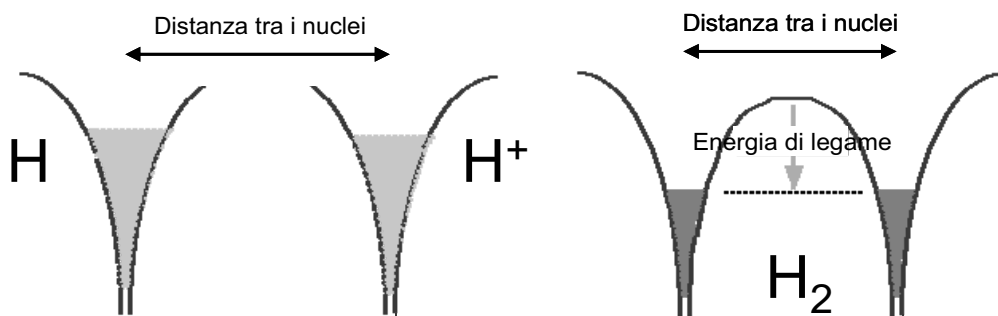


Fig. IV.35 – Formazione della molecola di H_2 le regioni tratteggiate in celeste rappresentano gli elettroni.

Es-IV.8.3. Si spieghi perché non esiste la molecola He_2 (Fig. IV.36), sebbene si potrebbe fare un ragionamento non dissimile dai precedenti (Suggerimento: Si tenga conto del principio di esclusione).

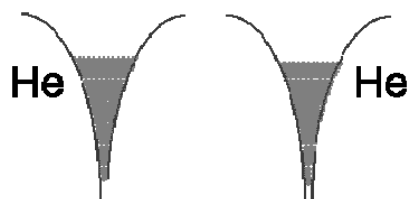


Fig. IV.36 – Atomi di He separati.

Es-IV.9. Effetto Tunnel e molecola di ammoniaca

L'effetto Tunnel può essere utilizzato per descrivere l'inversione dell'azoto nella molecola di ammoniaca (NH_3).

La molecola è caratterizzata da due posizioni stabili (Fig. IV.37) e l'atomo di idrogeno può transire da una posizione ad un'altra, attraversando il piano individuato dagli atomi di idrogeno.

L'altezza della barriera di potenziale è all'incirca 0.256 eV e inizialmente l'atomo di idrogeno si trova in un potenziale che può essere approssimato con un oscillatore armonico.

Le probabilità di transizione non sono difficili da calcolare e invitiamo il lettore ad affrontare tale calcolo anche dopo la lettura del Capitolo V.

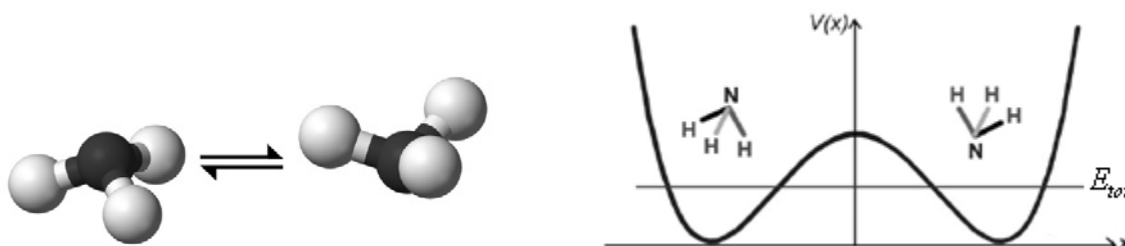


Fig. IV.37 – Configurazioni stabili della molecola di ammoniaca e relativo potenziale dell'azoto all'interno della molecola.

Poiché le posizioni di equilibrio corrispondono ai minimi dell'energia potenziale esisterà tra queste una barriera determinata dagli atomi di idrogeno. L'energia totale dell'atomo di idrogeno è prossima a quella di minimo per cui il sistema si può portare, per effetto Tunnel solo nell'altra posizione di minimo.

Es-IV.10. Perché gli atomi irradiano?

Prima di concludere, vorremmo qui affrontare una questione di fondamentale importanza, in qualche modo pudicamente taciuta.

Nel Capitolo I abbiamo tenuto a sottolineare che il modello di Rutherford è, in meccanica classica, intrinsecamente instabile. In meccanica quantistica cadiamo però nel paradosso opposto, ovvero visto che gli autostati sono soluzioni indipendenti dal tempo dell'equazione di Schroedinger, il tempo di permanenza in uno stato dovrebbe essere infinito. La domanda che ci poniamo è dunque "Perché un atomo posto in autostato di ordine superiore decade spontaneamente al livello inferiore, emettendo radiazione?"

La risposta è complessa e dovremo accontentarci di considerazioni qualitative⁵⁸, in parte già discusse quando abbiamo trattato la derivazione di Einstein della radiazione di Corpo Nero.

- Il concetto di autostato pur essendo utile è sempre una astrazione matematica, nel caso atomico la transizione da uno stato ad un altro implica che il sistema non è più stazionario, ma dipendente dal tempo
- L'Hamiltoniana che determina la struttura degli autovalori è in un certo senso incompleta, nel senso che essa non include il fatto che il sistema è immerso nel campo di vuoto, che,

⁵⁸ Per una trattazione accurata si veda D. Kaplan, Quantum Mechanics, <http://www.siu.edu/~mnorton/quantum.pdf> Dicembre 2008, si veda in particolare il paragrafo "If an Eigenstate is Forever, Why Do Atoms Radiate?" Pag. 270

come abbiamo visto, in meccanica quantistica è dominato dalle fluttuazioni associate al principio di indeterminazione e dalle fluttuazioni ad esso associate. Tali termini inducono un contributo di interazione che “rompe” l’indipendenza dal tempo delle soluzioni, determinando la transizione.

CAPITOLO V

CONSIDERAZIONI GENERALI E APPLICAZIONI DELLA MECCANICA QUANTISTICA

Questo Capitolo ha una struttura affatto diversa da quella dei primi quattro. Abbandoneremo, infatti, il metodo di esposizione sistematica, che ha caratterizzato le precedenti discussioni e svilupperemo alcune applicazioni a problemi di differente natura, in cui utilizzeremo quanto già imparato, cercando di fornire una serie di informazioni utili per ulteriori approfondimenti in vari settori di ricerca.

V.1. Interferenza di particelle

Sebbene toccato nei capitoli precedenti, riprendiamo in questo paragrafo il problema dell'interferenza quantistica in quanto essa costituisce l'effetto fisico che più si discosta dalla concezione classica.

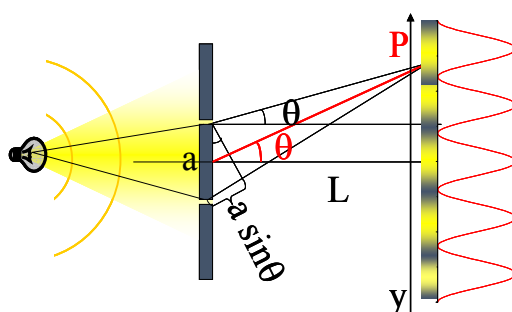


Fig. V.1 – Interferenza della radiazione. La luce passa attraverso due fenditure distanti a . θ è l'angolo della direzione di propagazione dei raggi luminosi rispetto all'asse orizzontale, dopo la fenditura. La radiazione interferisce nei punti P del piano posto ad una distanza L dalla doppia fenditura, dando origine alle frange.

L'origine dell'interferenza nel suo caso più semplice è data da una radiazione luminosa che incide su uno schermo con due lunghe fenditure. Se ipotizziamo che la radiazione uscente dalle due fenditure di spessore a sia rappresentata rispettivamente nel punto x da vettori ottici dati da:

$$\begin{aligned}\vec{E}_1 &= \vec{E}_0 \cos(k(x - x_{01}) - \omega t + \phi_1) \\ \vec{E}_2 &= \vec{E}_0 \cos(k(x - x_{02}) - \omega t + \phi_2)\end{aligned}\quad (V.1)$$

abbiamo che in un generico punto dello schermo il vettore ottico della radiazione e la sua intensità sono

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \\ I &= \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2\end{aligned}\quad (V.2)$$

con ϵ e μ rispettivamente la costante dielettrica e la permeabilità magnetica nel mezzo.

Osservando che frequenza e numero d'onda dei due vettori ottici sono uguali e molto grandi, e supponendo che le fasi iniziali ϕ_1 e ϕ_2 siano indipendenti dal tempo, sullo schermo misureremo una media temporale dell'intensità su un numero elevato di cicli, che vale:

$$\langle I \rangle = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} |E_0|^2 (1 + \cos(k a \sin \theta)). \quad (V.3)$$

L'intensità presenta quindi le caratteristiche frange, un alternarsi ricorrente di luce e buio, con periodo λ/a .

Immaginando di ripetere questa esperienza sostituendo la luce con particelle, ci aspetteremmo che gli impatti delle particelle sullo schermo siano raggruppati in corrispondenza delle proiezioni delle fenditure sullo schermo stesso.

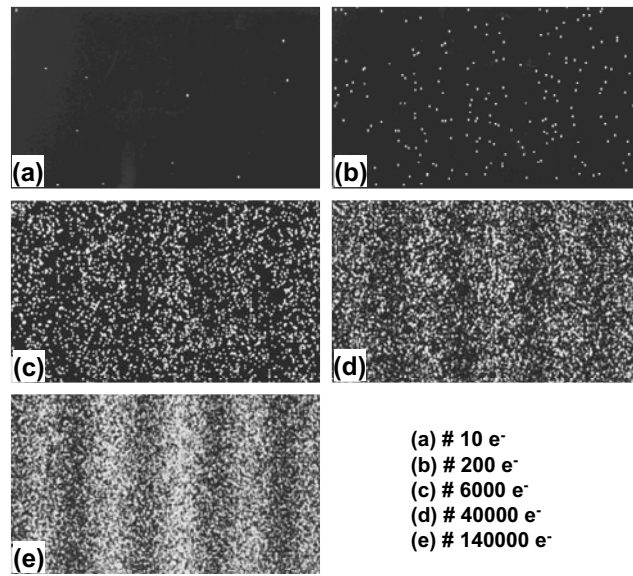


Fig. V.2 - Esperimento della doppia fenditura effettuato con elettroni. Le immagini sono prese dopo l'invio di 10 (a), 200 (b), 6000 (c), 40000 (d), 140000 (e) elettroni.

I risultati di esperimenti di doppia fenditura con elettroni contraddicono questa tesi. Gli esperimenti si basano sull'emissione di elettroni da catodi termoionici, accelerati da differenze di potenziale che ne regolano l'energia cinetica, come nei tradizionali tubi catodici. Sul percorso delle particelle è interposto uno schermo forato con fenditure di spessore dell'ordine di centinaia di nanometri. Il risultato, che si può osservare nella Fig. V.2, mostra una sequenza di frange, molto simili a quelle che si ottengono con luce, con un fondo granuloso. Le frange non possono essere originate dall'interazione tra le particelle o delle particelle con lo schermo dovuta alla carica dell'elettrone. Infatti, esperimenti analoghi condotti con neutroni, producono risultati simili.

La spiegazione dei fenomeni interferenziali in termini quantistici si basa sulle proprietà della funzione d'onda. Infatti, chiamando rispettivamente ψ_1 e ψ_2 la funzione d'onda della particella qualora passi dalla fenditura 1 o dalla fenditura 2, abbiamo che in un punto dello schermo la funzione d'onda, a causa della linearità dell'equazione di Schroedinger, è rappresentata dalla somma delle due. La densità di probabilità è quindi data da:

$$P = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2 \operatorname{Re}(\psi_1 \psi_2^*). \quad (V.4)$$

I primi due termini a secondo membro sono le densità di probabilità parziali che si ottengono chiudendo a turno le due fenditure. Il terzo addendo è il termine di interferenza che produce le frange.

Il verificarsi di comportamenti ondulatori e la loro coesistenza con aspetti corpuscolari delle particelle è stato oggetto di studi e dibattiti. Questo dualismo è molto evidente negli esperimenti di interferenza. Infatti, quando si manda sulla fenditura una singola particella, sullo schermo si osserva la traccia di un singolo impatto. Ripetendo l'esperimento più volte, sullo schermo si osservano tracce distinte, distribuite casualmente senza ordine apparente. E' solo dopo migliaia di impatti che le tracce rivelano una figura di interferenza.

Effetti di interferenza tra particelle si osservano anche con atomi o molecole più pesanti rispetto alle particelle elementari. Allo stato attuale dell'arte, la particella più grossa che presenta comportamenti ondulatori è un composto di dimensioni nanometriche, detto fullerene C60.

È interessante notare che se si sostituiscono elettroni con singoli fotoni, prodotti utilizzando laser di bassissima intensità, si ottiene esattamente lo stesso schema: tracce singole e distribuite a caso per un basso numero di impatti, che si raggruppano in frange solo dopo moltissimi impatti.

Allora, elettroni, fotoni e simili sono onde o particelle? Nessuna delle due. Quello che possiamo dire è che non è possibile ideare esperimenti che permettano di rilevare contemporaneamente i due aspetti, misurando allo stesso tempo elementi della traiettoria della particella, che riuscirebbero a localizzarla, e le frange d'interferenza, che ne quantificherebbero la lunghezza d'onda, in perfetta sintonia con il principio di indeterminazione di Heisenberg.

V.2. Gli stati di Oscillatore Armonico, la dinamica Vibrazionale e le regole di transizione

Proseguiamo la nostra trattazione con un problema già analizzato, ovvero l'oscillatore armonico, che, essendo di centrale rilevanza, può essere ulteriormente approfondito senza pericolo di ridondanza.

Premettiamo, prima di entrare nello specifico, alcune questioni di natura formale.

Nello studio di problemi di meccanica quantistica viene spesso usata la notazione di Dirac detta dei Bra e dei Ket, in tale formalismo le autofunzioni di oscillatore armonico vengono indicate come

$$\begin{aligned} |0\rangle &\rightarrow \Phi_0(\xi), \\ |n\rangle &\rightarrow \Phi_n(\xi) \end{aligned} \tag{V.5}$$

e le relative proprietà di ortogonalità sono espresse tramite il prodotto scalare

$$\langle m | n \rangle = \delta_{m,n} \tag{V.6}$$

I vettori “**ket**”, detti anche vettori stato, $|n\rangle$ costituiscono, insieme ai loro coniugati “**bra**” $\langle m|$, un insieme ortonormale⁵⁹.

Come abbiamo già visto, le autofunzioni relative ad una determinata Hamiltoniana (che diremo “**imperturbata**” ed indicheremo con $\hat{H}_0$) rappresentano gli stati stazionari (o imperturbati) di quello specifico problema.

Stante la relazione di ortogonalità (V.6) gli stati, o meglio, i vettori stato sono linearmente indipendenti e dunque non sovrapponibili, come implicitamente contenuto nella nozione di ortogonalità.

⁵⁹ Si ricordi che il termine “bracket”, in inglese, significa parentesi.

Una transizione da uno stato ad un altro può essere garantita da un termine aggiuntivo alla Hamiltoniana, che diremo termine di interazione $\hat{H}_I$, che *“perturba”* il sistema determinando l'accoppiamento tra differenti stati del sistema.

Se $\hat{H}_I$ agisce come una perturbazione, nel senso che modifica di poco il sistema determinato da $\hat{H}_0$, la transizione di cui sopra può essere calcolata come il seguente valor medio

$$T_{m,n} \propto \langle m | \hat{H}_I | n \rangle, \quad (\text{V.7})$$

che in generale è una quantità complessa ($T_{m,n} = T_{n,m}^*$) e viene detta elemento di matrice di transizione (si veda il seguito per ulteriori specificazioni). La probabilità di transizione è data dal relativo modulo quadro

$$|T_{m,n}|^2 \propto |\langle m | \hat{H}_I | n \rangle|^2 \quad (\text{V.8})$$

Nelle eq. (V.5) abbiamo lasciato l'autofunzione di ordine zero, detta stato di vuoto, distinta dagli altri che saranno indicati come stati eccitati.

L'azione degli operatori di creazione e distruzione su uno stato $|n\rangle$ è specificata da

$$\begin{aligned} \hat{a}^+ |n\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \\ \hat{a} |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle, \\ \hat{a}^+ \hat{a} |n\rangle &= n |n\rangle. \end{aligned} \quad (\text{V.9})$$

Mentre, per quanto concerne lo stato di vuoto, avremo

$$\begin{aligned} (\hat{a}^+)^n |0\rangle &= \sqrt{n!} |n\rangle, \\ \hat{a} |0\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (\text{V.10})$$

Sebbene già contenuta nel formalismo descritto nel Cap. III, le relazioni precedenti rendono bene l'idea che l'azione dell'operatore di creazione è quella di “riempire” lo stato di vuoto, aggiungendo un quanto di eccitazione.

Come abbiamo già avuto modo di apprezzare, l'Hamiltoniana di oscillatore armonico, espressa in termini degli operatori di creazione e distruzione, si scrive come

$$\hat{H}_0 = \hbar \omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \hat{1} \right) \quad (\text{V.11})$$

L'azione di tale operatore su un generico stato di oscillatore armonico è quello di una “presa d'atto” del numero di eccitazione dello stato, ovvero

$$\hat{H}_0 |n\rangle = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle \quad (\text{V.12})$$

Ma non da' adito ad alcun termine di accoppiamento, ovvero un sistema quantistico rappresentato da una Hamiltoniana di tipo (V.11) non garantisce la possibilità di una transizione da un livello ad un altro.

Per introdurre un termine di interazione che garantisca tale possibilità, torniamo al caso relativo ad una particella carica vincolata da un potenziale quadratico ed in moto in un campo elettrico. Ricordando che gli operatori posizione e momento possono essere scritti in termini di quelli di creazione e distruzione, tramite le seguenti combinazioni hermitiane

$$\hat{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^+),$$

$$\frac{1}{i}\partial_{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}i}(\hat{a} - \hat{a}^+)$$
(V.13)

inferiamo da queste che il termine aggiuntivo all'Hamiltoniano di semplice oscillatore armonico (ovvero quello imperturbato che definisce gli autostati di oscillatore armonico) è scrivibile nella forma

$$\hat{H}_I = \hbar \Omega \hat{\xi} = \frac{\hbar \Omega}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^+)$$
(V.14)

Limitandoci solo a questo termine di interazione, la relative equazione di Schroedinger è data da

$$i\partial_t \Psi(\xi, t) = \frac{\Omega}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^+) \Psi(\xi, t)$$
(V.15)

Il processo descritto dalla (V.15) è dunque quello di un sistema dinamico in cui vengono creati o distrutti livelli di eccitazione di oscillatore armonico. Un esempio di un tale sistema dinamico è quello di Fig. V.3.

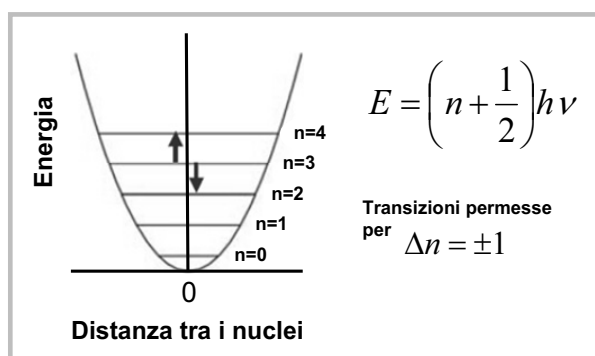


Fig. V.3 - Struttura dei livelli vibrazionali di una molecola biatomica. Si mostra che la spaziatura tra i livelli (almeno per quelli di ordine più basso) è costante, coerentemente con gli stati di oscillatore armonico. Ricordiamo che le regole di transizione tra un livello ed un altro impongono che $\Delta n = \pm 1$.

Poiché la struttura della molecola è tale da permetterci di considerare la parte nucleare come un dipolo, l'applicazione di un campo elettrico esterno produce un termine di accoppiamento del tipo (V.14) responsabile delle transizioni tra i vari livelli energetici. La regola di selezione che emerge in un passaggio da un livello ad un altro è legata alla struttura dell'Hamiltoniano di interazione che permette l'emissione o l'assorbimento di un solo quanto di eccitazione, pertanto potremo avere transizioni permesse tra i soli stati con $\Delta n = \pm 1$.

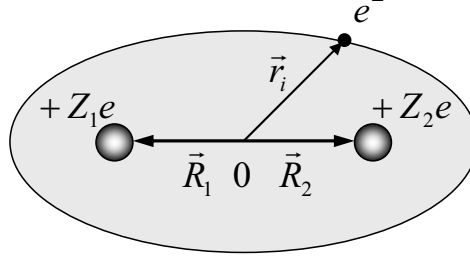


Fig. V.4 - Struttura dipolare di una molecola biatomica, dove $R_{1,2}$ indica la distanza dei nuclei con numero atomico $Z_{1,2}$ dal comune centro del sistema. Il momento di dipolo elettrico è dato da $\vec{p} = -e \sum_i \vec{r}_i + Z_1 e \vec{R}_1 + Z_2 e \vec{R}_2$.

Da un punto di vista matematico il problema può essere visto come segue, supponiamo di dover calcolare i valori medi dell'operatore $\hat{H}_I$ tra due possibili stati $|m\rangle, |n\rangle$ in base alla discussione precedente potremo determinare l'elemento di matrice di transizione come segue

$$T_{m,n} \propto \langle m | \hat{H}_I | n \rangle = \hbar \Omega (\langle m | \hat{a} + \hat{a}^+ | n \rangle) = \hbar \Omega (\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1}) \quad (V.16)$$

Da cui segue che gli unici elementi di matrice non nulli e quindi relativi a transizioni ammesse sono quelli con $\Delta n = \pm 1$

Cercheremo ora di completare la precedente disamina considerando la soluzione dell'eq. (V.15) provando a coglierne il significato fisico alla luce di quanto appena detto.

Premettiamo però che non siamo interessati (e non potremmo esserlo) ad un problema di stati stazionari e quindi agli autovalori, perché il processo che stiamo considerando induce transizioni tra i vari livelli, che sperimentalmente si traducono, nel caso della dinamica molecolare, nella emissione o nell'assorbimento di un fotone infrarosso. Dovremo pertanto ottenere la soluzione non stazionaria dell'eq. Di Schroedinger ovvero quella dipendente dal tempo.

L'utilizzo del metodo dell'operatore di evoluzione ci permette di scrivere la soluzione della (V.14) come segue

$$\Psi(\xi, t) = e^{-i \frac{\hat{H}_I t}{\hbar}} \Psi(\xi, 0) \quad (V.17)$$

Se l'interazione avviene per un tempo molto breve, oppure l'interazione è molto debole siamo autorizzati a sviluppare il serie l'operatore esponenziale fermanoci all'ordine più basso, ovvero

$$e^{-i \frac{\hat{H}_I t}{\hbar}} \cong \hat{1} - i \frac{\hat{H}_I t}{\hbar} \quad (V.18)$$

Possiamo dunque scrivere

$$T_{m,n} \cong \langle m | \hat{1} - i \frac{\hat{H}_I t}{\hbar} | n \rangle = \delta_{m,n} - i \Omega t (\sqrt{n} \delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{m,n+1}) \quad (V.19)$$

La probabilità di transizione tra lo stato $|m\rangle = |n+1\rangle$ e $|n\rangle$ è dunque data da

$$|T_{m,n}|^2 \cong (n+1) (\Omega t)^2 \quad (V.20)$$

Una idea “geometrica” del perché transizioni del tipo con $\Delta n = 5$ o $\Delta n = 3$ hanno probabilità nulla è offerta dalla Fig. V.5.

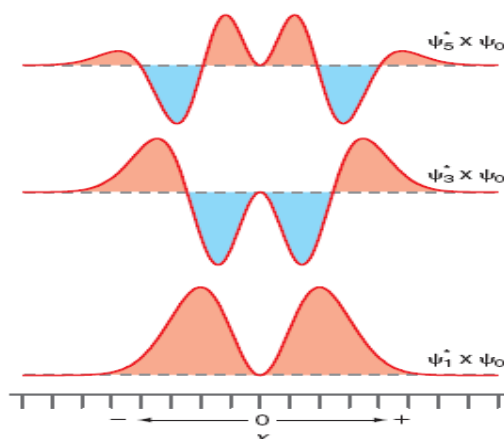


Fig. V.5 - Stati di oscillatore armonico e transizioni di dipolo. Si mostra visivamente perché l'integrale di funzioni del tipo $\varphi_3 x \varphi_0$ e $\varphi_5 x \varphi_0$ debba essere nullo mentre quello relativo a $\varphi_1 x \varphi_0$, non avendo contributi negativi è diverso da zero.

Abbiamo visto dalla discussione precedente come dal formalismo stesso emergano le regole di transizione associate all'assorbimento o all'emissione di un fotone in processi che coinvolgano le vibrazioni molecolari.

Lo stesso criterio può essere a problemi, discussi nel capitolo precedente relativi alle transizioni che coinvolgono stati di momento angolare.

Per rendere l'analogia più evidente introduciamo i cosiddetti “ladder operators”⁶⁰ (o operatori di innalzamento e abbassamento) di momento angolare⁶¹

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i \hat{L}_y, \quad (\text{V.21})$$

che godono delle seguenti proprietà

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ \hat{L}_- &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z, \\ \hat{L}_- \hat{L}_+ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z, \\ [\hat{L}_+, \hat{L}_-] &= 2\hbar \hat{L}_z, \\ (\hat{L}_{\pm})^{\dagger} &= \hat{L}_{\mp} \end{aligned} \quad (\text{V.22})$$

Utilizzando la notazione di Dirac, indicheremo uno stato di momento angolare come

$$\begin{aligned} Y_l^m(\vartheta, \phi) &= c_m |l, m\rangle, \\ \langle l, m | l', m' \rangle &= \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}, \\ c_m &= \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (\text{V.23})$$

⁶⁰ Ladder operators è un termine abbastanza generico che fa riferimento ad una intera classe di operatori che giocano il ruolo di creazione o distruzione, pertanto anche gli operatori di oscillatore armonico appartengono a tale famiglia.

⁶¹ Lo stesso vale per il momento angolare totale $\hat{J}$ si veda il seguito.

per i quali possiamo stabilire le relazioni

$$\begin{aligned}\hat{L}^2 |l, m\rangle &= \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle, \\ \hat{L}_z |l, m\rangle &= \hbar m |l, m\rangle,\end{aligned}\tag{V.24}$$

E' evidente che essendo $\hat{L}_+$ e $\hat{L}_-$ reciprocamente hermitiani coniugati, avremo anche

$$\begin{aligned}\langle l, m | \hat{L}_+ \hat{L}_- | l, m \rangle &= \hbar^2 [l(l+1) - m^2 + m], \\ \langle l, m | \hat{L}_- \hat{L}_+ | l, m \rangle &= \hbar^2 [l(l+1) - m^2 - m], \\ \langle l, m | [\hat{L}_+, \hat{L}_-] | l, m \rangle &= 2\hbar m\end{aligned}\tag{V.25}$$

Per determinare l'effetto separato degli operatori $\hat{L}_-$ e $\hat{L}_+$ sullo stato di momento angolare, notiamo che entrambi commutano con l'operatore $\hat{L}^2$, per cui la loro azione su uno stato di momento angolare non cambia il valore di l . Inoltre, notato che

$$\begin{aligned}[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] &= \pm \hbar \hat{L}_\pm \\ \hat{L}_z (\hat{L}_\pm |c_m\rangle) &= (\hat{L}_\pm \hat{L}_z + [\hat{L}_z, \hat{L}_\pm]) |c_m\rangle = \hbar(m \pm 1) (\hat{L}_\pm |c_m\rangle)\end{aligned}\tag{V.26}$$

potremo concludere che

$$\hat{L}_\pm |l, m\rangle = C_\pm |l, m \pm 1\rangle.\tag{V.27}$$

Per quanto concerne il calcolo dei coefficienti $C_\pm$ procederemo ponendo

$$|\Psi_\pm\rangle = \hat{L}_\pm |c_m\rangle = C_\pm |l, m \pm 1\rangle\tag{V.28}$$

inoltre notando che, in conseguenza della condizione $(\hat{L}_\pm)^\dagger = \hat{L}_\mp$, si ottiene

$$\langle \Psi_\pm | \Psi_\pm \rangle = \langle l, m | (\hat{L}_\pm)^\dagger \hat{L}_\pm | l, m \rangle = |C_\pm|^2\tag{V.29}$$

inferiamo, grazie alle eq. (V.20), l'espressione esplicita

$$C_\pm = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}\tag{V.30}$$

da cui segue

$$\begin{aligned}\hat{L}_+ |c_l\rangle &= 0, \\ \hat{L}_- |c_{-l}\rangle &= 0\end{aligned}\tag{V.31}$$

L'analogia con il formalismo degli operatori di creazione e distruzione è dunque evidente (si vedano i commenti alla fine del Capitolo per ulteriori dettagli). Consideriamo allora una Hamiltoniana di interazione del tipo

$$\hat{H} = \Omega(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \quad (\text{V.32})$$

che descrive transizioni con $\Delta m = \pm 1$ e che può, dunque, essere trattata in perfetta analogia con quanto fatto nel caso delle transizioni di oscillatore armonico, per cui

$$T_{m,n} \propto \langle l, m | \hat{H}_I | l, n \rangle = \Omega \langle l, m | \hat{L}_+ + \hat{L}_- | l, n \rangle = \hbar \Omega (C_+ \delta_{m,n+1} + C_- \delta_{m,n-1}) \quad (\text{V.33})$$

Le considerazioni svolte in questo paragrafo forse disperdono un poco la nebbia concettuale che ci portavamo dai capitoli precedenti su come si dovesse trattare un processo di transizione tra stati quantici, nei prossimi paragrafi cercheremo di aggiungere ulteriori elementi di chiarificazione.

V.3. Transizioni tra stati quantistici e regole di selezione

Uno degli aspetti di maggiore utilità di un sistema di funzioni ortogonali è quello che questi forniscono una base su cui sviluppare altre funzioni. Ad esempio le autofunzioni di oscillatore armonico possono essere utilizzate per “decomporre” una data funzione $f(x)$ nelle sue componenti

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x) \quad (\text{V.34})$$

I cui coefficienti, in virtù delle proprietà di ortonormalità delle funzioni $\varphi_n(x)$, sono dati da

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_n(x) f(x) dx \quad (\text{V.35})$$

Ovviamente la possibilità di espandere una funzione generica in serie di autofunzioni di oscillatore armonico è legata alle condizioni di esistenza dell'integrale in eq. (V.35), per cui non tutte le funzioni sono espandibili in tal senso.

In base alla relazione precedente, possiamo concludere che, supposti le $\varphi_n(x)$ come i vettori unitari di uno spazio vettoriale astratto, lo sviluppo (V.34) corrisponde alla decomposizione del “vettore” $f(x)$ nelle sue componenti di vettori stato di oscillatore armonico.

“Traducendo” l'eq. (V.34) nel linguaggio del formalismo di Dirac e ponendo $f(x) \equiv |\nu\rangle$ possiamo scrivere

$$|\nu\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle \quad (\text{V.36})$$

Il prodotto

$$\langle m | \nu \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \delta_{n,m} = c_m \quad (\text{V.37})$$

costituisce una sorta di proiezione del vettore $|\nu\rangle$ sulla componente $|m\rangle$.

In termini più generali diremo che

$$\hat{P} = |n\rangle\langle n| \quad (V.38)$$

Costituisce un operatore di proiezione e che la base associata ai vettori stato è completa se sussiste l'identità

$$\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| = \hat{1} \quad (V.39)$$

Ritorniamo ora a quanto trattato in precedenza e scriveremo la soluzione del problema (V.15), in notazione di Dirac, come segue

$$|\alpha(t)\rangle = e^{-i\Omega t \frac{(\hat{a} + \hat{a}^+)}{\sqrt{2}}} |0\rangle \quad (V.40)$$

Dove $|\alpha(t)\rangle$ rappresenta l'evoluzione in un generico stato che può anche risultare essere la combinazione di vari stati di oscillatore armonico.

L'unico modo di sapere dove si va a parare, partendo dallo stato di vuoto, è dare un senso alla soluzione formale contenuta in (V.40). L'utilizzo della regole di disaccoppiamento operatoriale⁶² (**Es**) ci permettono di scrivere che

$$|\alpha(t)\rangle = e^{-\frac{(\Omega t)^2}{4}} e^{-i\Omega t \frac{\hat{a}^+}{\sqrt{2}}} e^{-i\Omega t \frac{\hat{a}}{\sqrt{2}}} |0\rangle \quad (V.41)$$

e, tenuto conto che

$$e^{-i\Omega t \frac{\hat{a}}{\sqrt{2}}} |0\rangle = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-i\Omega t)^r}{r! \sqrt{2}^r} (\hat{a})^r |0\rangle = |0\rangle \quad (V.42)$$

è possibile ottenere il seguente risultato

$$\begin{aligned} |\alpha(t)\rangle &= e^{-\frac{(\Omega t)^2}{4}} e^{-i\Omega t \frac{\hat{a}^+}{\sqrt{2}}} |0\rangle = e^{-\frac{(\Omega t)^2}{4}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-i\Omega t)^r}{r! \sqrt{2}^r} (\hat{a}^+)^r |0\rangle = \\ &= e^{-\frac{(\Omega t)^2}{4}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-i\Omega t)^r}{\sqrt{2}^r r!} |r\rangle \end{aligned} \quad (V.43)$$

La funzione d'onda $|\alpha(t)\rangle$ è, come ci aspettavamo, specificata da una somma di stati di oscillatore armonico.

Cerchiamo ora di capire quale sia il significato fisico della eq. (V.43), che rappresenta una serie scrivibile come

⁶² Il termine disaccoppiamento nasce dal fatto che, essendo gli operatori di creazioni e distruzione non commutanti, non vale la proprietà dell'esponenziale per cui $e^{-i\Omega t \frac{(\hat{a} + \hat{a}^+)}{\sqrt{2}}} = e^{-i\frac{\Omega t}{\sqrt{2}} \hat{a}} e^{-i\frac{\Omega t}{\sqrt{2}} \hat{a}^+} = e^{-i\frac{\Omega t}{\sqrt{2}} \hat{a}^+} e^{-i\frac{\Omega t}{\sqrt{2}} \hat{a}}$ e pertanto come vedremo in Es esistono metodi specifici per tenere conto di come debba essere disaccoppiato l'esponenziale, tramite opportune tecniche di ordinamento.

$$\sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-i\Omega t)^r}{r! \sqrt{2^r}} (\hat{a}^+)^r |0\rangle = |0\rangle - i \frac{(\Omega t)}{\sqrt{2}} |1\rangle - \frac{(\Omega t)^2}{2\sqrt{2}} |2\rangle + \dots \quad (\text{V.44})$$

il processo di riempimento dello stato iniziale (supposto essere uno stato di vuoto) non avviene tramite la cessione di un solo fotone, ma attraverso processi che coinvolgono l'emissione di due o più fotoni.

Esserci limitati all'ordine più basso dell'interazione significa che abbiamo considerato il processo per tempi di interazione molto brevi o per intensità del campo basse.

Se tale condizione non è soddisfatta le transizioni potranno anche dar luogo a effetti in cui vengono assorbiti (o emessi) due o più fotoni.

Chiarito quanto sopra facciamo notare che la probabilità di trovare lo stato $|\alpha(t)\rangle$ nel livello $|m\rangle$ è data dalla seguente operazione di proiezione

$$P_m(t) = \left| \langle m | \alpha(t) \rangle \right|^2 = e^{-\frac{(\Omega t)^2}{2}} \frac{(\Omega t)^{2m}}{2^m m!} \quad (\text{V.45})$$

che è una conseguenza della proprietà di ortogonalità (V.10). La funzione (V.21) è una distribuzione di Poisson (Fig. V.6).

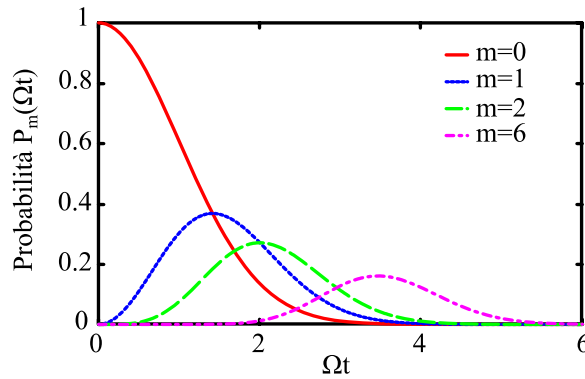


Fig. V.6 - Probabilità (eq. V.40) in funzione di Ωt di trovare lo stato $|\alpha(t)\rangle$ in uno stato $|m\rangle$. Vengono riportate le distribuzioni per $m=0,1,2,6$.

Coerentemente con quanto detto in precedenza, le probabilità di transire dallo stato fondamentale ad uno di ordine più alto diventano più basse al crescere dell'ordine e si spostano verso i tempi (o le intensità di accoppiamento Ω) maggiori.

Una questione importante che ci preme sottolineare è che un sistema quantistico se si trova in un suo stato naturale non compie spontaneamente alcuna transizione⁶³. L'unico modo per obbligare il sistema a portarsi ovvero a transire verso un nuovo stato è quello di perturbarlo fornendogli dell'energia. Nel caso atomico o molecolare il modo più naturale è quello di sottoporlo ad un campo elettromagnetico, come quello associato ad un'onda laser. La presenza dei campi elettrici e magnetici associati all'onda causa gli effetti di transizione associati al dipolo elettrico e/o magnetico.

Una applicazione diretta di quanto detto è relativo alle transizioni molecolari come quelle illustrate nel precedente capitolo, in cui si passa da un livello elettronico ad un altro e contemporaneamente la transizione avviene tramite l'assorbimento di un fotone con energia sufficientemente alta (tipicamente nell'UV) verso uno stato eccitato di oscillatore armonico. Non entreremo nei dettagli del calcolo, ritenendo l'esempio sufficientemente esplicativo.

⁶³ Le transizioni dette spontanee sono quelle che portano il sistema alla minima energia e non ce ne occuperemo.

Con il termine transizione abbiamo dunque indicato un processo che permetta il passaggio da uno stato quantistico ad un altro. Quanto accade in tali processi, che sono il risultato di una interazione del sistema con un agente esterno, deve avvenire in *“ossequio”* alle leggi fisiche, prima di tutte la conservazione dell'energia.

il fatto che nelle transizioni vibrazionali ci sia una regola di selezione del tipo prima descritto è dovuto a tale legge di conservazione e al fatto che la meccanica quantistica caratterizza un sistema tramite numeri quantici che assumono valori interi. L'energia aggiunta o sottratta al sistema è il quanto associato al numero quantico di oscillatore armonico, ovvero un fotone nella regione infrarossa.

Ovviamente altre quantità devono conservarsi e analoghe considerazioni valgono nel caso del momento angolare, transizioni tra un livello rotazionale ed un altro implicano un salto di una unità di momento angolare ovvero $|\Delta J| = 1$.

Una transizione tra due stati con momento angolare diverso può essere indotta da un effetto di dipolo elettrico, ovvero, semplificando, da un termine nell'Hamiltoniana dello stesso tipo considerato in precedenza, che in questo caso scriveremo come $\hat{H}_I = \hat{\vec{d}} \cdot \vec{E}$ dove $\hat{\vec{d}}$ è l'operatore di momento dipolare.

Nella eq. (V.46) abbiamo riportato le armoniche sferiche, ovvero le funzioni d'onda relative alla componente angolare degli stati di un sistema quantistico, limitandoci a $J=0,1,2$ tutte con $m=0$.

$$\begin{aligned}
 j = 0, m = 0 \quad Y_0^0(\vartheta, \phi) &= \frac{1}{(4\pi)^{\frac{1}{2}}} = |0, 0\rangle \\
 j = 1, m = 0 \quad Y_1^0(\vartheta, \phi) &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cos(\vartheta) = |1, 0\rangle \\
 j = 2, m = 0 \quad Y_2^0(\vartheta, \phi) &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (3\cos(\vartheta) - 1) = |2, 0\rangle
 \end{aligned} \tag{V.46}$$

Come abbiamo già avuto modo di vedere le armoniche sferiche costituiscono un sistema ortogonale per cui eventuali transizioni da uno stato ad un altro presuppongono processi che e mostreremo che le transizioni di dipolo ammesse sono quelle con $\Delta J = 1$ e non altre. In questo caso assumendo che l'Hamiltoniano di interazione sia del tipo $(\hat{H} = \mu \cdot \cos(\vartheta), \mu = d E)$ avremo

$$T^{J0} = \langle J, 0 | \hat{H}_I | 0, 0 \rangle = \mu \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} Y_0^J(\vartheta, \phi) \cos(\vartheta) Y_0^0(\vartheta, \phi) \sin(\vartheta) d\vartheta \tag{V.47}$$

ed è facile dimostrare che

$$\begin{aligned}
 T^{10} &= \frac{\sqrt{3}}{3} \mu, \\
 T^{20} &= 0
 \end{aligned} \tag{V.48}$$

Ci si potrebbe chiedere cosa o chi sia responsabile della perdita (o dell'acquisto) di una unità di momento angolare, la risposta è che nella transizione viene emesso un fotone che è una particella dotata di momento angolare intrinseco e, a differenza dello spin dell'elettrone, corrisponde ad una unità di $\hbar$.

Nella Fig. V.7 riportiamo un ulteriore schema di interazione radiazione campo magnetico esterno, che rende conto di quanto già discusso anche nel secondo Capitolo. La radiazione esterna perturba il sistema (che ha a disposizione livelli energetici da riempire) e se portato al livello superiore può riportarsi a quello inferiore restituendo quanto acquisito o emettere in maniera stimolata, se prima di decadere viene fatto interagire con un fotone della stessa natura di quello precedente.

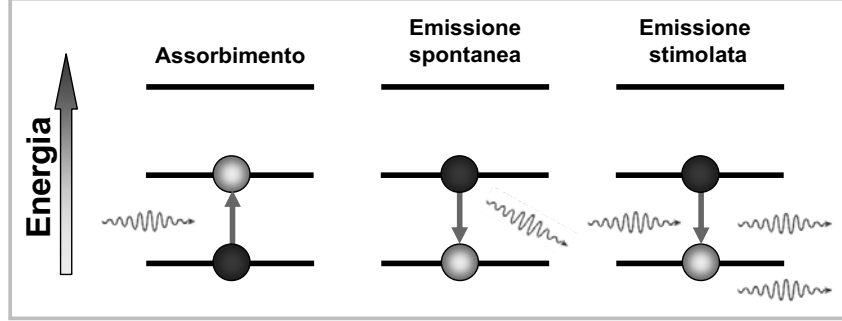


Fig. V.7 – Schema dei processi di assorbimento ed emissione.

Le transizioni descritte fino ad ora sono di tipo radiativo, ma non esistono solo queste. Un sistema può essere eccitato anche tramite urti e in questo caso le regole di selezione discusse non valgono.

V.4. Stati Coerenti di Oscillatore Armonico

In questo paragrafo accenneremo ad un problema di grande importanza, ma che non approfondiremo oltre, che grande rilevanza nello studio dei processi coerenti, come ad esempio quelli relativi alla radiazione prodotta dai laser.

Discuteremo infatti gli stati coerenti di oscillatore armonico, le cui proprietà emergono in maniera piuttosto semplice dal formalismo sviluppato in precedenza.

Ritornando infatti allo stato definito dall'eq. (V.45) notiamo che esso è un autostato dell'operatore di distruzione, infatti

$$\begin{aligned}
 \hat{a} | \alpha(t) \rangle &= e^{-\frac{(\Omega t)^2}{4}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-i\Omega t)^r}{\sqrt{2^r r!}} \hat{a} | r \rangle = \\
 &= e^{-\frac{(\Omega t)^2}{4}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-i\Omega t)^r}{\sqrt{2^r r!}} \sqrt{r} | r-1 \rangle = e^{-\frac{(\Omega t)^2}{4}} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-i\Omega t)^r}{\sqrt{2^r (r-1)!}} | r-1 \rangle \\
 &= c | \alpha(t) \rangle, \\
 c &= (-i \frac{\Omega t}{\sqrt{2}})
 \end{aligned} \tag{V.49}$$

Questo risultato, apparentemente poco significativo, ha conseguenze rilevanti. Infatti è facile verificare che $| \alpha(t) \rangle$ non è un autostato dell'operatore di creazione, infatti

$$\hat{a}^+ | \alpha(t) \rangle \neq c^* | \alpha(t) \rangle \tag{V.50}$$

che vale la relazione

$$\langle \alpha(t) | \hat{a}^+ = \langle \alpha(t) | c^* \tag{V.51}$$

e infine che

$$\langle \alpha(t) | \alpha(t) \rangle = 1 \quad (\text{V.52})$$

Una conseguenza estremamente rilevante delle relazioni precedenti è che da queste segue che lo stato coerente prima definito è a minima indeterminazione.

La cosa può essere dimostrata piuttosto facilmente. Possiamo infatti calcolare gli scarti quadratici medi degli operatori posizione e momento in maniera piuttosto semplice. Applicando la definizioni ordinaria di r. m. s., avremo

$$\sigma_{\xi}^2 = \langle \alpha(t) | \hat{\xi}^2 | \alpha(t) \rangle - \left| \langle \alpha(t) | \hat{\xi} | \alpha(t) \rangle \right|^2 \quad (\text{V.53})$$

Inoltre, in base alle equazioni (V.13) e (V.22) otteniamo

$$\sigma_{\xi}^2 = \frac{1}{2} \left[c^2 + (c^+)^2 + 2|c|^2 + 1 - (c^2 + (c^*)^2 + 2|c|^2) \right] = \frac{1}{2} \quad (\text{V.54})$$

e analogamente per quanto riguarda il momento

$$\sigma_{p_{\xi}}^2 = \frac{1}{2} \quad (\text{V.55})$$

tornando alle variabili fisiche non dimensionali concludiamo che

$$\sigma_x \sigma_p = \frac{\hbar}{2}. \quad (\text{V.56})$$

Stati di questo tipo vengono detti coerenti perché nascono dalla sovrapposizione di vari stati quantistici e si comportano come un unico stato, inoltre hanno proprietà quasi classiche nel senso che non solo sono stati a minima indeterminazione, a differenza degli stati di Fock $|n\rangle$ di oscillatore armonico, la cui indeterminazione cresce, come abbiamo visto, con l'aumentare dell'ordine. Queste considerazioni risolvono il paradosso discusso nel Cap. III, allorché abbiamo discusso la corrispondenza tra distribuzioni di probabilità classica e quantistica nel caso di alti valori dell'ordine dello stato. Il passaggio dalla meccanica quantistica a quella classica va fatto passando per gli stati coerenti e non attraverso quelli di Fock⁶⁴.

⁶⁴ La generazione sperimentali degli stati coerenti è piuttosto semplice, la luce laser è costituita da stati di questo tipo e che sono difficilmente distinguibili da quelli classici. Viceversa la creazione degli stati di Fock è molto complicata e richiede l'utilizzo di tecniche che sono state sviluppate solo in questi anni. Invitiamo pertanto il Lettore a consultare l'articolo Max Hofheinz, et al. **“Generation of Fock states in a superconducting quantum circuit”** Vol 454| 17 July 2008| doi:10.1038/nature07136

V.5. Vibrazioni Reticolari e Fononi

Abbiamo insistito sull'oscillatore armonico perché, lo ribadiamo, la sua importanza è praticamente universale in Fisica Teorica e Sperimentale, volendo rendere meno vaga tale affermazione notiamo che, in base al principio di minima energia, tutti i sistemi fisici (stabili) sono portati ad oscillare intorno ad una posizione di equilibrio, ergo la centralità della fenomenologia associata all'oscillatore armonico.

In questo paragrafo tratteremo il problema delle oscillazioni reticolari della struttura cristallina di un solido e come la sua trasposizione in termini quanto meccanici dia la possibilità di comprendere proprietà essenziali come quelle relative ai calori specifici.

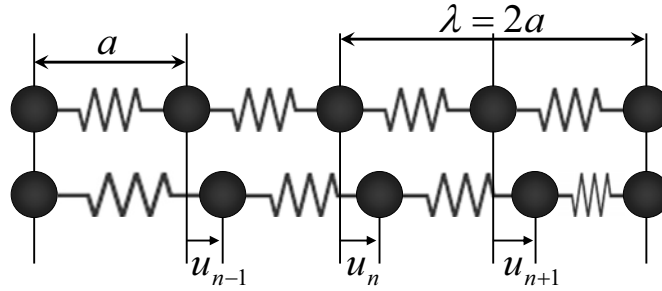


Fig. V.8 - Schema del reticolo unidimensionale. Il modello è quello di una catena lineare costituita da ioni identici di massa m , separati da una distanza a , soggetti ad un legame di tipo elastico la cui costante di richiamo è indicata con α . $\lambda = 2a$ è la lunghezza d'onda minima compatibile con le dimensioni reticolari e $\omega_{\max} = \sqrt{4a/m}$ è la frequenza massima di oscillazione.

Il modello cui faremo riferimento è estremamente semplice ed è quello di una catena lineare costituita da ioni identici di massa m , che assumeremo essere legati da un legame di tipo elastico, come mostrato in Fig. V.8. La posizione di equilibrio dello ione n -esimo all'interno del reticolo è data da $R_n = na$ dove a è la costante reticolare (ovvero la distanza tra i singoli ioni). Lo spostamento dalla condizione di equilibrio è

$$r_n = R_n + u_n \quad (\text{V.57})$$

applicando la legge di Hooke e limitando l'interazione ai primi vicini si ottiene

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_n &= \alpha[(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1})] = \\ &= \alpha[-2u_n + u_{n+1} + u_{n-1}] \end{aligned} \quad (\text{V.58})$$

dove α rappresenta la costante di richiamo, che costituiscono un sistema di N equazioni accoppiate e la relativa Hamiltoniana può essere scritta come

$$\hat{H} = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{\alpha}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1})^2 \quad (\text{V.59})$$

La soluzione delle eq. (V.58) può essere scritta nella forma di un'onda viaggiante, ovvero

$$u_n = u_0 e^{i(nqa - \omega t)} \quad (\text{V.60})$$

dove $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ è il vettore d'onda del modo, che lasceremo per il momento non specificato insieme alla lunghezza d'onda.

Una volta inserita l'eq. (V.60) nella (V.58) otteniamo la condizione

$$\omega^2 = 2\Omega^2(1 - \cos(qa)) = 4\Omega^2 \left[\sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right]^2, \quad (V.61)$$

$$\Omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$$

che rappresenta la cosiddetta relazione di dispersione e quando è soddisfatta la vibrazione può propagarsi all'interno del reticolo stesso.

La velocità di propagazione è legata alla velocità di gruppo dell'onda, ovvero

$$v_g = \frac{\partial}{\partial q} \omega = 2\Omega \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| \quad (V.62)$$

La lunghezza d'onda minima compatibile con le dimensioni reticolari è $\lambda = 2a$ (si veda la Fig. V.8) ed in questo caso l'onda risulta essere stazionaria ($v_g = 0$).

Qualora volessimo trasporre i precedenti risultati al caso quantistico, potremmo considerare i singoli modi di vibrazione come eccitazioni quantistiche e scrivere l'energia del modo come

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (V.63)$$

e associare ad ogni singola eccitazione una energia $\hbar \omega$ e un momento $\hbar q$. Si tratta dunque di una interpretazione che ci porta a considerare tali modi di oscillazione in maniera analoga ai fotoni e infatti tali stati quantistici vengono detti **fononi**.

Detto questo, facciamo un ulteriore salto concettuale considerando il reticolo come una sorta di corpo nero. Per cui potremo utilizzare la legge di Planck per stimare l'energia interna e derivare il calore specifico.

Senza scendere nei dettagli della derivazione scriveremo l'energia interna come⁶⁵

$$U = 3 \cdot \frac{V \hbar}{2 \pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}, \quad (V.64)$$

$$\omega_D = \sqrt[3]{\left(\frac{6 \pi^2 N}{V} \right)} v_s$$

La frequenza ω_D è nota come frequenza di Debye ed è la massima frequenza che il reticolo può assumere e dipende dalla densità dei modi $\frac{N}{V}$ ⁶⁶.

⁶⁵ Il fattore 3 in fronte all'integrale è dovuto al numero dei gradi di polarizzazione del modo.

La derivazione della relazione precedente richiede una relazione di dispersione semplice ($\omega = q v_s$) e $v_s = v_g$ è la velocità di propagazione della vibrazione all'interno del solido.

E' conveniente, perché più trasparente da un punto di vista fisico, scrivere l'espressione precedente come

$$U = 9 N K T \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (V.65)$$

$$\Theta = \frac{\hbar \omega_D}{K}$$

dove abbiamo indicato con Θ la temperatura di Debye.

I calori specifici del solido ottenuti tramite l'eq. (V.64) sono dati da

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 9 N K \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (V.66)$$

La relazione precedente, dovuta a Debye, si accorda bene con i dati sperimentali (si veda la Fig. V.9) e include la legge di Dulong e Petit ($C_v \propto T^3$) che risulta essere una cattiva approssimazione alle basse temperature.

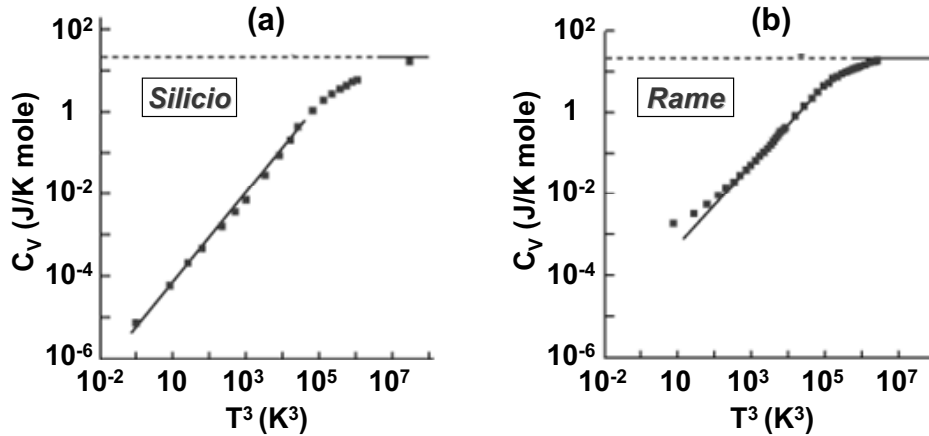


Fig. V.9 – Grafico della funzione di Debye per il calore specifico. La curva teorica viene confrontata con i dati sperimentali relativi al Silicio (a) e al Rame (b). Il modello di Debye predice correttamente la dipendenza a bassa temperatura del calore specifico molare. Tale modello coincide ad alta temperatura con il modello classico di Dulong-Petit. A temperatura intermedia, a causa delle ipotesi semplicistiche sulla distribuzione dei fononi, non rispetta perfettamente i risultati sperimentali.

Abbiamo dunque visto che l'utilizzo della meccanica quantistica ci permette di rendere conto della fenomenologia che attiene a problemi di dinamica atomica e/o molecolare, ma anche a questioni di natura diversa che caratterizzano quantità macroscopiche come i calori specifici. Accenneremo nei commenti, alla fine del capitolo, all'importanza di quanto discusso nello studio dei fenomeni di *superconduttività*.

⁶⁶ Non è difficile rendersi conto che ponendo $V = L^3$ la relazione esistente tra la frequenza di vibrazione del reticolo e la velocità dell'onda che in esso si propaga deve essere $(\omega_D L)^3 \propto v_s^3$.

V.6. Moto “quantistico” degli elettroni in un campo magnetico e stati di Landau

Nei capitoli precedenti abbiamo trattato il problema quantistico, relativo ad una particella carica in moto in un campo elettrico, ma non abbiamo ancora detto alcunché in merito al moto di una particella, non vincolata da altro potenziale, in moto in un campo magnetico statico, definito dal vettore

$$\vec{B} \equiv (0, 0, B) \quad (\text{V.67})$$

L'Hamiltoniano che regola l'evoluzione di una carica (nella fattispecie un elettrone) in un campo magnetico si può scrivere nella forma

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[(\hat{p}_x + e \hat{A}_x)^2 + (\hat{p}_y + e \hat{A}_y)^2 \right] \quad (\text{V.68})$$

$$\vec{A} \equiv \left(-\frac{By}{2}, \frac{Bx}{2}, 0 \right), \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

dove con $\vec{A}$ abbiamo indicato il potenziale magnetico nella cosiddetta Gauge simmetrica. Tramite la trasformazione di coordinate

$$\begin{aligned} (x, p_x) &\rightarrow (X, R_x) \\ (y, p_y) &\rightarrow (Y, R_y) \end{aligned} \quad (\text{V.69})$$

dove

$$\begin{aligned} \hat{x} &= \hat{X} - \hat{R}_x, & \hat{Y} &= \hat{y} - \hat{R}_y, \\ \hat{R}_x &= -\frac{\hat{p}_y + e\hat{A}_y}{eB}, & \hat{R}_y &= \frac{\hat{p}_x + e\hat{A}_x}{eB} \end{aligned} \quad (\text{V.70})$$

L'introduzione degli operatori in eq. (V.70) permette di riscrivere l'operatore Hamiltoniano nella seguente forma concisa

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hbar \omega_c \hat{R}^2, \\ \hat{R}^2 &= \hat{R}_x^2 + \hat{R}_y^2, \\ \omega_c &= \frac{eB}{m} \end{aligned} \quad (\text{V.71})$$

E il fatto particolarmente rilevante della precedente trasformazione è rappresentato dalle seguenti relazioni di commutazione

$$\begin{aligned} [\hat{X}, \hat{Y}] &= -i l_c^2 \hat{1}, \\ [\hat{R}_x, \hat{R}_y] &= -i l_c^2 \hat{1}, \\ l_c &= \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \end{aligned} \quad (\text{V.72})$$

nelle equazioni precedenti ω_c e l_c sono la frequenza di ciclotrone e la lunghezza magnetica, rispettivamente.

Se si introducono gli operatori di creazione e distruzione definiti tramite le combinazioni lineari

$$\begin{aligned}\hat{a} &= \frac{1}{\sqrt{2}l_m}(\hat{R}_y - i\hat{R}_x), \\ \hat{a}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}l_m}(\hat{R}_y + i\hat{R}_x)\end{aligned}\tag{V.73}$$

otteniamo la seguente Hamiltoniana

$$\hat{H} = \hbar\omega_c\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\hat{1}\right)\tag{V.74}$$

Le cui autofunzioni sono quelli che vengono detti gli stati di Landau. Si tratta di autofunzioni di oscillatore armonico definite in uno spazio bidimensionale le cui curve di livello sono caratterizzate da una r. m. s. crescente. Il modo fondamentale ha un raggio quadratico medio dell'orbita pari alla lunghezza magnetica, mentre quella dei modi di ordine superiore cresce come

$$\langle \hat{R}^2 \rangle_n = (2n+1)l_c^2\tag{V.75}$$

Gli stati di Landau giocano un ruolo di fondamentale importanza per lo studio dell'effetto Hall quantistico e nelle proprietà dei solidi in generale, ma non ci addentreremo nello studio di tali problematiche.

In questo paragrafo abbiamo discusso gli aspetti essenziali della teoria degli stati di Landau, era nostro intento fornire tali nozioni in armonia con le trattazioni sviluppate in precedenza. Riteniamo comunque che quanto appreso, se ben meditato, possa costituire una buona base per ulteriori approfondimenti.

V.7. Eccitoni, interazioni correlate Elettrone-Lacuna e Nano-Materiali.

Nel Cap. III abbiamo fatto riferimento alla dinamica elettrone lacuna all'interno dei semiconduttori, abbiamo discusso della dinamica degli eccitoni e dell'esistenza dei quantum dots.

Gli eccitoni sono, come abbiamo visto, sistemi legati di tipo idrogenoide con una dimensione tipica (per quanto riguarda quelli di Wannier-Mott) di decine di costanti reticolare ed energie di legame dell'ordine di qualche meV .

Nella Fig. V.10 riportiamo lo schema di un eccitone insieme alle relative dimensioni

L'elettrone e la lacuna hanno masse differenti da quella dell'elettrone. Nel seguito saranno trattate come particelle individuali, ma la loro massa effettiva terrà conto dell'interazione con il reticolo. Nel caso dell'Arseniuro di Gallio ($GaAs$) la massa effettiva dell'"elettrone" e della "lacuna" sono rispettivamente $m_- = 0.067m_e$ e $m_+ = 0.45m_e$.

L'interazione Coulombiana cui siamo interessati avviene in un cristallo con una costante dielettrica ϵ e, la funzione d'onda del sistema può essere ottenuta tramite una equazione di Schroedinger, del tutto simile a quella dell'atomo di idrogeno in cui

$$e^2 \rightarrow \frac{e^2}{\varepsilon},$$

$$m_e \rightarrow \mu = \frac{m_+ m_-}{m_+ + m_-}, \quad (V.76)$$

L'autofunzione dello stato 1s può essere pertanto scritta come

$$f_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r/a_B},$$

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2}, E_0 = -\frac{\hbar^2}{2 \mu a_B^2}, \quad (V.77)$$

dove a_B e E_0 sono il raggio di Bohr e l'energia di legame rispettivamente.

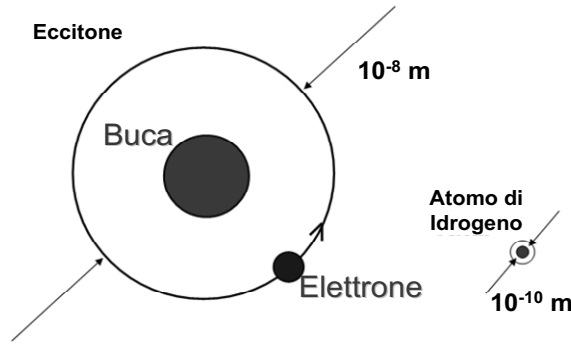


Fig. V.10 - Eccitone di Wannier-Mott e relative dimensioni confrontate con quelle dell'atomo di Idrogeno.

Tanto per citare qualche esempio notiamo che per GaAS abbiamo $a_B \cong 150 \text{ \AA}$, $E_0 \cong 4.1 \text{ meV}$, mentre per il TeCd si ha $a_B \cong 80 \text{ \AA}$, $E_0 \cong 10.6 \text{ meV}$.

Nel Cap. III abbiamo messo in evidenza che i QM possano essere trattati utilizzando una descrizione che coinvolge il confinamento di eccitoni in aggregati di materiale semiconduttore e che le proprietà di luminescenza dipendono dalle dimensioni dell'aggregato. Le ragioni di tale comportamento, di natura squisitamente quantistica, dipendono dal principio di indeterminazione.

Una delle applicazioni più recenti della meccanica quantistica è quella che coinvolge i nanomateriali, che sono diventati strumenti essenziali in elettronica. Effetti quantistici come quello tunnel, un tempo molto distanti dalla tecnologia quotidiana, sono diventati principi chiave che regolano ad esempio il funzionamento delle *"flash memories"*.

Cosa siano i nano materiali è difficile dirlo perché la relativa definizione non è univoca.

Il criterio per osservare effetti quantistici in una (nano) struttura è quello che abbiamo invocato più volte, ovvero il principio di Heisenberg; in base al quale una particella di massa m confinata in un certo segmento Δz ha una energia cinetica di confinamento pari a

$$E_c \cong \frac{\hbar^2}{8m(\Delta z)^2} \quad (V.78)$$

Tale energia potrà essere considerata influente sul sistema se confrontabile con l'agitazione termica, ovvero

$$E_c \cong \frac{1}{2} K T \quad (\text{V.79})$$

da cui segue

$$\Delta z \cong \frac{1}{2} \frac{\hbar}{\sqrt{m K T}} \quad (\text{V.80})$$

La relazione precedente potrebbe essere utilizzata come un criterio per stabilire se, data una certa scala delle dimensioni, effetti quantistici possano giocare un ruolo rilevante oppure no. Ad esempio nel caso di un semi conduttore in cui la massa effettiva sia $m = 0.1 m_e$, dovremmo aspettarci che, per dimensioni dell'ordine di qualche nanometro, gli effetti quantistici possano essere rilevanti.

Strutture con tali dimensioni possono essere sovrainposte in un determinato materiale, in modo da ingegnerizzare e pilotare effetti quantistici.

Le quantum wells sono strutture in grado di confinare gli elettroni o le buche, come in un potenziale a pareti rigide, qui le particelle sono in grado di muoversi, nelle direzioni trasverse (x, y) pur rimanendo confinate in quella longitudinale (z) (si veda la Fig. V.11).

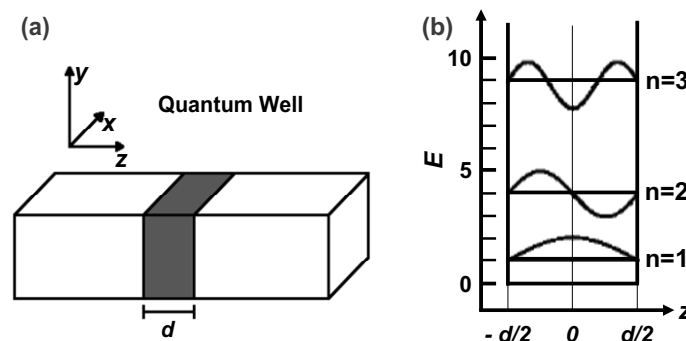


Fig. V.11 – (a) Gradi di libertà in una “quantum well” di spessore pari a d . (b) Struttura dei livelli energetici associati alla componente trasversa. L’energia è data in unità di $\hbar^2 / 8m \cdot d^2$.

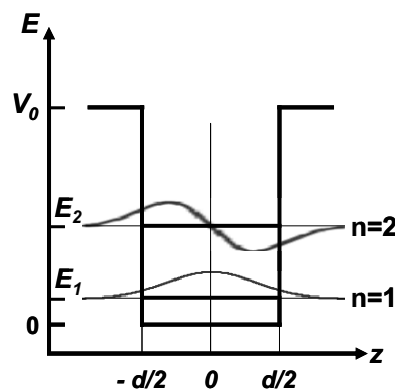


Fig. V.12 - Autofunzioni in una buca a pareti finite. In questo caso sono ammesse transizioni dentro e fuori la buca grazie all’effetto tunnel.

Il sistema quantistico può essere pertanto trattato come un’onda piana nel piano x, y (con energia continua) e come un particella con livelli di energia discreti per quanto concerne il moto in z .

L'energia conterà pertanto di due parti: una dovuta all'energia cinetica associata al moto in x, y, l'altra dovuta all'energia di confinamento associata alla componente longitudinale, ovvero

$$E(n, k) = E_n + E(k),$$

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d^2}, E(k) = \frac{(\hbar k)^2}{2m^*} \quad (\text{V.81})$$

dove m^* è la massa della particella nel reticolo.

Nell'ipotesi di pareti finite sono ammissibili transizioni nella buca e dalla buca per effetto tunnel (si veda la Fig. V.12)

inoltre tali transizioni sono “ingegnerizzabili” nel senso che possono essere guidate.

Prima di entrare nello specifico proviamo a ricordare con un esempio quanto imparato a proposito dell'effetto Tunnel, provando a risolvere il seguente quesito:

Quale è la probabilità che un elettrone con una energia di $E_0 = 6 \text{ eV}$ attraversi una barriera di potenziale di $V = 12 \text{ eV}$ con una larghezza di 0.18 nm

Una semplice applicazione delle formule discusse nel Cap. III ci permette di scrivere

$$T \cong \frac{16 E_0 (V_0 - E_0)}{V_0^2} e^{-\frac{\sqrt{2m_e(V_0 - E_0)} L}{\hbar}} \cong 4.4\% \quad (\text{V.82})$$

In questo caso la probabilità è relativamente alta, anche in virtù del fatto che la larghezza della barriera è molto piccola.

A tale scopo notiamo che la probabilità di transizione dipende dalla larghezza dallo spessore della buca e che questa può essere variata artificialmente con l'applicazione di un potenziale esterno.

Nelle flash memories lo spessore della barriera determina l'acquisizione o la cessione di carica (e quindi i processi di acquisizione o di cessione di dati), che possono essere controllati tramite l'utilizzo di un potenziale esterno, che vari ad esempio linearmente con la distanza. L'aggiunta di un potenziale tale che la buca sia deformata come

$$V_0 \cdot \left(1 - \frac{x}{aL}\right) \quad (\text{V.83})$$

favorisce il tunnelling degli elettroni.

In Fig. V.13 riportiamo i processi di scrittura e di cancellazioni dei dati in una flash memory, che avvengono tramite l'acquisizione o la cessione di cariche, grazie alla modifica della tensione del potenziale esterno.

Inoltre è lo spessore dell'ossido che determina la capacità del sistema di ritenzione della carica. Il dato citato in letteratura è che uno spessore dell'ossido di circa 8 nm è il minimo richiesto che assicura una ritenzione della carica per almeno 20 anni.

Una stima può essere fatta seguendo la stessa procedura utilizzata nel Cap. III per il calcolo della vita media dei nuclei per il decadimento α .

E' inoltre interessante notare che la possibilità di ingegnerizzazioni del reticolo e dell'effetto tunnel offrono ampie possibilità di “manipolazioni” come quella in Fig. V.14, che è uno schema di principio per i processi detti di cascata quantica.

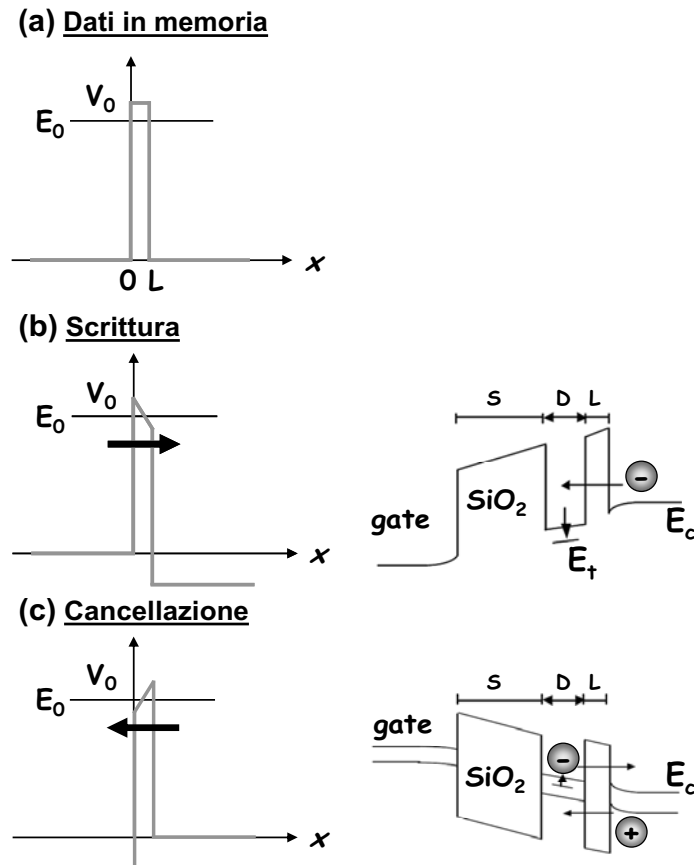


Fig. V.13 - Meccanismi di scrittura e di cancellazione su strutture “flash memories” . Durante la scrittura (b) viene applicato un potenziale positivo che riduce la larghezza della barriera L per cui gli elettroni dello strato di inversione (substrato di Silicio) passano nel nanocrystallo per effetto tunnel. Nel processo di cancellazione (c) viene applicato un potenziale inverso che inverte il processo di tunneling facendo in modo che le buche dallo strato di accumulazione D , corrispondente alla buca di potenziale, passino nel crystallo e gli elettroni passino nel substrato. S indica lo spessore della barriera di ossido che determina la capacità di ritenzione delle cariche. E_c indica il livello della banda di conduzione nel nano crystallo, E_t è l’energia di intrappolamento.

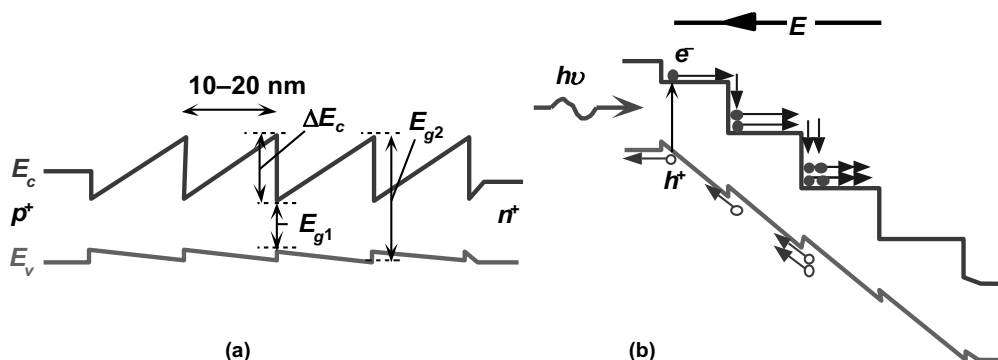


Fig. V.14 - Cascata Quantica. La figura mostra come una barriera di potenziale a dente di sega (a) possa essere trasformata, tramite l’applicazione di un campo elettrico esterno, in una sorta di potenziale a gradini (b) sui quali l’elettrone “scende”, emettendo ad ogni transizione un fotone di lunghezza d’onda uguale al precedente. In tale modo parte dell’energia cinetica degli elettroni viene persa sotto forma di radiazione, in maniera analoga a quanto accade nella radiazione di sincrotrone.

V.8. La Dinamica dello Spin

Nel Cap. IV abbiamo visto l'importanza del numero quantico detto di spin, ne abbiamo discusso la particolare rilevanza per quanto riguarda la fisica atomica, non ne abbiamo, però, curato adeguatamente la trattazione matematica.

Onde evitare qualsiasi complicazione di natura formale, facciamo notare che lo stato quantistico che descrive lo spin ammette solo due possibilità, ovvero che la particella associata abbia la terza componente rivolta verso l'alto o verso il basso (si veda la Fig. V.15) per cui limitandoci a tale possibilità l'utilizzo di un formalismo basato su vettori a due componenti e matrici 2×2 potrebbe essere sufficiente per fornire una descrizione adeguata.

Nel seguito caratterizzeremo i vettori stato come

$$|\zeta\rangle = \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \end{pmatrix} \quad (\text{V.84})$$

e gli operatori che agiscono su questi stati come⁶⁷

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} \alpha_{1,1} & \alpha_{1,2} \\ \alpha_{1,2}^* & \alpha_{2,2} \end{pmatrix}, \quad \alpha_{i,j}, \xi, \eta \in \mathbb{C} \quad (\text{V.85})$$

evidentemente avremo

$$|\zeta'\rangle = \hat{A} |\zeta\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_{1,1}\xi + \alpha_{1,2}\eta \\ \alpha_{1,2}^*\xi + \alpha_{2,2}\eta \end{pmatrix} \quad (\text{V.86})$$

e il relativo valor medio è definito da

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \zeta | \hat{A} | \zeta \rangle, \\ \langle \zeta | &= (\xi^* \quad \eta^*) \end{aligned} \quad (\text{V.87})$$

Nel caso in cui $\hat{A} = \hat{1}$ la relazione precedente si riduce alla norma del vettore a due componenti, a volte detto anche *spinore*

$$\langle \zeta | \hat{1} | \zeta \rangle = \langle \zeta | \zeta \rangle = |\alpha|^2 + |\beta|^2 \quad (\text{V.88})$$

Nel caso specifico dello spin, definiremo lo stato con terza componente dello spin in basso o in alto rispettivamente come

$$\begin{aligned} |\psi_{-}\rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \\ |\psi_{+}\rangle &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{V.89})$$

⁶⁷ Si noti che l'operatore rappresentato dalla matrice (V.84) è Hermitiano

Che evidentemente risultano essere ortogonali, ovvero

$$\langle \psi_- | \psi_+ \rangle = 0 \quad (\text{V.90})$$

L'operatore che prende "atto" dello stato del sistema è la matrice

$$\hat{\sigma}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{V.91})$$

La cui azione sugli stati (V.89) è specificata da

$$\hat{\sigma}_z | \psi_{\pm} \rangle = \pm \frac{1}{2} | \psi_{\pm} \rangle \quad (\text{V.92})$$

Inoltre gli operatori

$$\hat{\sigma}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{V.93})$$

agiscono da operatori di innalzamento e abbassamento, infatti si ha

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_+ | \psi_- \rangle &= | \psi_+ \rangle, \\ \hat{\sigma}_- | \psi_+ \rangle &= | \psi_- \rangle \end{aligned} \quad (\text{V.94})$$

e sono, come è facile verificare, reciprocamente hermitiano coniugati.

Facendo una analogia con il caso dell'oscillatore armonico, possono essere assimilati agli operatori di creazione e distruzione.

Ricordando quanto già discusso a proposito degli operatori $\hat{L}_{\pm}$, definiamo le seguenti combinazioni lineari

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_x &= \frac{1}{2} (\hat{\sigma}_+ + \hat{\sigma}_-) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{\sigma}_y &= \frac{1}{2i} (\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_-) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{V.95})$$

e notiamo che le relazioni di commutazione delle matrici $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$ (dette di Pauli) sono proprio quelle di momento angolare, ovvero

$$[\hat{\sigma}_l, \hat{\sigma}_m] = i \varepsilon_{l,m,k} \hat{\sigma}_k \quad (\text{V.96})$$

A questo punto possiamo utilizzare molto di quanto appreso in precedenza, per discutere la dinamica dello spin, che, come vedremo, contiene elementi di interesse che vanno molto al di là dei casi specifici fino ad ora discussi.

Consideriamo dunque l'equazione non relativistica di Pauli che descrive l'evoluzione di una particella con spin in un campo magnetico statico $\vec{B}$ ⁶⁸

$$i\hbar \partial_t |\phi\rangle = -q \frac{\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} |\phi\rangle \quad (\text{V.97})$$

dove q è la carica, m la massa $|\phi\rangle$ è una funzione d'onda a due componenti.

Nella Fig. V.15 abbiamo riportato una generica orientazione dello spin e se assumiamo B diretto lungo la direzione y , potremo scrivere l'eq. (V.97) come ($\partial_\lambda = \frac{\partial}{\partial \lambda}$)

$$\begin{aligned} \partial_t |\phi\rangle &= \Omega_c (\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_-) |\phi\rangle, \\ \Omega_c &= \frac{qB}{4m} = \frac{1}{4} \omega_c, \\ |\phi\rangle &= \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{V.98})$$

dove ω_c è la già definite frequenza di ciclotrone.

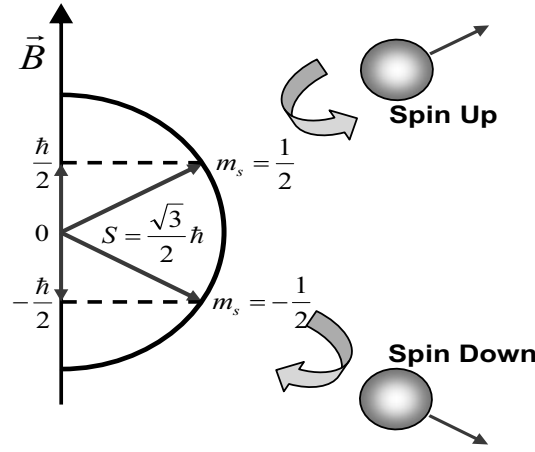


Fig. V.15 - “Geometria” dello spin ($S = \hbar\sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$). Il campo magnetico è diretto lungo la direzione y .

Assumendo che il vettore di spin abbia una orientazione generica e che il campo magnetico sia diretto lungo y .

$$\partial_t |\phi\rangle = \Omega_c (\hat{\sigma}_+ - \hat{\sigma}_-) |\phi\rangle, \quad (\text{V.99})$$

che, in forma esplicita può essere scritta come

⁶⁸ L'equazione è stata scritta trascurando il termine cinetico ed includendo solo il termine di interazione particella campo.

$$\partial_t \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \Omega_c \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad \text{V.100}$$

E la cui soluzione può essere ottenuta tramite metodi elementari come

$$|\phi\rangle = \hat{R}(\Omega_c t) |\phi\rangle, \quad R(\mathcal{G}) = \begin{pmatrix} \cos(\mathcal{G}) & -\sin(\mathcal{G}) \\ \sin(\mathcal{G}) & \cos(\mathcal{G}) \end{pmatrix} \quad \text{(V.101)}$$

dove $\hat{R}$ non è altro che una matrice di rotazione.

E' opportuno notare che, in generale, l'operatore di evoluzione

$$\hat{U}(t) = e^{2iq\Omega_c t \vec{\sigma} \cdot \vec{n}} \quad \text{(V.102)}$$

associato all'equazione di Schroedinger

$$\partial_t \underline{\Phi} = 2iq\Omega_c \vec{\sigma} \cdot \vec{n} \underline{\Phi}, \quad \vec{n} = \frac{\vec{B}}{|\vec{B}|} \quad \text{(V.103)}$$

che assume direzioni generiche sia per lo spin che per il campo magnetico, può essere scritto sotto forma di una matrice di rotazione generalizzata.

Pur non trattando questo problema nello specifico notiamo che l'evoluzione del vettore a due componenti è essenzialmente quella di una transizione da uno stato all'altro con una periodicità fissata dalla frequenza Ω_c .

Questo tipo di oscillazioni sono caratteristiche di fenomeni molto peculiari in meccanica quantistica che coinvolgono la fisica dei sistemi detti a *“due livelli”* ovvero con due soli stati permessi, che discuteremo nei prossimi paragrafi.

V.9. I sistemi a due livelli e lo Spin

In questo paragrafo cominceremo a capire perché il concetto di spin e il relativo formalismo vanno al di là del contesto in cui furono originalmente proposti.

Consideriamo ora un sistema quantistico (che potrebbe essere un sistema atomico o molecolare o altro, come vedremo in seguito) che possa assumere solo due valori di energia e che questi due stati siano accoppiabili tramite un certo meccanismo. In Fig. V.16 abbiamo riportato lo schema di un tale sistema, in cui l'accoppiamento avviene tramite un campo elettromagnetico.

L'equazione di Schroedinger associata ad un tale sistema si può scrivere come

$$i\hbar \partial_t \Psi = (\hat{H}_0 + \hat{V}) \Psi \quad \text{(V.104)}$$

e V il potenziale di interazione tra il livello superiore ed inferiore, l'Hamiltoniana $\hat{H}_0$ è quella imperturbata che soddisfa l'equazione agli autovalori

$$\hat{H}_0 |\psi_{\pm}\rangle = E_{\pm} |\psi_{\pm}\rangle,$$

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \hbar \omega$$
(V.105)

Dove abbiamo indicato con $|\psi_{\pm}\rangle$ le funzioni d'onda del sistema imperturbato che costituiranno il nostro sistema ortogonale. Pertanto, se il sistema dinamico è tale da non ammettere altri stati possibili, la relativa evoluzione sarà determinata attraverso la seguente combinazione lineare

$$|\Psi\rangle = a(t)|\psi_{+}\rangle + b(t)|\psi_{-}\rangle$$
(V.106)

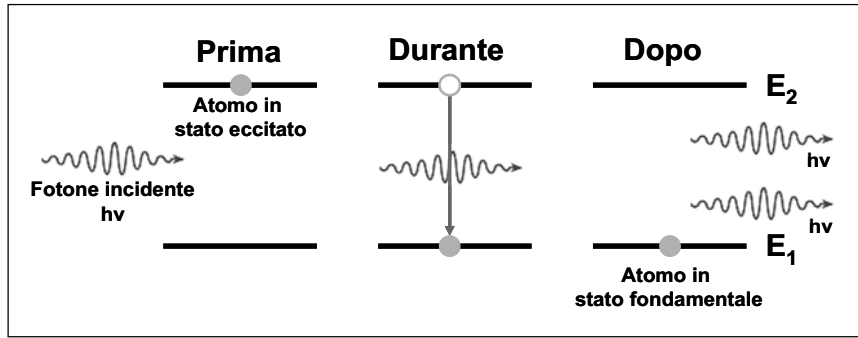


Fig. V.16 - Rappresentazione schematica di un sistema a due livelli accoppiato tramite un campo elettromagnetico.

Dove i coefficienti dipendenti dal tempo in eq. (V.106) possono essere derivati tramite la seguente equazione di Schrödinger

$$i\partial_t |\Psi\rangle = [\omega \hat{\sigma}_z + 2\Omega \hat{\sigma}_y] |\Psi\rangle,$$

$$|\Psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$
(V.107)

dove abbiamo posto

$$i\hbar\Omega = \langle\psi_{+}|\hat{V}|\psi_{-}\rangle = -\langle\psi_{-}|\hat{V}|\psi_{+}\rangle$$
(V.108)

L'operatore di evoluzione può essere trattato come nel caso del paragrafo precedente, in modo da avere **(Es)**

$$\hat{U}(t) = e^{-i|\vec{\Gamma}|t\vec{n}\cdot\vec{\sigma}},$$

$$\vec{\Gamma} \equiv (0, 2\Omega, \omega),$$

$$|\vec{\Gamma}| = \sqrt{\omega^2 + 4\Omega^2},$$

$$\vec{n} = \frac{\vec{\Gamma}}{|\vec{\Gamma}|}$$
(V.109)

La forma esplicita in termini matriciali è infine data da **(Es)**

$$\hat{U}(t) = \begin{pmatrix} \cos(|\vec{\Gamma}| \frac{t}{2}) - i \omega \frac{\sin(|\vec{\Gamma}| \frac{t}{2})}{|\vec{\Gamma}|} & -\frac{2\Omega}{|\vec{\Gamma}|} \sin(|\vec{\Gamma}| \frac{t}{2}) \\ \frac{2\Omega}{|\vec{\Gamma}|} \sin(|\vec{\Gamma}| \frac{t}{2}) & \cos(|\vec{\Gamma}| \frac{t}{2}) + i \omega \frac{\sin(|\vec{\Gamma}| \frac{t}{2})}{|\vec{\Gamma}|} \end{pmatrix} \quad (\text{V.110})$$

La probabilità di trovare il sistema nello stato $|\psi_{\pm}\rangle$ è data dalla seguente proiezione

$$P_{\pm}(t) = |\langle \psi_{\pm} | \Psi \rangle|^2 = \left[\cos(|\vec{\Gamma}| \frac{t}{2}) a_0 \mp 2 \frac{\Omega}{|\vec{\Gamma}|} \sin(|\vec{\Gamma}| \frac{t}{2}) b_0 \right]^2 + \frac{\omega^2}{|\vec{\Gamma}|^2} \sin^2(|\vec{\Gamma}| \frac{t}{2}) |a_0|^2, \quad (\text{V.111})$$

dove

$$\begin{aligned} a(0) &= a_0, \\ b(0) &= b_0, \\ |a_0|^2 + |b_0|^2 &= |a(t)|^2 + |b(t)|^2 = 1 \end{aligned} \quad (\text{V.112})$$

Il concetto di sistema a due livelli è una sorta di astrazione estremamente utile e vedremo come possa essere utilizzata in un contesto non propriamente di meccanica quantistica.

V.10. Logica Quantistica

Abbiamo visto nel paragrafo 6 che un bit può essere realizzato in materiali Metallo Ossido Semiconduttori (MOS) intrappolando un elettrone all'interno di una buca o espellendolo da questa, tramite un meccanismo basato sull'effetto tunnel favorito da un potenziale esterno.

Se indichiamo con $|0\rangle$ lo stato senza elettroni e $|1\rangle$ quello con un elettrone diremo **bit** il sistema con questi due possibili stati.

Diremo inoltre “**bit classico**” (**C-bit**) (si noti che l'aggettivo classico non va inteso nel senso di meccanica classica distinta da quella quantistica come fatto fino ad ora, ma nel senso di logica **Booleana**) quello che può trovarsi o in uno o nell'altro stato, mentre bit quantistico (o **Q-bit**) è uno stato che risulta definito da una sovrapposizione di entrambi gli stati, ovvero

$$\begin{aligned} |Q\rangle &= v_1 |1\rangle + v_0 |0\rangle, \\ |v_1|^2 + |v_0|^2 &= 1 \end{aligned} \quad (\text{V.113})$$

La proiezione del Q-bit su uno stato classico sarà fornito da

$$\begin{aligned} \langle 0 | Q \rangle &= v_0 \\ \langle 1 | Q \rangle &= v_1 \end{aligned} \quad (\text{V.114})$$

Utilizzando l'analogia con la meccanica quantistica, interpreteremo l'operazione di proiezione tramite quella di osservazione di un Q-bit e concluderemo che tale azione restituisce (con una certa probabilità) un C-bit. La Fig. V.17 è abbastanza illustrativa.

In base alla discussione precedente abbiamo a che fare con un sistema con due soli stati permessi, dunque in base a quello che abbiamo imparato in precedenza si tratta della *realizzazione*⁶⁹ di un sistema a due livelli

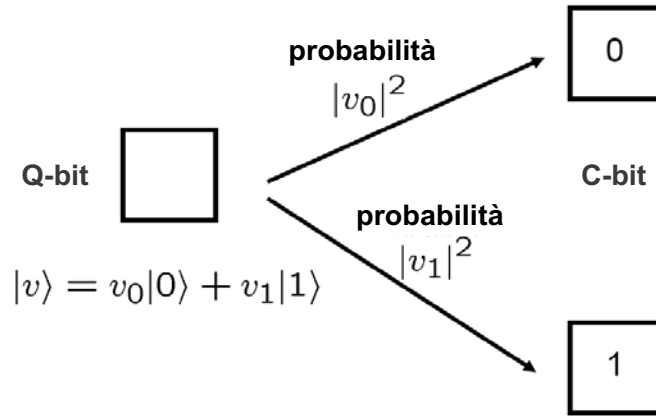


Fig. V.17 - Q-bit e C-bit. La proiezione di un Q-bit su uno stato classico restituisce con una certa probabilità un C-bit.

Chiarito quanto sopra, proviamo a realizzare alcune operazioni logiche tramite operazioni matematiche, che, nella fattispecie, potranno essere tradotte in termini del formalismo matriciale sviluppato nei paragrafi precedenti.

La Fig. V.18 in cui vengono riportati alcuni simboli logici è di estremo interesse per le considerazioni che seguono. Gli operatori così definiti ci permettono qualche “giochino” formale riportato in Fig. V.19 dove mostriamo l'azione degli elementi di Fig. V.18 sugli stati logici.

L'analogia con le matrici di Pauli e con il formalismo dello spin è evidente, inoltre nella Fig. V.20 vengono mostrate alcune relazioni di composizione tra gli elementi di Fig. V.18 che rafforzano il punto di vista prima espresso. In particolare

$$\begin{aligned}
 \text{---} \boxed{X} \text{---} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \\
 \text{---} \boxed{Y} \text{---} &= \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \\
 \text{---} \boxed{Z} \text{---} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Fig. V.18 - Definizione di elementi di circuito logico in termini di operatori matriciali.

⁶⁹ Il termine realizzazione viene spesso utilizzato in fisica o in matematica ed ha una accezione un po' diversa da quella del linguaggio corrente in quanto rappresenta l'identificazione (in un certo senso la costruzione) di un concetto astratto tramite un esempio specifico.

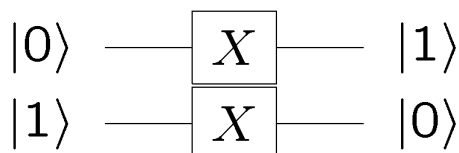


Fig. V.19 - Azione dell'operatore X (detto di bit flip) su uno stato logico.

$$\begin{aligned}
 \text{---} \boxed{X} \text{---} \boxed{Y} \text{---} &= \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix} = \text{---} \boxed{-iZ} \text{---} \\
 \text{---} \boxed{Y} \text{---} \boxed{X} \text{---} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} = \text{---} \boxed{iZ} \text{---}
 \end{aligned}$$

Fig. V.20 - Composizione di elementi di circuiti logici.

L'operazione di bit flip realizzata tramite X corrisponde, tutto sommato, all'operazione di negazione dell'algebra booleana, una operazione che conservi invece la natura del Q-bit è invece realizzata tramite l'operatore (detto di Hadamard) le cui proprietà vengono illustrate (e che possono essere facilmente dedotte come utile esercizio) in Fig. V.21

$$\begin{aligned}
 \text{---} \boxed{H} \text{---} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \\
 \begin{array}{c} \text{---} \boxed{H} \text{---} \boxed{Z} \text{---} \boxed{H} \text{---} \\ \text{---} \boxed{H} \text{---} \boxed{X} \text{---} \boxed{H} \text{---} \end{array} &= \begin{array}{c} \text{---} \boxed{X} \text{---} \\ \text{---} \boxed{Z} \text{---} \end{array}
 \end{aligned}$$

Fig. V.21 - L'operatore di Hadamard e le sue proprietà.

L'azione di H (non lo si confonda con l'Hamiltoniana) su $|Q\rangle$ viene specificata da

$$H|Q\rangle = |Q'\rangle = \frac{v_1 + v_0}{\sqrt{2}}|1\rangle + \frac{v_1 - v_0}{\sqrt{2}}|0\rangle \quad (\text{V.115})$$

per cui l'operatore H trasforma un Q-bit in un altro Q-bit.

La realizzazione di un Q-bit avviene in pratica tramite l'utilizzo di mezzi superconduttivi e la transizione delle coppie di Cooper (due elettroni accoppiati tramite i fononi del reticolo del materiale utilizzato, si veda la sezione commenti).

Non ci addentreremo in ulteriori discussioni, nutriamo, però, la ragionevole speranza che le nozioni apprese sviluppino se non altro qualche curiosità sull'argomento.

Questo paragrafo chiude il capitolo e le lezioni, è evidente che abbiamo dato una visione semplicemente istituzionale della meccanica quantistica, abbiamo sorvolato su alcune questioni ma riteniamo che gli elementi in possesso del lettore siano sufficienti per ulteriori e più approfondite letture.

La parte dei commenti che segue tenterà di chiarire o di integrare gli argomenti trattati in modo non sufficientemente adeguato nel corso del Capitolo.

ESERCIZI & COMPLEMENTI V

Es-V.1. Disaccoppiamento operatoriale

Nel corso delle lezioni abbiamo avuto modo di evidenziare che una delle conseguenze della non commutatività degli operatori è che il prodotto di esponenziali i cui argomenti sono costituiti da operatori che non commutano non possono essere trattati secondo le regole usuali, pertanto dovremo tener conto che

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} \neq e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} \neq e^{\hat{B}} e^{\hat{A}}, \quad (\text{E-V.1})$$

il problema di trovare una espressione generale che tenga conto del prodotto “ordinato” tra gli operatori esponenziali è in generale piuttosto complicato esistono però dei casi semplici che saranno riportati nel seguito.

I “casi semplici” si riferiscono a particolari proprietà della parentesi di commutazione tra gli operatori

Es-V.1.1. Identità di Weyl: permette il seguente disaccoppiamento

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} e^{-\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]} = e^{\hat{B}} e^{\hat{A}} e^{\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]}, \quad (\text{E-V.2})$$

Se

$$[\hat{A}, \hat{B}] = k \hat{1}$$

dove k è un numero non necessariamente reale.

Come applicazione dell'identità di Weyl si dimostri che la soluzione della seguente equazione differenziale

$$\begin{aligned} \partial_t F(x,t) &= \alpha x F(x,t) + \beta \partial_x F(x,t), \\ F(x,0) &= f(x) \end{aligned} \quad (\text{E-V.3})$$

è

$$F(x,t) = e^{\frac{\alpha\beta}{2}t^2} e^{\alpha t x} f(x + \beta t) \quad (\text{E-V.4})$$

Es-V.1.2. Identità di Sack

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\frac{1-e^{-m}}{m}\hat{A}} e^{\hat{B}}, \quad (\text{E-V.5})$$

se

$$[\hat{A}, \hat{B}] = m \hat{A}$$

Si utilizzi la precedente identità per dimostrare che la soluzione della seguente equazione differenziale

$$\begin{aligned}\partial_t F(x,t) &= \alpha \partial_x F(x,t) + \beta x \partial_x F(x,t), \\ F(x,0) &= f(x),\end{aligned}\tag{E-V.6}$$

può essere scritta nella seguente forma

$$\begin{aligned}F(x,t) &= e^{\frac{1-e^{-m}}{m} \alpha \beta t^2 \partial_x} e^{\beta t x \partial_x} f(x) \\ m &= \beta t\end{aligned}\tag{E-V.7}$$

Es-V.1.3. Identità di Berry

$$\begin{aligned}e^{\hat{A}+\hat{B}} &= e^{\frac{m^2}{12} \frac{m}{2} \hat{A}^2 + \hat{A}} e^{\hat{B}}, \\ \text{se } [\hat{A}, \hat{B}] &= m \hat{A}^2\end{aligned}\tag{E-V.8}$$

Si utilizzi la precedente identità per dimostrare che l'operatore di evoluzione associato alla seguente equazione di Schroedinger (elettrone in un campo elettrico statico)

$$\begin{aligned}i \hbar \partial_t \Psi(x,t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \Psi(x,t) - e E x \Psi(x,t), \\ \Psi(x,0) &= \phi(x)\end{aligned}\tag{E-V.9}$$

è esprimibile come riportato di seguito

$$\begin{aligned}\Psi(x,\xi) &= \hat{U} \phi(\xi), \\ \hat{U} &= e^{-i \alpha \frac{\xi^3}{6 L_c^6} + \alpha \frac{\xi^2}{L_c^3} \partial_x + \frac{i}{2} \alpha \xi \partial_x^2} e^{i \xi \frac{x}{L_c^3}}, \\ \alpha &= \frac{\hbar k_c}{m c}, \xi = \frac{c t}{k_c}, \frac{1}{L_c^3} = \frac{e E}{\hbar c} k_c\end{aligned}\tag{E-V.10}$$

Es-V.1.4. Nel corso di questo e dei Capitoli precedenti non abbiamo trattato il problema della soluzione stazionaria dell'Eq. di Schroedinger nel caso di un potenziale lineare, l'equazione, scritta nella forma

$$\begin{aligned}\partial_\xi^2 \varphi_n + \beta \xi \varphi_n + \varepsilon_n \varphi_n &= 0, \\ K = \frac{\hbar^2}{2m x_0}, \xi = \frac{x}{x_0}, \varepsilon_n = \frac{E_n}{K}, \beta &= \frac{e E x_0}{K}\end{aligned}\tag{E-V.11}$$

ha un aspetto innocuo. Le cose sono però meno semplici di quello che si potrebbe credere e la soluzione dell'equazione richiede l'utilizzo di una famiglia particolare di funzioni di Bessel dette funzioni di Airy, che non discuteremo⁷⁰.

⁷⁰ Il lettore interessato troverà sufficiente materiale nel libro **O. Vallée and M. Soares, "Airy Functions and application to Physics", World Scientific, London (2004)**

Si provi ad applicare i metodi precedenti alla soluzione di un problema quantistico che consideri relativo alla emissione o all'assorbimento di due fotoni, ovvero un sistema dinamico definito dall'Hamiltoniano $\hat{H}_I = \hbar \Omega [\hat{a}^2 + \hat{a}^{+2}]$.

Es-V.2. Equazioni Matriciali

Come abbiamo visto, nei sistemi a due livelli si considerano equazioni del tipo

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} v_1 &= b_{1,1} v_1 + b_{1,2} v_2 \\ \frac{d}{dt} v_2 &= b_{2,1} v_1 + b_{2,2} v_2 \end{aligned} \quad (\text{E-V.12})$$

La soluzione del problema può essere ottenuta utilizzando procedure ordinarie, ovvero riducendo il precedente sistema del primo ordine ad una equazione del secondo ordine. L'uso del formalismo matriciale può risultare più comodo, a tale scopo notiamo che, la soluzione del problema può essere scritta formalmente come

$$\begin{aligned} \underline{v} &= \hat{U}(t) \underline{v}_0, \\ \hat{U}(t) &= e^{\begin{pmatrix} \alpha_{1,1} & \alpha_{1,2} \\ \alpha_{2,1} & \alpha_{2,2} \end{pmatrix} t}, \\ \alpha_{i,j} &= b_{i,j} t \end{aligned} \quad (\text{E-V.13})$$

E vale la seguente relazione (che si può provare tramite confronto con quella ordinaria)

$$e^{\begin{pmatrix} \alpha_{1,1} & \alpha_{1,2} \\ \alpha_{2,1} & \alpha_{2,2} \end{pmatrix} t} = \begin{pmatrix} A_{1,1} & A_{1,2} \\ A_{2,1} & A_{2,2} \end{pmatrix} \quad (\text{E-V.14})$$

dove

$$\begin{aligned} A_{1,1} &= \left\{ \frac{1}{\sqrt{\Delta}} (\alpha_{1,1} - \alpha_{2,2}) \sinh\left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2}\right) + \cosh\left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2}\right) \right\} e^{\frac{1}{2} \text{Tr}(\hat{\alpha})}, \\ A_{2,2} &= \left\{ -\frac{1}{\sqrt{\Delta}} (\alpha_{1,1} - \alpha_{2,2}) \sinh\left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2}\right) + \cosh\left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2}\right) \right\} e^{\frac{1}{2} \text{Tr}(\hat{\alpha})}, \\ \frac{A_{1,2}}{\alpha_{1,2}} &= \frac{A_{2,1}}{\alpha_{2,1}} = \left\{ \frac{2}{\sqrt{\Delta}} \sinh\left(\frac{\sqrt{\Delta}}{2}\right) \right\} e^{\frac{1}{2} \text{Tr}(\hat{\alpha})}, \\ \text{Tr}(\hat{\alpha}) &= \alpha_{1,1} + \alpha_{2,2}, \\ \Delta &= (\alpha_{1,1} - \alpha_{2,2})^2 + 4 \alpha_{1,2} \alpha_{2,1} \end{aligned} \quad (\text{E-V.15})$$

Es-V.3. Gli Operatori di Innalzamento e Abbassamento di Momento Angolare e le Armoniche Sferiche

Nel Capitolo precedente abbiamo introdotto le armoniche sferiche utilizzando le equazioni che definiscono i polinomi di Legendre e le funzioni associate di Legendre e risolvendo le relative equazioni differenziali.

Qui seguiremo una procedura che in qualche modo ricorda quella della costruzione degli stati di oscillatore armonico tramite l'utilizzo del formalismo degli operatori di creazione e di distruzione.

A tale scopo notiamo prima di tutto che in coordinate polari gli operatori $\hat{L}_{\pm}$ possono essere scritti come

$$\hat{L}_{\pm} = \hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (\text{E-V.16})$$

L'utilizzo della relazione precedente e della seconda delle eq. (V.31) ci permette di scrivere

$$e^{-i\phi} \left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot(\vartheta) \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \frac{e^{-il\phi}}{\sqrt{2\pi}} |l, -l\rangle = 0 \quad (\text{E-V.17})$$

Ovvero

$$\left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + l \cot(\vartheta) \right) |l, -l\rangle = 0 \quad (\text{E-V.18})$$

Da cui segue⁷¹

$$|l, -l\rangle = c_l (\sin(\vartheta))^l, \quad c_l = \frac{1}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}} \quad (\text{E-V.19})$$

Evidentemente le armoniche sferiche di ordine superiore saranno determinate tramite l'applicazione successiva dell'operatore di innalzamento, ovvero

$$|l, -l+q\rangle = \left(+\frac{\partial}{\partial \vartheta} + (l-q+1) \cot(\vartheta) \right) \dots \left(+\frac{\partial}{\partial \vartheta} + l \cot(\vartheta) \right) (\sin(\vartheta))^l \quad (\text{E-V.20})$$

dove i puntini stanno ad indicare il prodotto di q operatori.

Es-V.3.1. Si utilizzi il modello atomico di Thomson, per sviluppare una teoria degli spettri atomici e si dimostri che il modello è insufficiente per spiegare anche la struttura spettrale dell'atomo di idrogeno

⁷¹ La costante c viene calcolata tramite la condizione di normalizzazione $\langle l, -l | l, -l \rangle = 1$ ovvero

$$c_l^2 \int_0^\pi (\sin(\vartheta))^{2l} \sin(\vartheta) d\vartheta = 1$$

Il problema può essere trattato abbastanza semplicemente, visto infatti che il modello di Thomson prevede per gli elettroni una sorta di moto armonico avremo che gli autovalori dell'energia saranno del tipo

$$E_n = \hbar \Omega \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

$$\Omega = \sqrt{\frac{k \rho e}{m_2}} \quad (\text{E-V.21})$$

che non è compatibile con quanto osservato sperimentalmente.

Es-V.4. Fononi, Vibrazioni Reticolari e Coppie di Cooper

Prima di entrare nello specifico, cercheremo di chiarire il concetto di energia di Fermi che è una grandezza puramente quantistica, intimamente connessa con il principio di esclusione di Pauli.

Consideriamo i livelli di energia di una particella in una buca di potenziale di larghezza L , ovvero

$$E_n = \frac{n^2}{2m} (\hbar k)^2 + E_0,$$

$$k = \frac{\pi}{2L} \quad (\text{E-V.22})$$

supponiamo che invece di una particella nella buca ci siano N elettroni, ovvero fermioni come vengono delle le particelle dotate di spin non intero⁷², in questo caso non più di due particelle possono occupare lo stesso livello nella buca, per cui, quando si aggiunge una terza particella, questa deve necessariamente occupare il livello superiore, l'energia della particella N occupa quello che si chiama livello di energia di Fermi, ovvero

$$E_F = \frac{1}{2m} \left(\frac{N \hbar \pi}{2L} \right)^2 \quad (\text{E-V.23})$$

Nel caso tridimensionale (bucca sferica) si ha

$$E_F = \frac{1}{2m} \left(\frac{n_F \hbar \pi}{2L} \right)^2,$$

$$n_F = \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{E-V.24})$$

dove L è il raggio della sfera.

⁷² Lo spin, ovvero il momento angolare intrinseco, può assumere valori interi di $\hbar$ nel caso di particelle a spin semintero si parla di fermioni e vale il principio di esclusione di Pauli, per quelli a spin intero si parla di bosoni e non vale il principio di esclusione.

Nella Fig. V.22 riportiamo la cosiddetta sfera di Fermi nello spazio tridimensionale dei momenti (si noti che nel caso tridimensionale si ha

$$E_n = \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{2m} (\hbar k)^2 + E_0), \quad (\text{E-V.25})$$

la superficie della sfera viene detta superficie di Fermi

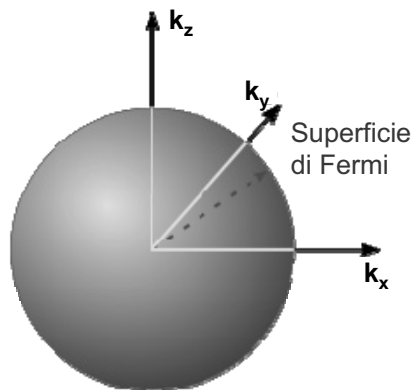


Fig. V.22 - Sfera di Fermi nello spazio dei momenti.

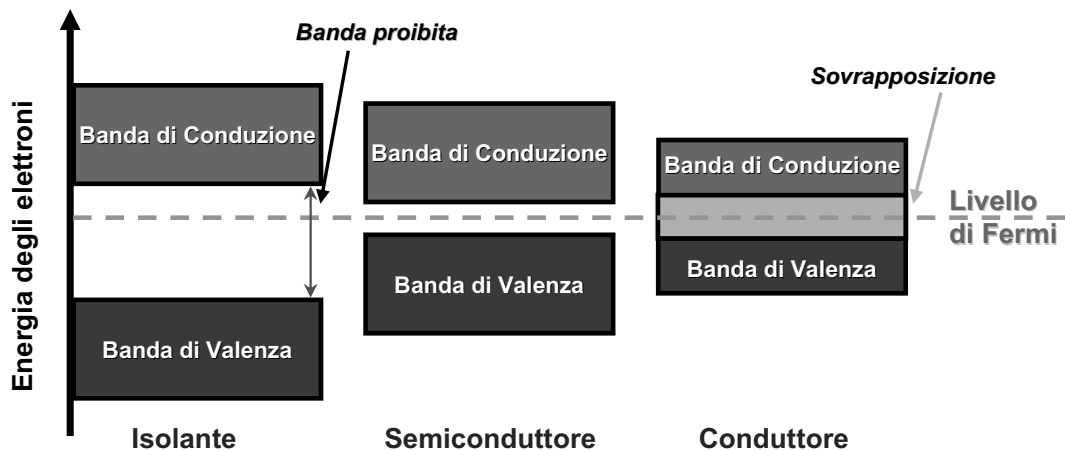


Fig. V.23 - Livello di Fermi e struttura a bande nei solidi nel caso di materiali isolanti, semiconduttori e conduttori. Nei solidi l'energia (o livello) di Fermi definisce l'energia al di sopra della banda di valenza e al di sotto della banda di conduzione. Nei metalli (conduttori) le due bande sono sovrapposte.

Consideriamo ora due elettroni in moto in versi opposti in un solido, come mostrato in Fig. V.24, poiché ciascuno degli elettroni interagirà con gli ioni del reticolo cristallino dovremo aspettarci che, durante il tragitto, saranno soggetti ad una interazione mutuata dalle vibrazioni reticolari, alle quali, come abbiamo visto, sono associati i fononi.

Provando a schematizzare il problema avremo

- Un elettrone muovendosi nel reticolo crea una perturbazione del tipo mostrata in Fig. V.24,
- Assumeremo che l'energia degli elettroni sia prossima all'energia di Fermi

- c) Il secondo elettrone interagirà con il primo attraverso il campo creato dallo sbilanciamento delle cariche degli ioni del reticolo che si sono spostati dalla condizione di equilibrio, il potenziale può essere specificato come

$$V_R = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\delta}{d^2}, \quad (\text{E-V.26})$$

dove δ è lo spostamento supposto piccolo dalla posizione di equilibrio e d la distanza reticolare

- d) Gli elettroni formeranno un sistema legato il cui potenziale è legato agli effetti reticolari.
- e) La massima frequenza ω_D di oscillazione del reticolo è quella di Debye, che viene indotta dalla interazione con gli elettroni che spostano gli ioni dalla loro posizione di equilibrio.
- f) L'energia di vibrazione decade mentre l'elettrone si allontana, per cui, ragionevolmente possiamo aspettarci che l'energia della coppia sia

$$E_c = E_F - \Delta, \quad (\text{E-V.27})$$

$$\Delta = \hbar \omega_D e^{\frac{2\pi\hbar^2 k_F l}{m|V_R|}}$$

dove $k_F = \frac{\pi}{2L_F}$ corrispondente alla dimensione L_F della buca di Fermi, $l = \frac{v_e T}{2}$ è la distanza percorsa dall'elettrone a velocità v_e in un tempo pari a metà del periodo T delle oscillazioni reticolari corrispondenti alla frequenza di Debye, $T = \frac{2\pi}{\omega_D}$.

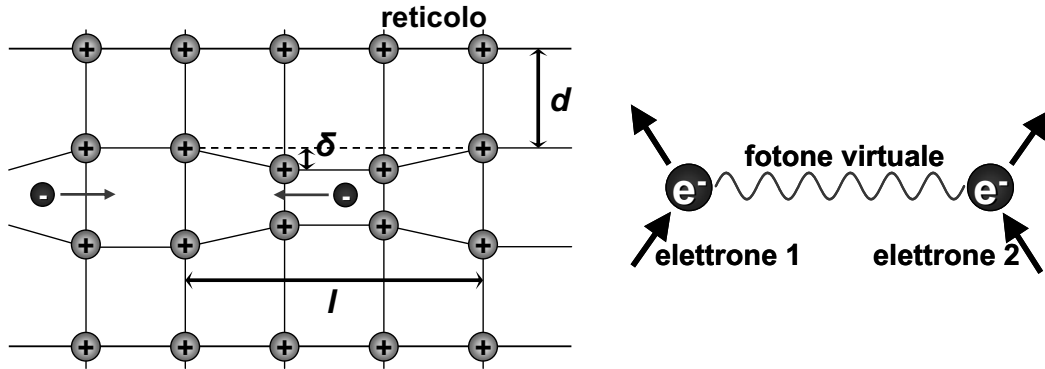


Fig. V.24 - Vibrazioni reticolari e formazione delle coppie di Cooper. In un materiale superconduttore, al di sotto di una certa temperatura critica, un elettrone che si propaga nel reticolo cristallino e urta con uno ione positivo, anziché perdere energia sotto forma di calore, provoca delle vibrazioni nel reticolo che coinvolgono anche un elettrone vicino. Esso viene attratto dal primo elettrone e i due formano una coppia di Cooper. Le coppie di Cooper, tutte nello stesso stato quantico, conducono la corrente senza incontrare resistenza.

Le semplici considerazioni che abbiamo sviluppato ci permettono di capire come trattare, anche in maniera euristica, argomenti diversi per ottenere risultati in grado di riprodurre quelli di trattazioni più accurate.

Nel corso di questo capitolo abbiamo provato a fornire informazioni abbastanza generali (ma si spera non generiche) su vari argomenti di Fisica Quantistica e sulle relative tecnologie. L'argomento affrontato avrebbe richiesto una trattazione ben più ampia, ma, crediamo di aver offerto un elemento di riflessione che può servire da stimolo per ulteriori approfondimenti.

Edito dall' **ENEA**
Servizio Comunicazione

Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma

www.enea.it

Stampa: Tecnografico ENEA - CR Frascati
Pervenuto il 9.4.2014

Finito di stampare nel mese di aprile 2014