



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 37

DATA : 08/03/2011

A P P U N T I

STUDENTE : Sorrentino

MATERIA : Struttura della Materia - Prof. Rossi

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

STRUTTURA DELLA MATERIA

ROSSI

12 x 2010

A. SORRENTINO

- 1) fenomeni fisici che determinano propr. della materia nei vari stati di aggregazione.
- 2) legami fra principali propr. macro e micro di materiali.
- 3) strumenti: fisica moderna (meccanica quantistica).

Esami anche fuori sessione, ORALE che inizia con argomento a nostra scelta

ELETTROMAGNETISMO

SORGENTI del CAMPO

$\rho(\vec{r}, t)$

dens. di carica - grandezza scalare!

$\vec{J}(\vec{r}, t)$

dens. di corrente - grandezza vettoriale!

carica agisce sul campo che a sua volta può intervenire su alcune cariche

Definizioni puntuali: relazionate con posizione (\vec{r}) e tempo (t)
 "teorie locali"

CAMPI GENERATI

$\vec{E}(\vec{r}, t)$

campo elettrico

$\vec{B}(\vec{r}, t)$
 \vec{H}

campo magnetico nel vuoto
 in un mezzo oppure vettore INDUZ. MAGN. nel mezzo

- ! In uno studio di fenomeni statici i campi sono indipendenti.
- Campo elettrico variabile è invece connesso a campo magnetico variabile.

legame fra sorgenti e campi

EQUAZIONI DI MAXWELL

$\vec{\nabla}$ "nabla" è la derivata tridimensionale del vettore a cui è legato

divergenza campo el. è proporz. a dens. di carica

$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi \rho_{totale}$

scalare \Rightarrow 1 equaz.

divergenza campo magn. è ~~proporz. a dens. di~~ nulla

$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$

scalare \Rightarrow 1 equaz.

ϵ_r nei conduttori ~ 10
 μ_r ~ 1

Esiste un'azione di feedback fra campi e sorgenti : FORZA DI LORENTZ

Si è finora trattato il concetto di densità di cariche, anche che preso un volumetto che abbia carica che non sia discontinua.
 le forze di Lorentz dà quindi l'interpretazione dell'effetto non su una densità di carica ma su una carica.

$$\vec{F}_{\text{Lorentz}}(\vec{r}, t) = q \left[\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right]$$

Forze magnetiche non produce ~~lavoro~~ lavoro perché è perpendicolare alle velocità, e allo spostamento (lo si vede dall'espressione)

Le forze applicate alla carica nel p.to \vec{r} e al tempo t dipende solo dai campi elettrico e magnetico nel ~~lo stesso~~ punto \vec{r} e al ~~tempo~~ tempo t' : EFFETTO RITARDANTE. Propagazione finita di velocità finite.

Come si ricavano le equazioni?

Hp: assenza sorgenti ($\rho=0, \vec{j}=0$). O nel vuoto o in materiale che riempie tutto lo spazio

I $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$

II $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$

III $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$

IV $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{\epsilon_r \mu_r}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$

Da noi possiamo tralasciare le I e la II perché derivanti dalle altre due. Ricaviamo dalle III e dalla IV un'equazione d'onde:

- per \vec{E} applico il rotore a entrambi i membri della III

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla} \times \left(-\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \times \vec{B} \quad \text{uso ora la IV}$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = -\frac{\epsilon_r \mu_r}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}$$

il problema è che non conosco bene il primo membro, rotore di rotore. Esiste la relaz. matematica che dice $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{v}) = -\nabla^2 \vec{v} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{v})$

$$\boxed{\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{v_p^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}}$$

con $v_p = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}$

velocità di propagazione dell'onda elettromagn.

EQ. D'ONDA PER IL CAMPO \vec{E}

- per \vec{B} applico il rotore a entrambi i membri della IV

Nella pratica è importante che il segnale abbia sempre lo stesso andamento ad es. per le trasmissioni radio, tv...

f^+ e f^- non devono essere necessariamente funzioni d'onda periodiche, ma spesso nella pratica comune è così.

SOLUZIONI PERIODICHE : $f^\pm(\vec{z}^\mp) = f^\pm(\vec{z}^\mp + \lambda)$

l'esempio più tipico è la FUNZIONE SINUSSOIDALE, 'monocromatica' perché coinvolge una sola frequenza, :

$$f^\pm(x,t) = a \cos(kx \mp \omega t) + b \sin(kx \mp \omega t)$$

vettore d'onde k : misura della periodicità spaziale = $\frac{2\pi}{\lambda}$
 frequenze ω : misura della periodicità temporale = $k v_p$

$$v_p = \frac{\omega}{k} = c \text{ se siamo nel vuoto}$$

$$= v_p \text{ se siamo in un materiale}$$

Quindi la proporzionalità fra ω e k dipende dal materiale

→ caso di infinita lunghezza o infinitamente grande

ONDA PIANA

$$f^\pm(x,t) = a \cos(\dots)$$

- utilizzando le funz. esponenziali con coeff. immaginario $e^{i\alpha}$ per indicare $\cos\alpha + i \sin\alpha$, e ponendo $b = ia$

$$f^\pm(x,t) = a(\cos(kx \mp \omega t) + i \sin(kx \mp \omega t)) = a e^{i(kx \mp \omega t)}$$

onda piana unidimensionale

- Si può allora passare ad una formulazione tridimensionale
 Essendo \vec{f} (vettore!) (\vec{r}, t) il generico campo elettrico/magnetico

$$\nabla^2 \vec{f}(\vec{r}, t) = \frac{1}{v_p^2} \frac{\partial^2 \vec{f}(\vec{r}, t)}{\partial t^2}$$

perché \vec{f} sono vettori
 tempo, spaziali
 i vettori

è necessario cercare fra le soluzioni, quelle tipiche onde piane tridimensionali con $\vec{\nabla} \cdot \vec{f}(\vec{r}, t) = 0$, cioè divergenze nulle.

Possiamo generalizzare la formulazione unidimensionale a quella tridimens., che diventa

$$\vec{f}^\pm(\vec{r}, t) = \vec{a} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} \mp \omega t)}$$

↳ ampiezza vettoriale
 del campo magnetico

\vec{a} : dà la direzione di polarizzazione del vettore f , fissa per il campo per tutti i punti nello spazio e nel tempo

\vec{k} : secondo questo vettore di propagazione dell'onda sappiamo che segno e che traslazione avrà l'onda

la proporzionalità diretta fra k e ω rimane quella vista prima.

SPETTRO ELETTROMAGNETICO

Come abbiamo già detto, per le onde periodiche si possono avere 2 tipi di periodicità - temporale → frequenza
 - spaziale → lungh. d'onda

Nello spettro: frequenza $10^3 \div 10^{15}$
 lungh. d'onda $10^{24} \div 10^6$

Il VISIBILE (3000 - 7000 Å) ~ μm è situato esattamente a metà per quanto riguarda le scale delle frequenze

Nella meccanica quantistica 'frequenza' è sinonimo di 'energia'

La zona del visibile è importante perché corrisponde grosso modo allo SPETTRO SOLARE, dotato di un caratteristico spettro. Tale andamento ha un max nello spettro del visibile.

Tratteremo in seguito il problema del corpo nero

ONDA SFERICA

Hp: sorgente - puntiforme
 - concentrate nell'origine } caratteristiche opposte a quelle dell'onda piana

Queste onde godono di una simmetria sferica, con soluzioni sferiche, diverse da quelle piane.

Queste soluzioni sono utili per comprendere come succede ponendo un'antenna nello spazio: il campo elettrico diminuisce come $\frac{1}{r}$

e il flusso attraverso la sfera è il medesimo attraverso tutte le sfere

PROPAGAZIONE DELLE ONDE ELETTROMAGNETICHE

Come precedentemente detto quando si è trattate l'eq. delle onde, data un'onda essa designa il propagarsi di quest'ultima a partire da un'istante iniziale con una ripartizione periodica e un ritardo. Il campo associato all'onda trasporta o trasmette un impulso e un'energia a grandi distanze dalle sorgenti. Il ritardo, nel caso di conduttore materiale è dovuto alla sua ϵ_r , cosa che nel vuoto ovviamente non avviene.

Possiamo cercare di descrivere l'andamento dell'energia punto per punto, ovvero la densità di energia (q. en./v. volume). ~~La densità di energia è proporzionale alla somma del contributo del campo E al quadrato, con il contributo del campo B al quadrato.~~
 La DENSITÀ DI ENERGIA è proporzionale alla somma del contributo del campo E al quadrato, con il contributo del campo B al quadrato.
 Questi due contributi, tra l'altro, sono identici.

$$u(\vec{r}, t) \propto E^2 + B^2$$

Vi è poi un flusso di energia trasportato dall'onda, descritto dal ETTORE DI POYNTING.

flusso: quanta en. c'è e in quale direzione si muove

Onde piane - uso solo pot. vettore
 - pot. scalare è nullo

Vogliamo ora riscrivere le dens. di energia $u(F,t)$ associate alle onde elettromagnetiche.

Quindi dalla formulazione iniziale, sfruttando il legame fra campi e potenziali riesco ad ottenere una nuova formulazione (1.36)

$$u = \dots ?$$

CONFINAMENTO SPAZIALE DEL CAMPO ELETTROMAGNETICO

Modi di vibrazione \rightarrow studio della radiazione

È il primo caso di quantizzazione di grand. fisiche : frequenza, lunghezza d'onda

Si parte dal caso unidimensionale per poi estendere al caso tridimensionale

Ip: pareti completam. riflettenti in 0 e A

La cavità si estende in direz. x da 0 ad A. $0 < x < A$

Dentro il metallo il campo elm. è sempre identicam. nullo

Le componenti / all' interfaccia di metallo del campo si deve conservare : concetto di superficie 'completamente riflettente'

Devo imporre che campo vada a 0 in $x=0$ e $x=A$. Per soddisfare ciò

$$E(0,t) = 0 \Rightarrow A = 0$$

$$E(A,t) = 0 \Rightarrow kA = n\pi \times \left. \begin{array}{l} \text{con } n \text{ intero} \\ \text{con } \text{fase } \pi \end{array} \right\} \text{perché } E(x,t) = [A \cos(kx) + B \sin(kx)] e^{-i\omega t}$$

$$A \neq 0$$

$$k = n \Delta k \quad \text{con } \Delta k = \frac{\pi}{A}$$

$$\text{quindi } \lambda = \frac{2\pi}{k} \quad \text{con } \lambda_0 = \frac{n 2\pi}{k} = 2A \quad \left. \vphantom{\lambda} \right\} \text{QUANTIZZAZIONI}$$

La lunghezza d'onda è uguale alla dim. della cavità

$$\text{quindi } \omega = c \cdot k = n \cdot \Delta \omega$$

La generica soluzione per la cavità unidimensionale è $E_n(x,t) = E_0 \sin(k_n x) e^{-i\omega_n t}$
con $\frac{d}{dx} E_n(x,t) = 0$ per $x=0$ e $x=A$

Con come avevamo abbinato freq. ed energie, possiamo abbinare anche q. di moto ed impulso. Anche quando sono quantizzati.

Quando E è min, B è max. E viceversa.

Tanto più la cavità è grande, tanto più piccolo diventa Δk , per cui $\Delta \omega = \frac{2\pi}{A} c$
 Provicino e contiguo i modi di vibrazione.

Concetto di 'densità dei modi di vibrazione' o 'densità degli stati' : sempre

$$\text{nel caso unidimens: } \frac{dn}{dk} = 2 \cdot \frac{1}{\Delta k} = \frac{2A}{\pi}$$

$$\frac{dn}{d\omega} = 2 \cdot \frac{1}{\Delta \omega} = \frac{2A}{\pi c}$$

2 tiene conto dei 2 modi di polarizzazione indipendenti

Abbiamo individuato quanti stati ci sono nell' unità di frequenza.

Ora, sempre considerando onde piane, studiamo il caso tridimensionale

ENERGIA TOTALE

Bisogna integrare la dens. di energia $u(\vec{r}, t)$ su tutto il volume delle cariche $(dx \cdot dy \cdot dz)$. Ciò che ne risulta (1.51, 1.52) è un'energia $E_{\text{em}} \approx E_{\text{osc}}$ equivalente a quella di un oscillatore armonico di frequenza ω , con i suoi due termini cinetico $\propto |\dot{Q}|^2$ e potenziale $\propto |Q|^2$.

FONDAMENTI DI FISICA STATISTICA

14 x 2010

Descriz. statistiche e non più deterministiche
RICHIAMI DI MECCANICA CLASSICA
FORMULAZIONE LAGRANGIANA

Varietà molto ampia di sistemi descrivibili.
 Atipico sistema fisico di N coordinate, ognuna descritta con q in questo tipo di formulazione. Il loro insieme è $\vec{q} = q_1, q_2, \dots, q_n$

Il concetto fondante della formulazione è derivare il moto con una funzione detta 'lagrangiana' e correlata con l'energia. È rappresentata dalla diff. di 2 contributi, cioè una somma delle en. cinetiche e un 'potenziale generalizzato'.

Esso oltre a dipendere dalle coordinate q_i , può dipendere anche dalle loro velocità, (\dot{q}_i)

Le eq. del moto del sistema dipendono da come è fatta la lagrangiana e prendono il nome di eq. di Eulero-lagrange. Le II di Newton le esprime nel modo più semplice.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

Possano anche descrivere potenziali che dipendono dalla velocità, es. forza di Lorentz che ha un contributo elettrico e uno meccanico.

Le formulez. lagrangiane sono tante quante sono le nostre coordinate q .

$$L(\vec{q}, \dot{\vec{q}}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{q}_i^2 - V(\vec{q}, \dot{\vec{q}})$$

Le eq di Eulero-lagrange, quando pot. generalizzato dipende solo da q e non da \dot{q} (cioè non dalle velocità, es campo elettrico E), allora esse si riducono a $\boxed{F_i = m_i \ddot{q}_i}$ e $\boxed{F_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i}}$

\ddot{q}_i è un'accelerazione

viene supposto che m_i sia diverso per ogni coordinate, ma ciò non crea problemi.

Per avvicinarci al concetto di energia: innanzitutto L è scalare, poi L assomiglia molto ad una grandezza cinetica a parte per il segno meno. Esso deve diventare \oplus
 Vogliamo ragionare sull'energia perché in un sist. dinamico essa è l'unica grandezza che si conserva

la quantità fisica a può essere:

- $a = q_i$ quindi $\frac{da}{dq_i} = 1$

$a = p_i$ $\frac{da}{dp_i} = 1$

cioè le eq. di Hamilton

le parentesi di Poisson:

$$\frac{da}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\frac{da}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

come fa ad annullarsi $\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial p_i}$ nella I
e $\frac{\partial a}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial p_i}$ nella II

- $a = H$

le parentesi di Poisson

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} = 0$$

che è la prova formale che l'energia si conserva.
Cioè H è l'ENERGIA TOTALE DEL SISTEMA

Anche per forze che dipendono dalla velocità e quindi possibile avere un'energia che si conserva (es. anche per forze in presenza di attrito)
Ciò non entra nelle formulaz. canoniche ovviamente, occorre ricorrere a questo procedimento.

CASO DELL'OSCILLATORE ARMONICO

Caso particolare di potenziale che dipende solo da posizione.
Nella lagrangiana ho termine cinetico e potenziale

$m\omega^2 = F = -kx$ delle molla // potenz. che non dipende da vel.
freq.

$\frac{dF}{dq_i} = m \ddot{q}_i$ con $\ddot{q}_i = -\omega_i^2 q_i$ Equazione Lagrange

$$L(\vec{q}, \dot{\vec{q}}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m \dot{q}_i^2 - \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2 \right)$$

eq. diff. II ordine per ognuno delle coordinate.

In formulaz. hamiltoniana imposto $p_i = m \dot{q}_i$. $H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2 \right)$

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m}$$

$$p_i = -m \omega_i^2 q_i$$

con soluzioni esplicite.

PECULIARITÀ MECCANICA CLASSICA

20 x 206

Nella scienza ad es. stato di moto di un sistema imponiamo generalmente di conoscere sia q_i che p_i per ogni generico istante di tempo e quindi di poterne prevedere l'evoluzione: DETERMINISMO
La teoria classica è intrinsecamente deterministica, sia che la si osservi sia che non la si stia studiando.
Nella fisica statistica l'osservazione non sarà più una cosa superflua.
E non sarà possibile conoscere tutte le traiettorie, e non certo simultaneamente sia p che q .

Andremo ad analizzare 3 insiemi:

- il microcanonico
- il canonico
- il grand canonico

Nel MICROCANONICO la distrib. di probabilità $P_i = C \delta(E_i - E)$

dove $\delta \neq 0$ se $E_i = E$
 $= 0$ se $E_i \neq E$

ma ciò non implica che se $E_i = E$ allora vi sia un solo stato microscopico. Tutti gli stati microscopici di en. E sono equiprobabili. In ogni caso l'ins. microcanonico non ci interessa

Nel canonico la distrib. di probabilità è costituita da tutti gli stati microscopici che corrispondono a tutti i possibili valori dell'en. totale E del sistema.

È costituito quindi da N sistemi che scambiano calore fra loro, ~~ma~~ ma l'insieme complessivo è caratterizzato da un'energia totale costante, e cioè al suo interno isolato

Ciò che tenteremo di fare sarà calcolare la funz. di distribuzione (o di probabilità di trovare una certa configurazione di stati microscopici e partire da un dato insieme statistico, in funzione dell'energia E del sistema.

Partiamo definendo la CONFIGURAZIONE MACROSCOPICA dell'insieme: è il numero N_i di sistemi del generico stato microscopico i la probabilità di realizzazione di tale numero N_i di sistemi in configurazione macroscopica è proporzionale al n° totale di configuraz. microscopiche degli N sistemi dell'insieme

In quanti modi diversi posso trovare N_1 sistemi nello stato 1 (N_1) fra tutti gli N sistemi dell'insieme?

$$M_1 = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \quad \text{coeff. binomiale}$$

Idem per N_2 fra i rimanenti $(N-N_1)$ sistemi dell'insieme?

$$M_2 = \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!}$$

Idem avanti così ...

$$M_i = \frac{(N-N_1-N_2 \dots N_{i-1})!}{N_i!(N-N_1-N_2 \dots N_{i-1}-N_i)!}$$

Ora, il numero totale dei possibili modi è dato dal prodotto di tutti questi coefficienti binomiali

$$M = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \cdot \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \dots \frac{(N-N_1-N_2 \dots N_{i-1})!}{N_i!(N-N_1-N_2 \dots N_{i-1}-N_i)!}$$

ma nel sommare $M = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}$???

Ora, combinando $N = \sum_i N_i$ con $N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}$

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta E_i}}{\sum_i N_i} \approx \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = P_i \quad \begin{matrix} (e^{-\beta E_i}) \\ \text{'fattore di Boltzmann', Probabilità di} \\ \text{occupazione} \end{matrix}$$

$$\sum_i e^{-\beta E_i} = Z \quad \text{'funzione di partizione'}$$

Un esponente negativo coincide con un valore molto piccolo. Ciò significa che per un'energia molto alta avremo una bassa probabilità di trovare quelle configurazioni degli stati. (in P_i)

SIGNIFICATO FISICO DI W e β :

Confrontando le leggi elaborate con quelle macroscopiche della termodinamica si giunge all'occhio che:

- poiché M rappresenta il n° di configurazioni microscopiche, all'aumentare del n° di esse aumenta conseguentemente anche il grado di disordine, e di conseguenza l'entropia del sistema.

Ecco perché è utile evidenziare il nesso fra S e M :

$$S = k_B \cdot W = k_B \cdot \log M$$

- poiché abbiamo sempre visto le distribuz. di energia secondo le equazioni tipo Arrhenius $e^{-\frac{E}{k_B T}}$, allora necessariamente il moltiplicatore di Lagrange β è inversam. proporz. alla T assoluta dell'insieme, in particolare

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

È importante sottolineare che $k_B \cdot T$ costituisce l'espressione dell'energia TERMICA, che vale $k_B \cdot T = 25 \text{ meV} = \frac{1}{40} \text{ eV}$, a T ambiente (in $^{\circ}\text{K}$!)

• Ovviamente k_B rappresenta la 'costante di Boltzmann' = $8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$

Il risultato importante che abbiamo ottenuto è quindi la FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE di probabilità che lo stato sia occupato, e dipende strettamente dall'energia.

$$P_i \propto e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

Tale probabilità ci permetterà di valutare l'en. media associata ad ogni molecola.

Potremmo ora definire l'espressione di una generica grandezza media, ovvero una media dei possibili stati a_i pesati, ognuno in base alle sue probabilità.

$$\bar{a} = \sum_i a_i P_i = \frac{\sum_i a_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Tale formulazione è valida sia in descrizioni classiche che statistiche.

Nel caso specifico in cui $a = E$: $\bar{E} = \sum_i E_i P_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$

tenendo conto che $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ allora $\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$, quindi

$$\bar{E} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$\log N_{in} + \alpha + \beta E_{in} + \gamma n = 0$$

$$\log N_{in} = -\alpha - \beta E_{in} - \gamma n$$

$$e^{\log N_{in}} = e^{-\alpha - \beta E_{in} - \gamma n}$$

$$N_{in} = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta E_{in} - \gamma n}$$

Combinando poi quest'ultimo risultato con la definizione $N = \sum_{in} N_{in}$

$$\frac{N_{in}}{N} = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta E_{in} - \gamma n}}{\sum_{in} N_{in}} \approx \frac{e^{-\beta E_{in} - \gamma n}}{\sum_{in} e^{-\beta E_{in} - \gamma n}} = P_{in} \quad \text{"Probabilità di occupazione"}$$

$$\sum_{in} e^{-\beta E_{in} - \gamma n} = Z^{g.c.} \quad \text{"funzione di partizione"}$$

SIGNIFICATO FISICO DI γ :

Confrontando nuovamente le leggi appena trovate con quelle macroscopiche della termodinamica emerge che:

- il nuovo moltiplicatore di Lagrange γ è proporzionale al potenziale chimico μ dell'insieme, di nuovo tramite la k_B in modo che

$$\gamma = -\beta\mu = -\frac{\mu}{k_B T}$$

Ovvero β esprime l'equilibrio per scambio di energie, es. fra due metalli a contatto posti alle stesse T ; e γ esprime l'equilibrio per scambio di particelle, es. fra due metalli i cui potenziali chimici μ sono disallineati.

L'importante risultato finale è la FUNZIONE DI DISTRIBUZIONE di probabilità che lo stato sia occupato

$$P_{in} \propto e^{-\frac{E_{in} - \mu n}{k_B T}}$$

Probabilità che ci permetterà di valutare, anche qui, l'energia media associata ad ogni molecola, ma anche il n° medio di particelle!

Partiamo dalle definizioni di una qualsiasi grandezza media \bar{a}

$$\bar{a} = \sum_{in} a_{in} P_{in} = \frac{\sum_{in} a_{in} e^{-\beta E_{in} - \gamma n}}{\sum_{in} e^{-\beta E_{in} - \gamma n}}$$

che quando $a = E$; $\bar{E} = \sum_{in} E_{in} P_{in} = \frac{\sum_{in} E_{in} e^{-\beta E_{in} - \gamma n}}{\sum_{in} e^{-\beta E_{in} - \gamma n}}$

tenendo conto che $Z^{g.c.} = \sum_{in} e^{-\beta E_{in} - \gamma n}$ allora $\frac{\partial Z^{g.c.}}{\partial \beta} = -\sum_{in} E_{in} e^{-\beta E_{in} - \gamma n}$

quindi

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z^{g.c.}} \frac{\partial Z^{g.c.}}{\partial \beta}$$

Per il calcolo delle Z_q e Z_p , teniamo conto dell'integrazione di una curva gaussiana

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

dove α è l'ampiezza dell'area sottesa dalla curva.
Per analogia, quindi,

$$Z_q = \sqrt{\frac{\pi}{\beta c_q}} \quad Z_p = \sqrt{\frac{\pi}{\beta c_p}}$$

Andando a sostituirle nell'espressione dell'en. medie:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \sqrt{\frac{\pi}{\beta c_q}} - \frac{\partial}{\partial \beta} \log \sqrt{\frac{\pi}{\beta c_p}} = \\ &= -\frac{\sqrt{\beta c_q}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{c_q}} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{\beta^3}} - \frac{\sqrt{\beta c_p}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{c_p}} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{\beta^3}} = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\beta} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta} = \boxed{k_B T} \end{aligned}$$

Esso è proprio l'en. medie immagazzinate dall'oscillatore armonico in condizioni di equilibrio con l'ambiente e, come si vede, non dipende dalle costanti c_q e c_p , è indipendente dunque dalle masse e dalle frequenze ω dell'oscillatore.

Entrambi i termini dell'Hamiltoniana (in q e in p) danno un contributo pari a $\frac{1}{2} k_B T$.

È importante che tali equazioni sono risultati della meccanica classica.

$$E(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \quad \rightarrow \quad \bar{E} = \bar{E}_q + \bar{E}_p = k_B T$$

E quello appena ottenuto è il principio di EQUIPARTIZIONE dell'ENERGIA. Risultato simile si ottiene per una particella libera in 3 dimensioni:

$$E(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad \rightarrow \quad \bar{E} = 3 \bar{E}_p = \frac{3}{2} k_B T$$

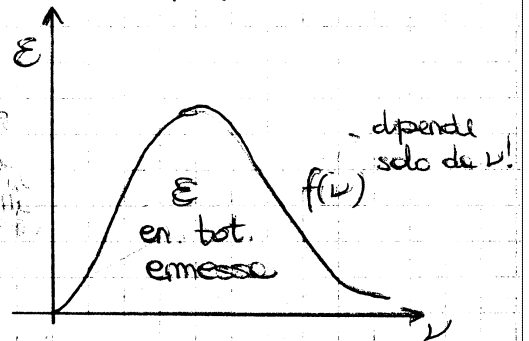
lo studio dello spettro del corpo nero ha contribuito a mettere in crisi la meccanica classica e a reinterpretare la natura ondulatoria della luce.

DEF. Con 'corpo nero' si intende una cavità metallica, quindi con superfici completamente riflettenti, che contiene una sorgente elettromagnetica, a temper. T . La radiazione all'interno della cavità è detta 'spettro' del corpo nero. A causa dell'agitazione termica del materiale le pareti emettono radiaz. elettromagnetiche all'interno della cavità; radiazioni che vengono poi assorbite dalle pareti stesse. Ciò sta a significare che non vi è flusso di energia fra corpo nero e ambiente, le densità di energia rimangono le stesse in ogni punto, e equilibrio termodinamico. Si avrà flusso soltanto operando un foro, ~~assorbibile~~ la radiazione ora emessa coincide con quella all'interno della cavità. Si usa il concetto di 'nero' poiché tale foro appare nero all'osservatore per il fatto che le radiazioni vi possono anche entrare, ma la probabilità che ne riescano è molto bassa, si tratta cioè di un corpo che assorbe tutto e non emette.

Storicamente, un primo problema irrisolto legato al corpo nero è la spiegazione sperimentale dei risultati relativi allo spettro: l'intensità della radiazione spettrale \mathcal{E} in funzione della frequenza ν dipende dalle T secondo questo andamento

$$\mathcal{E}(\nu, T) \propto \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

legge empirica
legge in realtà non dipende dal materiale e dagli individui
individuato da Lummer e Pungheim (1899).
In cui si vede la presenza di un picco per ν relativamente basse. Tale max varia linearmente con la T (legge di spostamento del max.), e l'area sottesa dalla curva varia linearmente con T^4 .



Nello studio, non sperimentale, ma su base termodinamica e dell'elettromagnetismo classico, l'interazione tra materia e radiazione non produceva neanche lontanamente quel max, se non per T elevate, e nemmeno si avvicinava ai risultati sperimentali, ma portava addirittura a conclusioni assurde.

La teoria di Rayleigh e Jeans infatti sosteneva che l'en. totale emessa è infinite a qualunque T e la radiazione emessa è via via più intensa all'aumentare delle ν . Il grafico era rappresentato da una curva sempre crescente. Si era arrivati alle CATASTROFE ULTRAVIOLETTA ($E \rightarrow \infty$).
Tenteremo di riprodurre questa teoria, impostando calcoli di tipo classico usando richiami di elettromagnetismo (conteggio modi di vibrazione in una cavità elettrom. tridimensionale, cap. 1) e di energie medie all'equilibrio di un oscillatore armonico (possedute dal generico modo di vibrazione; teorema di equipartizione dell'energia, cap. 2).
Gli ingredienti fondamentali di cui faremo uso sono

$\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ freq. radiaz.

$\lambda = \frac{c}{\nu}$

$u = \frac{dE}{dV}$ dens. totale di energie

$u = \int_0^\infty f_\nu(\nu) d\nu = \int_0^\infty f_\lambda(\lambda) d\lambda$

$f_\nu(\nu) = \frac{du}{d\nu}$ dens. spettrale in freq.

$f_\lambda(\lambda) = \frac{du}{d\lambda}$ dens. spettrale in lungh. d'onde

$f_\lambda(\lambda) = \frac{du}{d\lambda} = \frac{du}{d\nu} \frac{d\nu}{d\lambda} = -f_\nu\left(\frac{c}{\lambda}\right) \cdot \frac{c}{\lambda^2}$ 23

Fatte queste premesse possiamo intraprendere la metodologie di Rayleigh e Jeans.

A fini del calcolo considereremo una cavità cubica di lato a , ricordando che lo spettro del corpo nero ha proprietà indipendenti dal tipo di materiale, (purchè esso sia in grado di assorbire e riflettere in modo completo, se si tratta cioè di metalli o comunque di materiali senza energy gap) e indipendenti dalla forma delle cavit .

lo spettro di corpo nero sar 

$$f_\nu(\nu) = \frac{1}{a^3} \frac{dn}{d\nu} \bar{E}(\nu)$$

ovvero la densit  dei modi di vibrazione per unit  di volume, moltiplicate per l'energia media \bar{E} del singolo modo di frequenza ν .

Riprendendo il risultato ottenuto nello studio delle densit  dei modi di vibrazione $\frac{dn}{d\omega} = \frac{a^3}{\pi^2 c^3} \omega^2$, che mostra come essi siano tanto pi  fitti

quanto pi    grande la cavit  a .

Ricordando inoltre che $\omega = 2\pi\nu$, otteniamo che

$$\frac{1}{a^3} \frac{dn}{d\nu} = \frac{2\pi}{a^3} \frac{dn}{d\omega} = \frac{2\pi}{a^3} \frac{a^3}{\pi^2 c^3} \omega^2 = \frac{2\pi}{\pi^2 c^3} 4\pi^2 \nu^2 = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2$$

ovvero la dimostrazione che la dens. dei modi di vibrazione   proporzionale al quadrato delle frequenze.

Risultato molto importante che avr  valenze anche nelle meccaniche quantistiche.

Il contenuto energetico di questi modi di vibrazione riprende la formulazione hamiltoniana che associa l'energia del generico modo di vibrazione a quella di un oscillatore armonico di frequenza ω , a massa unitaria, in cui compaiono due termini quadratici, uno cinetico e uno potenziale.

$$E_{nxnynz} = \frac{1}{2} |\dot{Q}|^2 + \frac{1}{2} \omega^2 |Q|^2 \quad \text{con } Q(t) = \sqrt{\frac{a^3}{8\pi c^2}} A(t)$$

L'en. media totale risultar  essere $\bar{E} = k_B T$, ovvero per il principio di equipartizione dell'energia, la \bar{E} posseduta dal generico modo di vibrazione all' equil. termodinamico   proporzionale alle T e indipendente dalle frequenze e dalle forze.   proprio qui il problema che porta alle catastrofe ultraviolette.

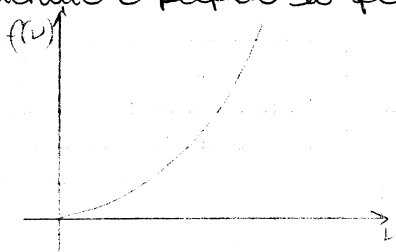
Combinando i risultati

$$\begin{cases} \frac{1}{a^3} \frac{dn}{d\nu} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \\ \bar{E} = k_B T \end{cases}$$

si ottiene $f_\nu(\nu) = \frac{1}{a^3} \frac{dn}{d\nu} \bar{E} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \cdot k_B T = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2$

da cui $E_\nu(\nu) = \frac{c}{4} f_\nu(\nu) = \frac{2\pi k_B T}{c^2} \nu^2$

nelle quali   importante notare la proporzionalit  dello spettro con T e ν^2 . Quello ottenuto   proprio lo spettro di Rayleigh - Jeans, ben diverso da quello ottenuto da Lummer e Pringsheim.



Ne consegue che l'en. media \bar{E} del generico modo di vibrazione non è più descritta dal principio di equipartizione dell'energia.

Il primo passo consiste nel calcolo della funzione di partizione, lo si fa prendendo i risultati del modello CANONICO poiché siamo in un insieme in cui non c'è scambio di particelle ma solo di energie con le cante.

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad , \quad \text{tenendo conto che} \quad E_i = n \Delta E = nh\nu$$

allora quella che era una somma sui stati macroscopici diventa una somma sul numero totale n di quanti elementari. Tale numero va da 0 a ∞ , ed E_i diventa E_n :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(nh\nu)} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta h\nu})^n$$

La soluzione della serie geometrica di argomento $e^{-\beta h\nu}$ è:

$$= \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

Nota che il risultato dipende dalle ν . E non era così per il metodo classico. Sempre sfruttando i calcoli dell'insieme canonico, calcoliamo l'en. media del modo di vibrazione.

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} (1 - e^{-\beta h\nu})^{-1} = \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{(1 - e^{-\beta h\nu})^2}$$

$$\bar{E} = \bar{n} h\nu \quad \text{con} \quad \bar{n} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad \text{'distribuzione di Planck'}$$

Questa energia media è cioè data dal contenuto medio di quanti/fotoni \bar{n} moltiplicato per l'energia di quei fotoni $h\nu$.

Dal confronto con il metodo classico in cui $\bar{E} = k_B T$ risulta che

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \bar{E} = \lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \cdot h\nu = k_B T$$

ovvero che per basse frequenze le energie sono confrontabili, come verifiche remo nell'esercitazione.

Combinando ora, l'en. media appena ottenuta con la densità dei modi per unità di volume ottenute per il canonico otteniamo gli spettri $f_\nu(\nu)$ e $f_\lambda(\lambda)$.

$$\hookrightarrow \frac{1}{\omega^3} \frac{dn}{d\nu} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2$$

$$f_\nu(\nu) = \frac{1}{\omega^3} \frac{dn}{d\nu} \bar{E}(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

$$\text{da cui} \quad E_\nu(\nu) = \frac{c}{4} f_\nu(\nu) = \frac{2\pi h}{c^2} \cdot \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

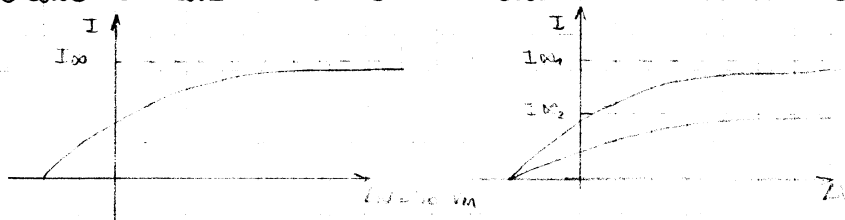
risultato, quest'ultimo, molto simile a quello sperimentale di Lummer e Pringsheim $E(\nu, T) \propto \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$

Ci aspetteremo allora di ottenere nuovamente un max nello spettro!

I risultati sperimentali dell'effetto fotoelettrico erano sconcordanti e la fisica classica non riusciva assolutamente a spiegarli:

- 1 - vi è un meccanismo di frequenze soglie ON OFF per il quale l'effetto f.e. si verifica solo se la radiaz. incidente ha freq. > freq. di soglia
- 2 - la corrente f.e. emessa, e cioè il numero di particelle emesse, è proporzionale all'intensità della radiaz. incidente
- 3 - al contrario di ciò che ipotizza la fisica classica, l'emissione di fotoelettroni è istantanea e non deve accumulare l'en. necessaria per superare il lavoro di estrazione impiegando un gran tempo.
- 4 - l'en. cinetica max dei fotoelettroni non dipende dall'intensità ma cresce linearmente con la ν della luce incidente nello stesso modo per tutti i metalli. Per la fisica classica era del tutto insolito parlare di un'analogia fra energie e frequenze delle radiazioni.

Per la classificazione energetica sperimentale del fascio di fotoelettroni emessi dal metallo è stata tracciata la caratteristica corrente-tensione



TEORIA DELL'EFFETTO FOTOELETTRICO DI EINSTEIN

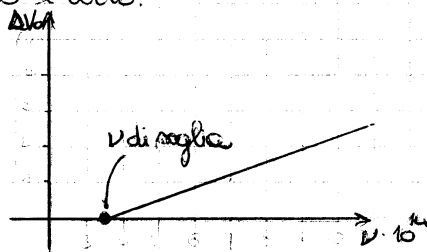
La spiegazione ai primi 3 punti è stata data come immediate conseguenze della teoria di Einstein del 1905, teoria che, rispetto alle altre due teorie di quell'anno (della relatività ristretta e del moto Browniano), gli valse il Nobel nel 1921.

Einstein applicò la teoria della quantizzazione di Planck alle radiazioni

DEF. elettromagnetiche sostenendo che "lo scambio di energia fra onda elettromagnetica e materia non avviene in modo continuo ma tramite pacchetti d'onde elementari (quanti di luce o fotoni) aventi energie $\Delta E = h\nu$ ".
Le spiegazioni sono le seguenti:

- 1 - tenendo conto del binomio frequenza - energia, nel senso che sono due grandezze proporzionali, non c'è emissione fotoelettrica al di sotto della freq. di soglia poiché il fotone non cede sufficiente energia all'elettrone per compiere il lavoro di estrazione e quindi uscire dal metallo
- 2 - la corrente di e^- è proporzionale all'intensità luminosa per il fatto che ogni fotone emette un elettrone
- 3 - l'immediatezza dell'emissione degli e^- quando il metallo viene sottoposto alle radiazioni elettromagnetiche, è dovuta al fatto che un singolo fotone trasferisce tutta la sua energia istantaneamente
- 4 - l'ultima appossizione si spiega ad esempio attraverso l'esperimento di Millikan. Numerosi test vennero fatti su materiali diversi, applicando potenziali diversi... Millikan utilizzò un bersaglio di Na.

Ricavò che per valori di $\nu > \nu_0$ (di soglia) l'energia cinetica massima degli e^- fotogenerati aumentasse linearmente con ν , mentre in fisica classica esse andava come il quadrato del campo. Quest'energia massima, totale, non è altro che l'energia in eccesso che rimane all' e^- dopo l'urto.



$$E^{max} = -e \cdot \Delta V_0 \rightarrow \begin{matrix} e: \text{carica } e^- \\ \Delta V_0: \text{potenz. centrocampo} \end{matrix}$$

$$= h\nu - L_e \rightarrow \begin{matrix} \text{en. fot. partenze} \\ \text{- lavoro} \\ \text{estroz.} \end{matrix}$$

$$= h(\nu - \nu_0)$$

Il primo passo è stato verificare la conservazione dell'energia:

$$E_0 + h\nu_i = E + h\nu_e$$

cioè en. a riposo + en. iniziale del fotone = en. degli e^- in moto + en. finale del fotone.

Dalla relazione si evince, come secondo logica, che $E > E_0$ e $h\nu_i > h\nu_e$, ovvero che l' e^- ha acquistato energia mentre il fotone ne ha persa.

Anche se la particella e^- è in quiete, secondo la relaz. $E = mc^2$ di Einstein,

$$E_0 = m_0 c^2$$

mentre quando entra in movimento acquista una velocità con valori prossimi a quelli della luce, con

$$E = \sqrt{E_0^2 + c^2 p^2} \quad \text{dove } p \text{ è la q. di moto di "rinculo" dell' } e^-$$

Tale en. sarà minima quando $p=0$, infatti $E_{\min} = \sqrt{E_0^2} = E_0$ in quiete.

Combinando ora le relazioni precedenti si ha

$$h\nu_i - h\nu_e = E - E_0$$

e

$$c^2 p^2 = E^2 - E_0^2$$

Verifichiamo ora la conservazione delle quantità di moto p :

$$\vec{p}_0 + \frac{h\nu_i}{c} = \vec{p} + \frac{h\nu_e}{c}$$

da cui $c\vec{p} = h\nu_i - h\nu_e$

$$\begin{aligned} c^2 p^2 &= h\nu_i^2 - 2h\nu_i h\nu_e \cos\theta + h\nu_e^2 = \\ &= \underline{h\nu_i^2} - 2h\nu_i h\nu_e \cos\theta + \underline{h\nu_e^2} + 2h\nu_i h\nu_e - \underline{2h\nu_i h\nu_e} = \\ &= (h\nu_i - h\nu_e)^2 + 2h\nu_i h\nu_e (1 - \cos\theta) \end{aligned}$$

che, combinata a quella ottenuta con la conservazione dell'energia, dà:

$$E^2 - E_0^2 = (E - E_0)^2 + 2h\nu_i h\nu_e (1 - \cos\theta)$$

$$E^2 - E_0^2 - E^2 + 2E_0 E - E_0^2 = 2h\nu_i h\nu_e (1 - \cos\theta)$$

$$2E_0(E - E_0) = 2h\nu_i h\nu_e (1 - \cos\theta)$$

$$E_0(h\nu_i - h\nu_e) = h\nu_i h\nu_e (1 - \cos\theta)$$

$$\frac{h\nu_i - h\nu_e}{h\nu_i h\nu_e} = \frac{1 - \cos\theta}{E_0}$$

$$\frac{1}{h\nu_e} - \frac{1}{h\nu_i} = \frac{1 - \cos\theta}{m_0 c^2}$$

essendo $\frac{1}{h\nu} = \frac{1}{h} \cdot \frac{1}{c}$

$$\frac{1}{h} \left(\frac{\lambda_e}{c} - \frac{\lambda_i}{c} \right) = \frac{1 - \cos\theta}{m_0 c^2}$$

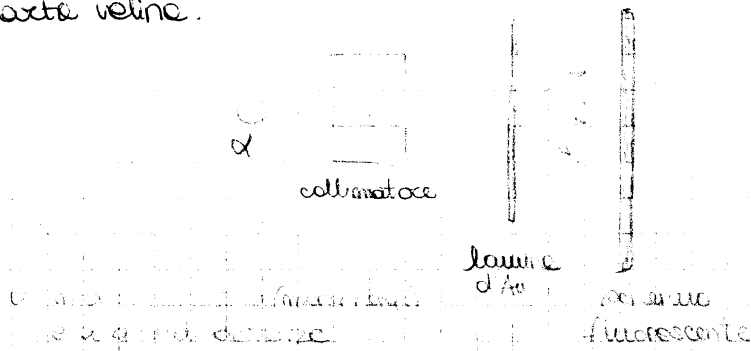
Secondo la concezione classica l'e⁻ oscilla quando la sua frequenza ha una frequenza simile a quella della radiazione che lo sollecita, altrimenti va in risonanza e non oscilla. L'idea si è rivelata del tutto inesatta perché le frequenze delle righe dello spettro piuttosto è legate ad una differenza di frequenze. Questa è la ragione per la quale si parla di transizione, da livello alto a livello basso.

Ora, come si distingue fra modello a cariche distribuite e modello con cariche concentrate?

ATOMO DI RUTHERFORD

Nei primi anni del '900 Rutherford dimostrò l'inadeguatezza del modello atomico di Thomson, proponendo di analizzare sperimentalmente la distribuzione di particelle cariche deflesse da un reticolo atomico. L'esperimento fu condotto nel 1911 da Geiger e Marsden che fecero collidere un fascio di particelle α (doppiamente $+$, cioè He ionizzato) su di una lamina d'oro.

Secondo la teoria di Thomson la collisione non avrebbe dovuto produrre effetti perché avrebbe dovuto essere come sparare ad un foglio di carta velina.



In realtà si osservava una deflessione del raggio fra il bersaglio d'oro e lo schermo rivelatore per effetto dell'interazione con cariche simili a quelle appartenenti al fascio (positive). L'analisi della distribuzione angolare delle particelle α che avevano impattato sulla lamina e ne erano state deflesse in misura superiore a quanto compatibile con l'ipotesi atomistica di Thomson portò a supporre l'esistenza di un nucleo positivo puntiforme. Gli elettroni gli orbitano attorno su orbite concettualmente uguali a quelle planetarie, infatti tale modello atomico è anche detto **MODELLO ATOMICO PLANETARIO**.

Le orbite si supponeva fossero circolari quindi per ottenere questa condizione necessariamente le forze centripete coincidono con le forze di attrazione coulombiane fra e⁻ e nucleo:

$$F = \frac{e^2 Z}{r^2} \quad \text{con } Z: n^{\circ} e^- \text{ non interagenti}$$

$$F = m \cdot a = m \cdot \frac{v^2}{r}$$

la corrispondente energia cinetica sarà:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2 Z}{r} = \frac{1}{2} U(r) \quad \text{con } U(r) = -\frac{e^2 Z}{r} \quad \text{'energia potenziale Coulombiana'}$$

L'energia totale sarà allora

$$E_{tot} = E_c + U(r) = -\frac{1}{2} U(r) + U(r) = \frac{1}{2} U(r) < 0$$

$$E_{tot} = -E_c$$

ATOMO DI BOHR

Anche qui dunque si avremmo buoni risultati con la quantizzazione. Infatti Bohr nel 1913 operò una riscrittura dell'ipotesi di Planck introducendo la quantizzazione del momento angolare.

$$l = n\hbar \quad \text{con } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

che per le relazioni appena citate fra E , r e l implica strettamente una quantizzazione anche di energia e raggio dell'orbita.

Sono degni di nota i fatti che n dev'essere descritto da $\mathbb{N} - \{0\}$ per non incappare nelle catastrofe ultravioletta dette da $l=0$, cioè $r=0$ e il fatto che la cost. di Planck h ha unità di misura di un mom. angolare.

Cominciamo col trattare la quantizzazione di E

$$E_n = - \frac{mZ^2 e^4}{2 l^2} = - \frac{mZ^2 e^4}{2 (n\hbar)^2}$$

ovvero

$$= - \bar{E} \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{con } \bar{E} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx 13,6 \text{ eV 'Rydberg'}$$

che rappresenta lo spettro, quantizzato e discreto, di energie.

Le grandi differenze con il modello classico di Rutherford sta nell'esempio dell'idrogeno H , per il quale $Z=1$. Nel caso di $n=1$ qui avremo uno stato stabile di energie detto STATO FONDAMENTALE

$$E_1 = E_n = -\bar{E} = -13,6 \text{ eV}$$

mentre vedremo che per atomi più grandi, con grande Z , l'energia di quei livelli potrà toccare anche 4 ordini di grandezza in più.

Nell'espressione delle E_n vediamo che esse scalo con $\frac{1}{n^2}$ che è la prima conferma alle legge di Rydberg-Ritz in quanto a notazione.

Proseguiamo ora col trattare la quantizzazione di r

$$r_n = \frac{l^2}{mZe^2} = \frac{(n\hbar)^2}{mZe^2}$$

ovvero

$$= \bar{r} \frac{n^2}{Z} \quad \text{con } \bar{r} = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0,53 \text{ \AA}$$

RAGGIO DI BOHR

che mostra che r è tanto più piccolo quanto più forte è l'interazione Z , E , contrariamente, al modello classico di Rutherford per $n=1$ c'è sempre un'orbita circolare stabile con

$$r_1 = \frac{\bar{r}}{Z}$$

Un'immediata conseguenza della natura discreta dello spettro è il fatto che l' e^- può effettuare solo transizioni indicizzate da n , non continue quindi, e l'atomo può così assorbire o emettere solo ben precisi valori di energia:

$$\Delta E_{nm} = \pm (E_n - E_m) = \pm \bar{E} Z^2 \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

è la quantità di energia che il sistema può scambiare con l'esterno durante la transizione $n \rightarrow m$.

Il risultato fondamentale è che l'e⁻ non collesse più sul nucleo a cause di un mom. angolare quantizzato, un'en. quantizzata e un'orbita stabile anch'esse con raggio quantizzato.

I problemi per il modello atomico di Bohr sopraggiungono quando si tratta di spiegare le linee spettrali di atomi più pesanti dell'H, soprattutto in presenza di campi elettrici e/o magnetici. La limitazione è data dall'aver considerato solo orbite circolari.

TEORIA DI SOMMERFELD

Nel 1919 egli propose una regola generale di quantizzazione applicabile a tutti i sistemi meccanici con orbite chiuse e moti periodici.

Sarà per esempio trattata sia per l'e⁻ che per il caso dell'oscillatore armonico, sia per Planck che per Bohr.

Considerando un generico sistema fisico descritto da coordinate generalizzate $\{q_i\}$ e corrispondenti mom. coniugati $\{p_i\}$, per ogni famiglia di orbite chiuse corrispondenti ad un dato potenziale:

$$L_i = \oint p_i dq_i = n_i h$$

mom. angolare L_i intero

che costituisce la regola di quantizzazione di Sommerfeld in cui si ha un numero intero (n° quantico) per ogni quantità, ovvero un vincolo di quantizzazione per ogni grado di libertà q_i (coordinate lagrangiane). Gli fu contestato, tuttavia, la scelta del tutto arbitraria dell'insieme di coordinate $\{q_i\}$.

Nonostante ciò si tratta di un passo fondamentale verso la meccanica quantistica perché comunque come sottoprodotto comprende l'Hp di Planck e quelle di Bohr. In più apre la strada per la considerazione ondulatoria delle particelle materiali, mentre fino a quel momento si era solo trattate la natura particellare delle onde.

- la prima applicazione della teoria di Sommerfeld è quella sull'atomo di H, che disponendo di simmetrie sferiche rende possibile l'espressione con coordinate polari

raggio $L_r = \oint p_r dr = n_r h \quad \rightarrow$ quantizzaz. eccentricità orbite


ang. polare $L_\theta = \oint p_\theta d\theta = n_\theta h \quad \rightarrow$ orientaz. \vec{l} , permette orbite in un piano diverso da xy

ang. azimut. $L_\phi = \oint p_\phi d\phi = n_\phi h \quad = l_z$ di Bohr. \rightarrow quantizzaz. mom. angol.

con n_r, n_θ, n_ϕ numeri quantici, mentre con Bohr ce n'era solo uno. Ecco elencati tre vincoli di quantizzazione indipendenti.

Da qui, l'espressione del mom. coniugato p alle coordinate q prende la forma

$$p(q) = \pm \sqrt{2m(E - V(q))} = \pm m\omega q_0 \sqrt{1 - \frac{q^2}{q_0^2}}$$

dove la convenzione dei segni adottata è \oplus quando $0 < q < q_0$  \ominus quando $-q_0 < q < 0$

dato che $-q_0 \leq q \leq q_0$, e le altre grandezze nell'espressione sono tutte positive.

Inserendo ora l'espressione di $p(q)$ all'interno dell'integrale di quantizzazione otterremo la quantizzazione dell'en. totale E e dunque anche dell'ampiezza massima di oscillazione q_0 . Ai fini del calcolo è utile precisare le proprietà di simmetria del potenziale $V(q) = V(-q)$ e che l'integrale circuitale lungo un tragitto chiuso non è nient'altro che il percorso $0 \rightarrow q_0, q_0 \rightarrow -q_0, -q_0 \rightarrow 0$, cioè 4 volte la distanza $0 \rightarrow q_0$:

$$\oint p(q) dq = nh = 4 \int_0^{q_0} |p(q)| dq$$

$$nh = 4 \int_0^{q_0} m\omega q_0 \sqrt{1 - \frac{q^2}{q_0^2}} dq = 4 m\omega q_0 \int_0^{q_0} \sqrt{1 - \frac{q^2}{q_0^2}} dq$$

cambio variabili $q = q_0 \cos \theta$
 $dq = -q_0 \sin \theta d\theta$
 se $q = 0$ $\theta = 0$
 se $q = q_0$ $\theta = \frac{\pi}{2}$

$$= 4 m\omega q_0 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - \frac{q_0^2 \cos^2 \theta}{q_0^2}} q_0 \cos \theta d\theta =$$

$$= 4 m\omega q_0 \int_0^{\frac{\pi}{2}} q_0 \cos^2 \theta d\theta = 4 m\omega q_0^2 \left[\frac{\theta}{2} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = 4 m\omega q_0^2 \frac{\pi}{4}$$

$$nh = n \cdot 2\pi \hbar = \pi m\omega q_0^2$$

da cui

$$q_n = \sqrt{\frac{2n\hbar}{m\omega}}$$

che indica la dipendenza di q_n dal fattore \sqrt{n} , con n numero intero, non più come per Planck e Bohr per i quali la proporzionalità era con n .

Per quanto riguarda l'energia

$$E_n = n\Delta E$$

$$\Delta E = \frac{E_n}{n} = \frac{\frac{1}{2} m\omega^2 q_0^2}{m\omega q_0^2} \cdot 2\hbar = \hbar\omega = h\nu$$

che questa volta è la condizione di quantizzazione con come era stata individuata da Planck.

La teoria di Sommerfeld costituisce la prima deviazione della quantizzazione dell'energia elettromagnetica introdotta dall'ipotesi di Planck, e la estende a tutti i sistemi di forme armoniche.

L'arbitrario usato da Bohr per non far collassare l'e⁻ sul nucleo ($n \neq 0$ cioè $l \neq 0$) è lo stesso motivo per cui anche la teoria di Sommerfeld

- Prendiamo dunque ora un caso analogo al precedente di una particella all'interno di una scatola ma questa volta si tratterà di una cavità elettromagnetica di lunghezza a con pareti completamente riflettenti. Abbiamo determinare le soluzioni che permettano di annullare il campo alle estremità.
La generica soluzione stazionaria del campo elettrico è

$$E(q) = E_0 \sin(kq) = E_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} q\right)$$

come ricavato nel cap. 1 nel 'confinamento spaziale del campo elettrico magnetico', avremo poi

$$E(q=a) = E_0 \sin(ka) = E_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} a\right) = 0$$

da cui $k_n = n \frac{\pi}{a}$

in analogia con la quantizzazione della q di moto vista precedentemente.

inoltre $\lambda_n = \frac{2\pi}{k_n} = \frac{2a}{n}$

per le quali quando $n=1$ $\lambda_{n=1} = 2a$ dette 'lunghe. d'onda fondamentale'. Non esiste il caso ancora inferiore di $n=0$ perché significherebbe $k=0$, cioè $\sin 0 = 0$ quindi $E=0$ che non sarebbe una soluzione plausibile per il fatto che si tratta di un campo elettrico oscillante che quindi deve oscillare, non essere nullo.

È necessario ora collegare le proprietà oscillatorie (λ, \dots) di quest'onda con le sue proprietà meccaniche (p, \dots).

Ecco il primo caso, in cui partendo da un sistema ondulatorio (conosciamo λ) giungiamo a considerazioni meccaniche (associamo p): dalle leggi dell'elettromagnetismo classico, per un fotone ad esempio

$$p = \frac{E}{c}$$

cerchiamo la relazione fra impulso e lunghe. d'onda

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

e tenendo conto della quantizzazione del vettore d'onda nella cavità, appena calcolate:

$$p = \frac{n}{2a} h$$

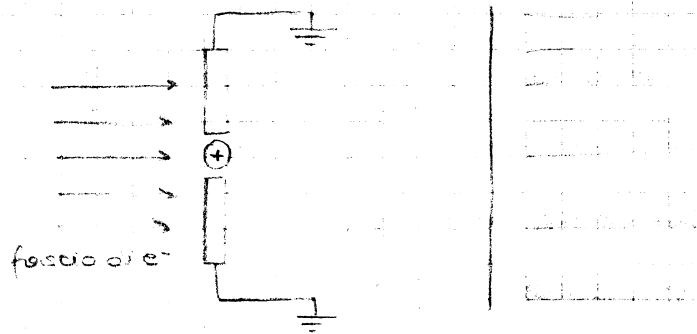
che rappresenta la quantizzazione dell'impulso trasportato dall'onda elettromagnetica.

- Un secondo caso, ora, prevede la partenza da un sist. meccanico (conosciamo p) per giungere a considerazioni oscillatorie (associamo λ), consiste cioè nell'interpretazione ondulatoria delle regole di quantizzazione di Sommerfeld.

Il risultato della quantizzazione dell'impulso delle particelle nella scatola e quello dell'onda elettromagnetica nella cavità sono formalmente uguali, il che suggerisce l'estensione del dualismo onde-particelle, inizialmente introdotto per la radiazione elettromagnetica, anche alle meccaniche: al moto periodico di un punto materiale possiamo sempre associare un' "onda di materia".

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad \text{lunghe. d'onde di De Broglie}$$

Al posto dei raggi λ , Davisson e Germer usavano un fascio di e^- con un'energia sufficientemente bassa e λ confrontabile con il passo atomico del materiale, che doveva essere il Ni o comunque un metallo. Il fascio di e^- doveva essere opportunamente collimato in ν ovviamente, poiché, così come per il fotone di Planck che aveva $\Delta E = h\nu$, allo stesso modo e noi serve una sola ν , cioè una sola λ . Fissare l'energia significa fissare p ($p = 2mE$) e, di conseguenza, fissare λ ($\lambda = h/p$), in buona approssimazione ottengo una sorgente monocromatica.



La figura d'interferenze in uscita è del tutto simile a quelle ottenute con i raggi λ di Young. In seguito all'ottenimento della figura si opera con la legge di Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$ per calcolare λ .

Riassumendo:

Lo studio dell'interazione radiazione-materia (corpo nero, effetto fotoelettrico ed effetto Compton) ha mostrato inequivocabilmente il dualismo onda-particella: la radiazione può essere anche vista come un flusso di particelle elementari chiamate fotoni, le cui energie risultano proporzionali alla ν .

Lo studio dell'atomo (regole di quantizzazione di Sommerfeld) e gli esperimenti di interferenza elettronica hanno mostrato lo stesso dualismo ma partendo dal concetto di particella ed arrivando a quello di onda; ad ogni punto materiale è associata un'onda di materia dette onde di De Broglie.

Dopo in poi, ottenuti questi risultati, la meccanica nuova sarà volta solo all'aspetto ondulatorio. Si tratterà di meccanica quantistica.

$$\hat{\omega}(\hat{\omega} f(x,t)) = c^2 \hat{k}(\hat{k} f(x,t))$$

$$\hat{\omega}^2 f(x,t) = c^2 \hat{k}^2 f(x,t) \quad \text{cioè la classe di dispersione.}$$

Potendo riscrivere l'equazione d'onde originale come $\hat{\mathcal{L}} f(x,t) = 0$, dove $\hat{\mathcal{L}}$ sta per "lineare", ed è l'OPERATORE DI D'ALAMBERT, vale anche:

$$\hat{\mathcal{L}} f(x,t) = 0 \cdot f(x,t)$$

che diventa un problema agli autovalori e autovettori, con

$$\hat{\mathcal{L}} = \omega^2 - c^2 \hat{k}^2$$

In generale queste soluzioni ($f(x,t)$ cioè autovettori, o autofunzioni, dell'operatore differenziale $\hat{\mathcal{L}}$ corrispondenti all'autovalore nullo) non sono autovettori, o autofunzioni, di \hat{k} e $\hat{\omega}$, ma sono comunque autovalori, o autofunzioni. Questo perché, nel caso qualsiasi e che fare con un pacchetto d'onde, le soluzioni in quanto a k sarebbero infinite, e così di conseguenza le ω , le soluzioni non sono dunque monocromatiche.

Uno studio più approfondito mostra che le uniche soluzioni $f(x,t)$ che sono anche autofunzioni di \hat{k} e $\hat{\omega}$ sono le onde piane, poiché esse infatti hanno un preciso valore di k e di ω . La formulazione generica delle onde piane è:

$$f_k^\pm(x,t) = f_0 e^{i(kx \mp \omega t)}$$

ripetendo ora i calcoli operatoriali di un problema agli autovalori e autovettori si ottiene:

$$\begin{aligned} \hat{k} f_k^\pm(x,t) &= -i \frac{df_k^\pm(x,t)}{dx} = -i (f_0 e^{i(kx \mp \omega t)} \cdot ik) \\ &= k f_k^\pm(x,t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{\omega} f_k^\pm(x,t) &= i \frac{df_k^\pm(x,t)}{dt} = i (f_0 e^{i(kx \mp \omega t)} (\mp i\omega)) \\ &= \pm \omega f_k^\pm(x,t) \end{aligned}$$

che sono, questa volta, le autofunzioni dei corrispondenti operatori \hat{k} e $\hat{\omega}$. Queste soluzioni monocromatiche/monoenergetiche sono nelle forme

$$f(x,t) = f(x) e^{\mp i\omega t}$$

Inserendo tali riduzioni nell'equazione delle onde si ottiene un'eq. differenziale nelle sole coordinate spaziali

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} e^{\mp i\omega t} = -\frac{1}{c^2} f(x) e^{\mp i\omega t} \omega^2$$

$$-c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x,t) = \omega^2 f(x,t)$$

che rappresenta l'eq. agli autovalori per gli stati monocromatici o autostati della frequenza.

Per ottenere l'eq. d'onde materiale, come già detto, dovremmo far uso di termini operatoriali legati ad energie e impulso, con partendo dalle due relazioni vere per i fotoni che legano quantità meccaniche (p, E) a quantità ondulatorie (k, ω) tramite l'ausilio di una stessa costante \hbar :

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

$$E = h\nu = \hbar \omega$$

ad entrambe associamo i seguenti operatori lineari meccanici

$$\hat{p} = \hbar \hat{k} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

$$\hat{E} = \hbar \hat{\omega} = i\hbar \frac{d}{dt}$$

Dato la relazione di dispersione impulso-energia, come nel caso dell'elettromagnetismo la corrispondente eq. d'onde si ottiene risolvendo tale relazione di dispersione in forma operatoriale. Vediamone l'esempio più famoso.

EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

Nel caso di una particella libera, in una dimensione, risolviamo la relazione di dispersione nel limite non relativistico (in cui la velocità della particella è $<$ di quella della luce c).

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

andando a sostituire ad energie ed impulso gli operatori trovati poco fa

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x,t)$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x,t)$$

con $\psi(x,t)$ detta FUNZIONE D'ONDA o funzione di stato, è una funz. complessa.

Nella ricerca di un processo che porti ad una descrizione coerente e, magari, completa dell'effettività dei risultati sperimentali di un'eq. d'onde, il passo successivo è stato estendere la trattazione al caso di un potenziale meccanico $V(x)$. la relazione di dispersione sarà ora:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

e il potenziale verrà sostituito anch'esso dal corrispondente operatore, di tipo moltiplicativo, cioè il più facile da scegliere per svolgere questa funzione.

$$\hat{V} \cdot \psi(x,t) = V(x) \psi(x,t)$$

Infatti utilizzando le forme esplicite dei due operatori otteniamo i due problemi agli autovalori:
per l'operatore impulso

$$\vec{p} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = -i\hbar \vec{\nabla} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = \vec{p} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$$

per l'operatore energia

$$\hat{E} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{d}{dt} \psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = E \psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$$

E, sfruttando nuovamente il dualismo particella-onda

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$$

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

per associare il vett. d'onde \vec{k} alle particelle materiali, vediamo che gli stati $\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t)$ di onde piane possono essere riscritti come

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t) = c(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad \text{con } \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

ed hanno la stessa struttura dell'eq. delle onde piane a meno di un \pm e con le differenze fra k e ω c'è una relazione quadraticca e non lineare, e cioè cambiata la relazione di dispersione $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$. Ciò significa che la propagazione spazio-temporale di un pacchetto si allarga.

Come valere per i pacchetti d'onde elettromagnetiche anche qui vale l'indeterminazione; infatti, data la probabilità di individuazione spaziale di una particella $|\psi(x)|^2 = |e|^2$ cioè 1, questo risultato lo rende del tutto indipendente da \vec{r} , quindi la particella è libera e con probabilità uniforme in tutto lo spazio. Una localizzazione spazio-temporale dell'onda corrisponde sempre ad un suo allargamento spettrale. È di nuovo del tutto scoccolato parlare di traiettoria.

Trattiamo ora le SOLUZIONI MONOENERGETICHE, cioè monoelettromagnetiche, dell'eq. di Schrödinger, ovvero quella classe di soluzioni con una forma qualsiasi, compatibilmente con il potenziale, nello spazio ma con una sola caratteristica temporale (prima era ω , ora è E) la loro forma è:

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_{\alpha}(\vec{r}) \cdot e^{-\frac{iE_{\alpha} t}{\hbar}} \quad \text{Va d'ora...}$$

queste soluzioni monoenergetiche sono autofunzioni dell'operat. \hat{E} . Si nota che le energie possibili E_{α} non variano più con la potenza del continuo, α cioè un numero quantico intero conferisce l'andamento discreto alle energie.

Inserendo le soluzioni monoenergetiche nell'eq. di Schrödinger definite con l'ausilio di un operatore hamiltoniano \hat{H} :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t)$$

Gli unici valori di k fisicamente accettabili non sono quelli immaginari, perché ottiene esponenziali reali, che, facendone il limite, mi farebbero esplodere il risultato a ∞ in dipendenza della x , ovvero dandomi effetto tunneling. k dev'essere invece un valore reale, in modo da non avere l'argomento delle radici negativo, quindi dovendo essere $2m(E - V_0) \geq 0$ allora $E \geq V_0$. Nel caso delle particelle libere le soluzioni quantistiche sono quindi uguali a quelle classiche. Avendo fissato l'energia e trattandosi di particelle libere, le particelle con lo stesso valore di k hanno effettivamente stesse energie. Le soluzioni generali ottenute, degli autostati associati ad una particella libera, non è un autostato dell'impulso. Per avere un autostato andrebbe preso un solo k , cioè sarebbe necessario che uno dei due contributi verso dx o dx avesse $c=0$, in tutti gli altri casi i valori saranno due: $+k$ e $-k$.

Il secondo esempio unidimensionale è quello dell'oscillatore armonico. Risolvendo un nuovo problema agli autovalori otterremo indicazioni su spettro e funzione d'onda. In questo caso dunque.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

Le forme esplicite del problema agli autovalori ha le forme.

$$\hat{H} \psi_n(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] \psi_n(x) = E_n \psi_n(x)$$

Inoltre, sulle linee di quanto postulato da Planck e da Sommerfeld, si ha una discretizzazione/quantizzazione dell'energia:

$$n = 0, 1, 2, \dots \quad n^\circ \text{ quantico, non più continuo come per Planck}$$

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n \right) \Delta E \quad \text{con } \Delta E = \hbar \omega$$

L'idea di quantizzazione di Planck era dunque azzeccata, l'errore stava nelle stime dello stato fondamentale. Non si poteva infatti usare $n=0$ perché si andava a contrastare il pr. di indeterminazione. Per $n=0$ ci sarà dunque un'energia residua, appunto pari a $\frac{1}{2} \Delta E$, detta ENERGIA DI PUNTO ZERO, di cui tenere conto.

Le forme esplicite delle autofunzioni fa uso di un polinomio di Hermite H_n di ordine n , ed è

$$\psi_n(x) \propto H_n\left(\frac{x}{x_0}\right) e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}} \quad \text{con } x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

che ha le forme, e l'espressione $e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}$, di una Gaussiana. L'andamento di queste Gaussiane è fondamentale per capire il comportamento dell'oscillatore armonico. Il termine x_0^2 esprime l'ampiezza delle curve, cioè la "scala spaziale" caratteristica dell'oscillatore, x_0 è l'oscillazione massima dell'oscillatore armonico classico avente energie pari all'energia di p.to zero. Ecco perché x_0 stabilisce il p.to di riferimento fondamentale.

La funzione d'onda corrispondente allo stato fondamentale $n=0$ è

$$E_{n=0} = \frac{1}{2} \Delta E = \frac{1}{2} \hbar \omega = \frac{1}{2} m \omega^2 x_0^2$$

e poi

$$\psi_{n=0}(x) \propto e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}$$

il quale descrive uno stato della particella con posizione indeterminata

Per le meccanica quantistica un valore reale di k ($E > V_0$) non significa che vi sia un brutale fenomeno propagativo verso dx, nel caso delle buche di potenziale, ma che tale attraversamento risente, seppure in piccole misure, della presenza delle buche e che quindi parte dell'onda venga lo stesso riflessa, anche se $E > V_0$.

Per un valore immaginario di k , dunque se $E < V_0$, c'è lo stesso la probabilità che avvenga l'effetto Tunneling e che la buca venga attraversata, seppure con una decadenza di penetrazione con andamento esponenziale.

Si definiscono stati estesi quando si ha uno spettro continuo nelle barriere di potenziale per il fatto che le particelle passano senza problemi se $E > V_0$. Sono stati localizzati invece quelli per cui vale la discretizzazione dell'energia che danno uno spettro non continuo per le buche di potenziale.

Il quarto caso unidimensionale è quello di una particella in una scatola o, come l'avevamo studiata precedentemente, una cavità unidimensionale con pareti completamente riflettenti e lunghezza a . Il problema corrisponde ad un potenziale nullo dentro la scatola e ∞ fuori. Le corrispondente funzione d'onda $\psi(x)$ si calcola imponendo che la generica soluzione per le particelle libere sia identicamente nulla sui bordi della scatola.

$$\psi(x=0) = \psi(x=a) = 0$$

Mentre all'interno ha l'espressione delle particelle libere

$$\psi(x) = c^+ e^{+\frac{ipx}{\hbar}} + c^- e^{-\frac{ipx}{\hbar}}$$

Il risultato è

$$\psi_n(x) = c_n \sin\left(\frac{p_n x}{\hbar}\right) \quad \text{con } p_n = n \Delta p = n \hbar \Delta k = n \hbar \frac{\pi}{a}$$

che rappresenta la quantizzazione dell'impulso, come per il caso dell'oscillatore armonico gli stati discreti per $E < V_0$ sono stati ottenuti a partire dagli unici valori di p ammessi, che sono quantizzati, come previsto dalle regole di Sommerfeld. L'unica differenza fra questi due casi sta nello stato di partenza che qui è $n=1$ e non $n=0$ che violerebbe l'indeterminazione posizione-impulso dato che se $n=0$, allora $p=0$ e dunque $\psi_n(x) = 0 \forall x$ che rappresenta la probabilità nulla di trovare la particella in un certo stato. La prima soluzione utile sarà allora $n=1$ che implica $\psi_1(x) = c_1 \sin\frac{4\pi x}{a}$; non esiste uno stato nel quale la particella è "a riposo".

La rappresentazione di Fourier delle funz. d'onda ψ , se esse è regolare, ovvero come già detto continue e derivabile, è in forma tipo di onde piane con l'ausilio delle trasformate di Fourier tridimensionale $\tilde{\psi}(\vec{k})$ della funzione d'onda $\psi(\vec{r})$, che ha una intrinseca simmetria che si nota dal segno del fattore esponenziale

$$\psi(\vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3k \tilde{\psi}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

con

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3r \psi(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}}$$

Inserendo quindi lo sviluppo appena citato in queste eq. agli autovalori:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Operiamo adesso per misurare una generica quantità A e, in analogia a quanto già fatto per posizione e impulso, associamo ad ogni quantità A delle fisica classica, funzione di posizione e impulso, un corrispondente operatore lineare \hat{A} , per il quale

$$\hat{A} \equiv A(\hat{r}, \hat{p}) = A(\vec{r}, -i\hbar \vec{\nabla})$$

nei tridimensionali

Una tale grandezza usata per esempio usata per il momento angolare nell'atomo di H.

Contrariamente a ciò che accade in meccanica classica, in quelle quantistiche il valore di tale quantità fisica non è in generale definito ma possiamo solo fare previsioni statistiche sul risultato di una sua misura. I possibili risultati del processo di misura sono gli autovalori dell'operatore \hat{A} , che non sono tutti quelli di uno spettro continuo ma saranno ovviamente quantizzati. Infatti come già visto per l'energia lo spettro degli autovalori A_α può anche essere discreto, grazie proprio al fattore \hbar che è un numero.

Secondo le solite definizioni di problema agli autovalori secondo cui un operatore applicato a vettore/funzione restituisce un numero moltiplicato per quel vettore/funzione, qui questo problema avrà la forma:

$$\hat{A} \Phi_\alpha(\vec{r}) = A_\alpha \Phi_\alpha(\vec{r})$$

Da un punto di vista fisico, in relazione alle caratteristiche di spettro discreto di cui prima, si dovrà richiedere che tutti i risultati A_α di un processo di misura siano numeri reali cioè osservabili. Da un punto di vista matematico ciò si realizza associando alle quantità fisiche degli operatori hermitiani. Un modo comodo per farlo è preferendo per ogni operatore hermitiano \hat{A} si ha che

$$\int \psi_1^*(\vec{r}) \left[\hat{A} \psi_2(\vec{r}) \right] d^3r = \left(\int \psi_2^*(\vec{r}) \left[\hat{A} \psi_1(\vec{r}) \right] d^3r \right)^*$$

Le autofunzioni Φ_α di questo operatore hermitiano costituiscono un set ortogonale completo. L'ortogonalità, come solito, viene dal fatto che il prodotto di un vettore per il suo vettore complesso coniugato dà un risultato normalizzato a 1:

$$\int \Phi_\alpha^*(\vec{r}) \Phi_{\alpha'}(\vec{r}) d^3r = \delta_{\alpha\alpha'}$$

dove

$$\delta_{\alpha\alpha'} = \begin{cases} 1 & \text{se } \alpha = \alpha' \\ 0 & \text{se } \alpha \neq \alpha' \end{cases} \quad \text{dette di Kronecker}$$

La completezza si ottiene nel momento in cui qualsiasi vettore dello spazio possa essere scritto come combinazione lineare di vettori di questo set nello spazio tridimensionale, il set non potrà quindi essere bidimensionale:

$$\sum_\alpha \Phi_\alpha^*(\vec{r}) \Phi_\alpha(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

dove

$$\delta = \begin{cases} \infty & \text{se } l'arg = 0 \\ 0 & \text{se } l'arg \neq 0 \end{cases} \quad \text{dette di Dirac}$$

per completezza il set deve essere infinito e non numerabile. 55

Come il modulo quadro delle funz. d'onda $\psi(\vec{r})$ descrive la probabilità di trovare le particelle nel p.to \vec{r} così il modulo quadro delle sue trasformate di Fourier $\tilde{\psi}(\vec{k})$ descrive la probabilità di trovare le particelle con impulso $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

Da questo risultato si parte per ricavare le questioni fondamentali dell'indeterminazione posizione - impulso, infatti la teoria di Fourier ci insegna che la trasformata di una funzione lentamente variabile è rapidamente variabile, e viceversa; come casi limite di questo comportamento abbiamo ad esempio che la trasformata di una costante è una δ di Dirac e, viceversa, che la trasformata di una δ di Dirac è una costante. Ricordando inoltre i due valori legati a posizione e impulso della probabilità $P(\vec{r}) \propto |\psi(\vec{r})|^2$ e $P(\vec{k}) \propto |\tilde{\psi}(\vec{k})|^2$ si può capire come "stringendo" spazialmente una soluzione si ottiene un'indeterminazione nell'impulso se osservato simultaneamente.

I calcoli per la dimostrazione di questo principio sono i seguenti: prese una generica coordinata x_i e il relativo impulso p_i allora

$$\Delta x_i = \sqrt{\langle x_i^2 \rangle - \langle x_i \rangle^2}$$

$$\Delta p_i = \sqrt{\langle p_i^2 \rangle - \langle p_i \rangle^2}$$

sono le misure dell'incertezza che incontriamo nell'ottenimento di un certo risultato ovvero le "deviazioni standard" associate alle misure di x_i e p_i . È possibile dimostrare che

$$\Delta x_i \cdot \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}$$

che costituisce il PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG.

Nota che nel sistema MKS la grandezza \hbar è dell'ordine di 10^{-34} , di conseguenza è immediato osservare come sia facile, soprattutto su scale atomiche, incappare in questo principio.

Vi sottolineo infine che questo risultato dà un'ulteriore conferma all'impossibilità di avere una traiettoria nella meccanica quantistica.

È possibile verificare i risultati appena ottenuti con il caso di un pacchetto gaussiano come può essere osservato in figura. Esso avrà forma:

$$\psi(x) = (2\pi\Delta x^2)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4\Delta x^2}} e^{ik_0x}$$

dove, appunto, Δx rappresenta l'ampiezza del pacchetto, cioè la varianza della distribuzione spaziale

È facile verificare che

$$\lim_{\Delta x \rightarrow \infty} (2\pi\Delta x^2)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4\Delta x^2}} e^{ik_0x} \propto e^{ik_0x}$$

cioè all'espressione di un'onda piana (o autostato dell'impulso) poiché il primo termine si annulla e il secondo tende ad 1, rimanendo così solo il terzo.

È inoltre facile verificare che

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} (2\pi\Delta x^2)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4\Delta x^2}} e^{ik_0x} \propto \delta(x-x_0)$$

cioè al delta di Dirac δ (o autostato della posizione: $\Delta x \rightarrow 0$) poiché il primo termine tende ad ∞ e il secondo annulla tutto il prodotto poiché per $\Delta x \rightarrow 0$ $x \rightarrow x_0$ solo se $x \neq x_0$, perché è uguale ad 1 se invece $x = x_0$, cioè nel centro.

- Riassumendo lo stato del sistema per la meccanica quantistica: lo stato delle particelle al tempo t è completamente descritto dalle sue funz. d'onda $\psi(\vec{r}, t)$. la funz. d'onda ha quindi sostituito il concetto, classico, di traiettoria. la sua evoluzione temporale poi è descritta dall'equazione tempo-dipendente di Schrödinger. Gli stati con E_n definite $\psi(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar}$ si ottengono risolvendo la corrispondente equazione agli autovalori che fa uso dell'operatore Hamiltoniano $\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = E_n\psi_n(\vec{r})$.
- Riassumendo poi il processo di misura, sempre agli occhi della meccanica quantistica: ad ogni quantità fisica A è associato un operatore hermitiano \hat{A} il cui valore non è in generale definito, se ne possono soltanto fare previsioni statistiche tramite soluzioni/autovalori della grandezza A considerata. Ne abbiamo inoltre ricavato il valore medio $\langle A \rangle$ detto 'valore di aspettazione' e la probabilità P_n di misurare dell'autovalore A_n , che in genere è costituita da una distribuzione, difficilmente si individuerà un singolo valore preciso. Siamo giunti ad osservare l'esistenza di quantità fisiche che non possono essere conosciute/misurate simultaneamente, esse erano definite "osservabili incompatibili". Un tipico ed importante esempio è quello di posizione e impulso, per i quali vale appunto il "principio d'indeterminazione di Heisenberg": $\Delta x_i \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}$. È stata data una definizione molto diretta e pratica, infine, per determinare "osservabili compatibili" e cioè che i corrispondenti operatori devono commutare.

FORMULAZIONE OPERATORIALE della MECCANICA QUANTISTICA

Imprendiamo ora la formulazione operatoriale della meccanica quantistica. Vi sono quantità fisiche alle quali sono associati operatori hermitiani che agiscono sulle funz. d'onda ψ , le quale è un vettore di uno spazio vettoriale ad n componenti e proiettato su una base ("rappresentazione" delle coordinate).

Cominceremo appunto in seguito di spiegare come significa che vive in uno spazio n e che è proiettato su una base delle coordinate.

Per cominciare operiamo la trattazione di spazi vettoriali di dimensione finite, quale può essere quello di un elettrone che dispone di 2 valori di spin (up and down); questo è il caso più piccolo esistente di spazio vettoriale di dimensione finite, si tratta infatti delle cosiddette "matrici di Pauli" 2×2 . A partire da esso si possono calcolare anche gli altri spazi di dim. n , come vedremo.

Dato un generico spazio vettoriale di dimensione N e un generico elemento \vec{v} al suo interno, l'azione di un operatore lineare \hat{A} dà:

$$\vec{w} = \hat{A} \vec{v}$$

Dato una base ortonormale e completa, che contiene le comb. lineari di qualsiasi vettore nello spazio, dette \vec{b}_i , avrò:

$$\vec{w} = \sum_i w_i \vec{b}_i$$

$$\vec{v} = \sum_i v_i \vec{b}_i$$

cioè i vettori \vec{w} e \vec{v} espressi tramite le loro componenti w_i e v_i .

Inoltre

$$\vec{v} \cdot \vec{w} = \sum_{i,j} v_i^* w_j \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j = \sum_i v_i^* w_i$$

è il prodotto scalare fra i due vettori sotto nella base \vec{b}_i , grazie all'ortonormalità che permette che $\vec{b}_i \cdot \vec{b}_i = 1$.

dove I è l'operatore (matrice) identità, che lascia inalterato un qualsiasi vettore dello spazio.

Sfruttando le relazioni di completezza per le base i , volendo scrivere un vettore nella nuova base j si avrà:

$$\begin{aligned} v_j &= \langle j|v\rangle = \langle j|(\sum_i |i\rangle\langle i|)|v\rangle = \sum_i \langle j|i\rangle \langle i|v\rangle \\ &= \sum_i U_{ji} v_i \end{aligned}$$

con $U_{ji} = \langle j|i\rangle$ matrice delle componenti del vettore delle vecchie base scritte nelle nuove

In modo analogo si può procedere al cambiamento di base per operatori. Infatti:

$$\begin{aligned} A_{jj'} &= \langle j|\hat{A}|j'\rangle = \langle j|(\sum_i |i\rangle\langle i|)\hat{A}(\sum_{i'} |i'\rangle\langle i'|)|j'\rangle = \\ &= \sum_{i,i'} \langle j|i\rangle A_{ii'} \langle i'|j'\rangle \\ &= \sum_{i,i'} U_{ji} A_{ii'} U_{j'i'}^* \end{aligned}$$

Ricapitolando questi due processi di trasformazione di base, il primo cioè quello dei vettori avviene grazie alle matrici U_{ji} , mentre quello degli operatori grazie ad un doppio prodotto righe per colonne che coinvolge 2 matrici di trasformazione U . Detto questo, prima di passare agli spazi vettoriali di dimens. infinite, designiamo qualche relazione che intercorre tra le matrici U :

$$U_{ji} = \langle j|i\rangle \iff (\langle i|j\rangle)^* = U_{ij}^*$$

che serve per scrivere i coeff. di trasformazioni i,j nonché le componenti dei vecchi vettori di base $|i\rangle$ scritti nelle nuove base $|j\rangle$. Essi possono anche essere visti come elementi di matrice di un operatore \hat{U}

Utilizzando le loro definizioni:

$$\begin{aligned} \sum_i U_{ji} U_{ji}^* &= \sum_i \langle j|i\rangle \langle i|j\rangle = \langle j|j\rangle = \\ &= \delta_{jj} \end{aligned}$$

prodotto che, nelle pratiche, equivale a riga per colonne. A livello operatoriale possiamo infine scrivere le seguenti trasformaz. unitarie:

$$\hat{U}^\dagger = I$$

ovvero

$$\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$$

Tali scritture contengono un operatore che, applicato alle base di partenza, dà le base nuove senza variazioni componenti; ciò sta a rappresentare il fenomeno delle ROTAZIONI.

Per quanto riguarda gli spazi vettoriali infiniti, i risultati si ottengono sostituendo l'indice discreto i del caso finito ~~con~~ con le variabili continue ξ ; l'uso dell'integrale al posto delle sommatorie per, essendo l'integrale la trasposizione continua del concetto di somma, contribuisce a questo passaggio alle dimensioni infinite. Il dominio di integrazione, infinito, sarà Ω .

FORMULAZIONE OPERATORIALE della MECCANICA QUANTISTICA

Fatte queste premesse è ora possibile asserire che la funz. d'onda $\psi(\vec{r}, t)$ può essere vista come la rappresentazione di un corrispondente "vettore di stato" $|\psi(t)\rangle$ nelle cosiddette "base delle coordinate" $|\vec{r}\rangle$.

Sfruttando l'ortonormalità $\langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle = \delta(\vec{r}', \vec{r})$ e la completezza $\int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = I$ della quale, abbiamo il seguente sviluppo del $|\psi(t)\rangle$ sulle base $|\vec{r}\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \int d^3r \psi(\vec{r}, t) |\vec{r}\rangle$$

$$= \int d^3r \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle |\vec{r}\rangle \quad \text{cioè} \quad \psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle$$

Come richiesto all'inizio abbiamo dunque verificato che la funzione d'onda è un vettore di uno spazio vettoriale proiettato su una base.

Il vettore di stato $|\psi(t)\rangle$ è una combinazione lineare del ket delle base $|\vec{r}\rangle$.

Vi sono numerose ripercussioni di queste letture astratte.

Cominciamo dal problema agli autovalori. Consideriamo per prima cosa nuovamente il generico operatore hermitiano \hat{A} associato ad una generica quantità fisica A , il corrispondente problema agli autovalori è:

$$\hat{A} \Phi_\alpha(\vec{r}) = A_\alpha \Phi_\alpha(\vec{r}) \quad A_\alpha: \text{autovalore associato all'operatore } \hat{A}$$

che, in termini astratti in notazione vettoriale diventa

$$\hat{A} |\Phi_\alpha\rangle = A_\alpha |\Phi_\alpha\rangle$$

dove $|\Phi_\alpha\rangle$ è l'insieme astratto degli autovettori, che costituisce una base ortonormale completa: $\langle \Phi_\alpha | \Phi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$, $\sum_\alpha |\Phi_\alpha\rangle \langle \Phi_\alpha| = I$.

Precediamo ora con il calcolo del valore medio della grandezza A , utilizzando la notazione di Dirac trattata tempo fa: $\langle A \rangle = \frac{\int \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t) d^3r}{\int \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3r}$

Essa viene infatti trasformata in:

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle}{\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle}$$

Sviluppando il vettore di stato $|\psi(t)\rangle$ sulla base degli autovettori

$$|\psi(t)\rangle = \sum_\alpha \langle \Phi_\alpha | \psi(t) \rangle |\Phi_\alpha\rangle$$

$$= \sum_\alpha c_\alpha(t) |\Phi_\alpha\rangle \quad \text{con } c_\alpha(t) = \langle \Phi_\alpha | \psi(t) \rangle$$

otteniamo che

$$\langle A \rangle = \sum_\alpha \frac{|c_\alpha(t)|^2}{\sum_{\alpha'} |c_{\alpha'}(t)|^2} \cdot A_\alpha$$

che rappresenta l'interpretazione di $\langle A \rangle$ in termini probabilistici, infatti

$$\langle A \rangle = \sum_\alpha P_\alpha(t) A_\alpha \quad \text{se } P_\alpha(t) = \frac{|c_\alpha(t)|^2}{\sum_{\alpha'} |c_{\alpha'}(t)|^2} \propto |c_\alpha(t)|^2$$

Se l'insieme degli operatori hermitiani è ortonormale allora tutte le altre grandezze sono scrivibili come combinazioni lineari di essi in una scrittura operatoriale vettoriale.

Inserendo queste forme esplicite dell'operatore posizione nel generico problema agli autovalori (integrale riga \times colonna) si ottiene il problema agli autovalori per le coordinate α :

$$\vec{r} \phi_\alpha(\vec{r}) = \bar{r}_\alpha \phi_\alpha(\vec{r}) \quad \text{con } \bar{r}_\alpha : \text{ un particolare autovettore}$$

$$(\vec{r} - \bar{r}_\alpha) \phi_\alpha(\vec{r}) = 0$$

che è l'eq. da soddisfare: se $\vec{r} \neq \bar{r}_\alpha$ allora l'autofunzione dà $\phi_\alpha(\vec{r}) = 0$, se invece $\vec{r} = \bar{r}_\alpha$ la $\phi_\alpha(\vec{r})$ può avere qualsiasi valore. Una funzione che vale 0 in ogni punto tranne che in uno rappresenta gli autostati delle posizioni, cioè funzioni tipo "delta di Dirac":

$$\phi_\alpha(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \bar{r}_\alpha).$$

Per quanto riguarda l'operatore impulso invece, indicando con $|\vec{p}\rangle$ il generico autovettore o autostato dell'operatore impulso, corrispondente all'autovalore vettore impulso \vec{p} , abbiamo che:

$$\vec{p}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle$$

Ricordando che l'autofunzione non è altro che l'autovettore scritto nella rappresentazione \vec{r}

$$\phi_p(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$$

e che nella rappresentazione delle coordinate, per una particella libera, l'impulso è proporzionale al gradiente e la funz. d'onda è quella di un'onda piana: $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ e $\phi_p(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$ otteniamo

$$U(\vec{r}, \vec{p}) = \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}}$$

ovvero una trasformazione unitaria che ci porta da base \vec{p} a base \vec{r} , fatte come semplice prodotto scalare.
Per la memoria: $U(\vec{r}, \vec{p})$ è operatore Hermitiano.

~~Avendo concluso la formulazione operatoriale della meccanica quantistica possiamo ora passare all'interpretazione operatoriale della trasformata di Fourier~~

Da questo risultato possiamo trarre la interpretazione operatoriale della trasformata di Fourier, usando la definizione di trasformata di Fourier tridimensionale per fare il passaggio da base \vec{p} a base \vec{r} :

$$\psi(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int d^3p \tilde{\psi}(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} = \int d^3p U(\vec{r}, \vec{p}) \tilde{\psi}(\vec{p})$$

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} \int d^3r \psi(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} = \int d^3r U(\vec{p}, \vec{r}) \psi(\vec{r})$$

analogamente a prima, dunque, la usuale trasformata di Fourier non è altro che la trasformazione unitaria che porta dalla rappresentazione \vec{p} alla rappresentazione \vec{r} , e viceversa.

Ad ogni quantità fisica o "osservabile" A del sistema corrisponde un operatore lineare hermitiano \hat{A} definito sullo spazio \mathcal{H} , poiché i valori delle sopradette grandezze fisiche devono essere reali.

Gli unici valori possibili risultanti da un processo di misura dell'osservabile A sono gli autovalori A_n del corrispondente operatore \hat{A} : $\hat{A}|\phi_n\rangle = A_n|\phi_n\rangle$. Per ogni osservabile c'è quindi un operatore che può anche essere discreto, benché siamo in mecc. quantistica, come può essere lo spin di un elettrone (up o down, senza via di mezzo). Il passo successivo che si può fare al massimo è calcolare le probabilità di risultati.

Se al tempo t il sistema si trova nello stato $|\psi(t)\rangle$ la probabilità di ottenere il risultato A_n è proporzionale al modulo quadro del prodotto scalare fra il vettore di stato e l'autovettore α .

$$P_n(t) \propto |\langle \phi_n | \psi(t) \rangle|^2$$

se lo stato $|\psi(t)\rangle$ coincide con l'autostato della quantità misurata nel sistema allora la $P_n(t) = 1$. Ma questo costituisce l'unico caso e tale valore di probabilità si ottiene solo se il sistema è stato preparato ad hoc.

Per effetto delle misure il sistema passa istantaneamente dallo stato originale $|\psi\rangle$ all'autostato $|\phi_n\rangle$ corrispondente al risultato A_n delle misure stesse, riducendosi. Questo perché il processo di misura è invasivo sul sistema che abbiamo messo sotto osservazione. Senza misurazione il sistema procede con la potenza del continuo cioè imperturbato, secondo l'eq. di Schrödinger la misura perturba la direzione di evoluzione del sistema.

Nell'ipotesi in cui non perturbiamo misurando, l'equazione del moto per il vettore di stato è l'eq. di Schrödinger $i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle$

L'operatore hamiltoniano \hat{H} , detto l'evoluzione temporale del nostro vettore di stato, si ottiene a partire dalle funzioni hamiltoniane classiche sostituendo alle coordinate e ai momenti coniugati i corrispondenti operatori $H(\{q_i, p_i\}) \rightarrow \hat{H} = H(\{q_i, \hat{p}_i\})$ e $[\hat{q}_i, \hat{p}_i] = i\hbar \delta_{ij}$.

L'importante conclusione ottenibile per la meccanica quantistica è che se non operiamo misurazioni il sistema è perfettamente deterministico: se ne può prevedere il futuro con precisione ∞ , proprio come avremmo trovato per la meccanica classica. Tale determinismo però è contrapposto alla natura stocastica del sistema nel momento in cui si attua la misurazione. L'eq. di Schrödinger quindi non è un'equazione stocastica ma deterministica allora, se viene effettuata una misura, vale a dire che l'evoluzione del vettore di stato può essere determinata anche facendo avvenire gli eventi al contrario.

Un risultato del genere, di tipo deterministico, può essere causato solo da una misura di tipo classico però, e non una misura di tipo quantistico. Questo rappresenta l'ANOMALIA delle mecc. quantistica, essa non è chiusa ma ha bisogno di qualcosa di esterno (la misura classica) per vivere. Questo problema è tuttora del tutto aperto e la sua risoluzione trascuata dai fisici quantistici.

A questo problema si analizza ormai con la dinamica dei grandi numeri e microscopio.

è fatto un
Primo
infradito.
essa prova
il tempo p
che accade
misura che
dopo la
stato
proibito.
con probabilità
1/2

velocità misurata
di un elettrone
non è la velocità
modulata perché
ogni misura produce
forse.

che, riscritti come

$$\hat{Q} = \frac{\hat{a} + \hat{a}^\dagger}{\sqrt{2}}$$

$$\hat{P} = \frac{\hat{a} - \hat{a}^\dagger}{i\sqrt{2}}$$

permettono di riscrivere ulteriormente l'Hamiltoniana:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \\ &= \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) \quad \text{con } \hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \end{aligned}$$

ho introdotto un nuovo operatore hermitiano a cui assoceremo una quantità fisica: l'operatore NUMERO \hat{n} .
L'operatore hermitiano \hat{H} è una funzione lineare dell'operatore numero \hat{n} . Di conseguenza necessariamente gli autovettori di \hat{H} coincidano con gli autovettori di \hat{n} ! Per ricavarli provvederemo dunque a ricercare gli autovettori $|\alpha\rangle$ di \hat{n} . Ciò equivale a scrivere

$$\hat{H}|\alpha\rangle = E_\alpha |\alpha\rangle \quad E_\alpha = \hbar\omega \left(\alpha + \frac{1}{2} \right)$$

$$\hat{n}|\alpha\rangle = \hat{a}^\dagger \hat{a} |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle$$

Quest'ultima è la scrittura del problema agli autovalori per l'operatore numero \hat{n} .

Ora, tenteremo di spiegare perché abbiamo parlato di operatori di "distruzione" e "creazione", perché α possa assumere soltanto un valore finito dato da un numero naturale e non reale e perché abbiamo chiamato \hat{n} operatore "numero".

- Per soddisfare la prima domanda si sfrutta la definizione di \hat{n} e le regole di commutazione $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$, dunque

$$\hat{n}\hat{a} = \hat{a}(\hat{n}-1)$$

$$\hat{n}\hat{a}^\dagger = \hat{a}^\dagger(\hat{n}+1)$$

da cui ~~si ricava~~

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \sqrt{\alpha} |\alpha-1\rangle$$

$$\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \sqrt{\alpha+1} |\alpha+1\rangle$$

dunque l'operatore di distruzione fa passare dall'autostato $|\alpha\rangle$ all'aut. $|\alpha-1\rangle$ mentre l'operatore di creazione dall'autostato $|\alpha\rangle$ all'autostato $|\alpha+1\rangle$.

I coefficienti moltiplicativi che troviamo davanti ad ognuno, cioè $\sqrt{\alpha+1}$ e $\sqrt{\alpha}$ garantiscono la normalizzazione di tutti gli autostati.

$$\langle \alpha+1 | \alpha+1 \rangle = \frac{\langle \alpha | \hat{n} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} | \alpha \rangle}{\alpha + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}} = \langle \alpha | \alpha \rangle = 1$$

È \hat{a}^\dagger però tutti anche operatori "piccole" perché se $\alpha=0$ che fanno passare di -1 a -1 cioè della quasi "noia".

Infatti ricordando la relazione fra operatore Hamiltoniano e operatore numero $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{n} + \frac{1}{2})$, lo spettro energetico dell'oscillatore armonico quantistico risulta dato da

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \quad \text{multiplicità } 1 \text{ e } \text{quanti di } \hbar$$

n conferisce l'aspetto discreto, così come trovato da Gauss, soltanto che ora si tiene conto di un'energia di punto zero in modo che non contrastasse il principio di indeterminazione posizione-impulso. L'applicazione degli operatori di creazione/distruzione descrive la creazione/distruzione di un quanto di energia $\Delta E = \hbar\omega$. E l'en. dello stato fondamentale ($n=0$) è sempre maggiore di 0:

$$E_0 = \frac{1}{2} \Delta E \\ = \frac{1}{2} \hbar\omega$$

L'energia è descritta da un polinomio di hermite e una Gaussiana, che nel caso dell'en. di p.to zero diventa pari a $E_0 = 0 + \text{Gaussiana}$. Cercheremo di ottenere questo risultato con le grandezze finora ottenute. Esplicitiamo infatti operatori e funz. d'onde nella rappresentazione posizione q .

Per quanto riguarda l'operatore distruzione $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q} + i\hat{P}) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p}$ e $\hat{q} = q$, $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dq}$

esso è risolvibile come

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} q + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{d}{dq} \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{q_0} + q_0 \frac{d}{dq} \right) \quad \text{con } q_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

ricorda: q_0 è l'AMPIEZZA delle funz. d'onde dell'oscillatore armonico. Per quanto riguarda le funz. d'onde dello stato fondamentale $\hat{a}|0\rangle = 0$ facciamo uso della forma esplicita di \hat{a} in rappresentazione q che abbiamo appena trovato ed otteniamo un'equazione differenziale del primo ordine.

$$\frac{d}{dq} \psi_0(q) = -\frac{q}{q_0^2} \psi_0(q)$$

la cui soluzione normalizzata è

$$\psi_0(q) = \langle q|0\rangle = \\ = \left(\frac{\pi q_0^2}{\hbar}\right)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{q^2}{2q_0^2}}$$

che è la FUNZIONE D'ONDA GAUSSIANA ed è dipendente da q_0 , proprio come avremmo già trovato. Per ultimo poi viene analizzata la funz. d'onde del generico stato eccitato. Sostituendo stavolta le forme esplicite dell'operatore di creazione nelle rapp. q all'interno delle formule dell'auto stato corrispondente all'autovalore n $|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^n |0\rangle$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{q_0} - q_0 \frac{d}{dq} \right)$$

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

Date queste ultime formulazioni e ricordando che $[\hat{x}_i, \hat{p}_i] = i\hbar \delta_{ii} = i\hbar$.
 È facile verificare che anche per il mom. angolare valgono le seguenti regole di commutazione.

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$$

i quali non commutano. Se fossero tutti identicamente nulli viceversa riusciremmo a calcolarne simultaneamente le 2 componenti, non rispettando ad esempio il principio di indeterminazione posizione - impulso.

Come si vede poi dalle ultime espressioni si tratta di un COMMUTATORE CIRCOLARE, infatti x, y, z ruotano e formano le varie combinazioni.

A partire dalle tre componenti coesistono definiamo ora

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \\ &= \sum_i \hat{L}_i^2 \end{aligned}$$

per il quale invece

$$[\hat{L}_i, \hat{L}^2] = 0$$

cioè il modulo quadro del mom. angolare commuta con tutte le sue componenti, quindi può essere misurato insieme simultaneamente.

Riscrivendo le regole di commutazione di \hat{L} come

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k$$

$$[\hat{L}_i, \hat{L}^2] = 0$$

con ϵ_{ijk} tensori completamente antisimmetrico che vale 0 se almeno due fra i, j, k sono uguali e 1 (o -1) se $i \neq j \neq k$ e la permutazione è pari (o di pari).

Ricordando che è possibile misurare simultaneamente con precisione solo quantità associate ad operatori che commutano è facile concludere che non è possibile misurare simultaneamente due componenti del mom. angolare e, dunque, la sua direzione è sempre indeterminata; è invece sempre possibile misurare simultaneamente il modulo quadro del mom. angolare unitamente ad una sua qualsiasi componente.

Date le definizioni elementari date dalla meccanica classica possiamo ora alla definizione astratta di mom. angolare della mecc. quantistica operando il cambio di notazione del mom. angolare da \hat{L} in \hat{J} . Chiameremo dunque mom. angolare ogni operatore vettoriale \hat{J} le cui componenti soddisfano alle seguenti regole di commutazione:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z$$

$$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x$$

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y$$

$$[\hat{J}_i, \hat{J}^2] = 0$$

$$\text{con } \hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = \sum_i \hat{J}_i^2$$

Cambiando β in $-\beta$ è facile convincersi che il risultato precedente equivale a scrivere

$$\alpha \geq |\beta| (|\beta| + 1)$$

Questa è la relazione che vincola α a β che stavamo cercando, essa suggerisce che

- $\alpha > 0$ per il fatto che deriva da una somma di valori assoluti ecc...
- β dev'essere contenuto in un certo intervallo per sottostare a queste disuguaglianze
- il range di valori assunti da \hat{J}_z dipende dai valori assunti da \hat{J}^2
- gli autovalori $\hbar^2 \alpha$ di \hat{J}^2 sono sempre ≥ 0

Per verificare il secondo punto, secondo il quale fissato un certo valore di α ci sono dei valori precisi di β , introduciamo β_{\max} in grado di soddisfare la relazione precedente esattamente con l' = :

$$\alpha = |\beta|_{\max} (|\beta|_{\max} + 1)$$

da esse abbiamo che

$$-|\beta|_{\max} \leq \beta \leq |\beta|_{\max}$$

vale a dire che per ogni dato valore di α gli unici valori accettabili di β sono quelli compresi fra $-|\beta|_{\max}$ e $|\beta|_{\max}$, cioè un intervallo continuo.

Ma, come abbiamo già fatto per gli autovalori α dell'operatore numero \hat{n} per l'oscillatore armonico, applichiamo p volte l'operatore di raising/lowering allo stato $|\alpha, \beta\rangle$ e otteniamo

$$\hat{J}_{\pm}^p |\alpha, \beta\rangle \propto |\alpha, \beta \pm p\rangle$$

risultato che in generale è incompatibile con il range dei valori di β . Essendo $|\alpha, \beta\rangle$ autovalore e dovendo essere ≥ 0 , allora quando $\beta = \beta_{\max}$ $|\alpha, \beta_{\max}\rangle = 0$, quindi

$$\hat{J}_+ |\alpha, \beta_{\max}\rangle = 0$$

$$\hat{J}_- |\alpha, -\beta_{\max}\rangle = 0$$

ciò significa che per non incorere nel paradosso di avere un autovalore negativo per operatori di lowering applicati più volte si deve passare esattamente per $-\beta_{\max}$ e $+\beta_{\max}$ ed è anche necessario che i passi siano interi e che β_{\max} siano anch'essi valori interi o, al più, seminteri :

$$\beta_{\max} - \beta_{\min} = 2|\beta|_{\max} = n$$

$$|\beta|_{\max} = \frac{n}{2} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$\beta = -|\beta|_{\max}, -|\beta|_{\max} + 1, \dots, |\beta|_{\max} - 1, |\beta|_{\max} \quad // \text{passo}$$

Come avevamo preannunciato β ha sempre valori discreti nello spettro di \hat{J}^2 e \hat{J}_z .

4.95

Quali ulteriori proprietà del mom. angolare orbitale dimostriamo che esso non dipende da r , ma solo dalle coordinate polari. Possiamo riscrivere le componenti dell'operatore associato a \vec{L}

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

in termini delle coordinate polari sferiche

$$x = r \cos\theta \cos\varphi$$

$$y = r \cos\theta \sin\varphi$$

$$z = r \sin\theta$$

ottenendo appunto che la forma esplicita dei due operatori \hat{L}^2 e \hat{L}_z dipende unicamente dai due angoli θ e φ

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \quad \text{non di sapere!}$$

né neanche

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

I problemi agli autovalori, convertiti in termini delle sole coordinate angolari, fanno uso di autofunzioni comuni di \hat{L}^2 e \hat{L}_z dette "armoniche sferiche" $Y_l^m(\theta, \varphi)$, anch'esse dipendenti solo da θ e φ .

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right) Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_l^m(\theta, \varphi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \varphi)$$

PROPRIETÀ DEL MOMENTO DI SPIN \vec{S}

Approfondiamo poi brevemente le proprietà del momento di spin.

I problemi agli autovalori per \hat{S}^2 e \hat{S}_z avranno le solite forme, ad eccezione dei numeri quantici, infatti ora avrò s e m_s al posto di l e m :

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \quad \text{con } s = \frac{n}{2}$$

$$\hat{S}_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle \quad \text{con } -s < m_s < s$$

Unque, la differenza fra \vec{L} e \vec{S} è che quest'ultimo può avere valori sia interi che seminteri, il che permette di distinguere due diverse classi probabilistiche di particelle:

i FERMIONI che dispongono di s semintero (es. gli e^-)
 i BOSONI che dispongono di s intero (es. i fotoni)

Per queste loro caratteristiche di num. di spin semintero, i fermioni non sono mai nulli, avendo passo intero.

Queste 2 classi hanno proprietà statistiche molto diverse fra loro, come vedremo.

Il primo approccio che tenteremo è quello dell'Hamiltoniana tempo-indipendente.

In termini del tutto generali possiamo scrivere

$$|\alpha\rangle = \sum_{\beta} C_{\beta} |\beta\rangle \quad \text{con } C_{\beta} = \langle \beta | \alpha \rangle \quad \text{trasformaz. unitaria da base } \beta \text{ a } \alpha$$

poiché, essendo \hat{H} e \hat{H}_0 due operatori hermitiani, allora gli insiemi degli autostati $|\alpha\rangle$ e $|\beta\rangle$ sono basi ortonormali e complete, quindi posso contemplare una transizione dalla base β alla base α . In conseguenza le nostre incognite C_{α} è ricavabile in questo modo

$$E_{\alpha} = E_{\beta} + \Delta E$$

e nel limite di piccole perturbazioni è possibile ricavare uno sviluppo del coefficiente C_{β} e della correzione energetica ΔE in potenze dell'Hamiltoniana di perturbazione \hat{H}' .

Il secondo approccio di teorie perturbative è quello dell'Hamiltoniana tempo-dipendente.

In questo nuovo caso il problema non è più il problema agli autovalori ma sarà l'eq. di Schrödinger. Il punto di partenza della teoria perturbativa tempo-dipendente è lo sviluppo del vettore di stato $|\psi(t)\rangle$ del sistema nella base tempo-dipendente data nelle soluzioni monoenergetiche imperturbate. Tale sviluppo sarà una combinazione lineare della funzione H imperturbata per le sue stesse dipendenze temporale.

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{\beta} C_{\beta}(t) |\beta(t)\rangle \quad \text{con } |\beta(t)\rangle = |\beta\rangle e^{-\frac{iE_{\beta}t}{\hbar}}$$

Se all'istante $t=0$ il sistema viene preparato nello stato imperturbato $|\beta'\rangle$ la probabilità che nell'unità di tempo il sistema passi da tale stato iniziale $|\beta'\rangle$ allo stato finale $|\beta\rangle$ può essere approssimata come

$$P_{\beta\beta'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \beta | \hat{H}' | \beta' \rangle|^2 \delta(E_{\beta} - E_{\beta'})$$

che costituisce la REGOLA D'ORO DI FERMI.

Cerchiamo ora di estendere la meccanica quantistica al caso relativistico. L'eq. di Schrödinger era stata ottenuta sostituendo ad energia e impulso i corrispondenti operatori hermitiani $E \rightarrow i\hbar \frac{d}{dt}$, $\vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}$, infatti partendo dalla relazione di dispersione non relativistica $E = \frac{p^2}{2m}$ avremmo ottenuto l'eq. di Schrödinger per una particella libera in 3 dimensioni, nella forma:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi(\vec{r}, t)$$

con una derivata prima temporale al primo membro e una derivata seconda spaziale al secondo membro.

Volendo ora trasformare l'eq. di Schrödinger in chiave relativistica, la prima cosa da fare è rimpiazzare la relazione di dispersione non relativistica appena vista con la corrispondente generalizzazione relativistica

$$E^2 = m_0^2 c^4 + c^2 p^2$$

o.e.

$$-p^2 \pm \frac{E^2}{c^2} = m_0^2 c^2$$

fermi restando gli operatori hermitiani di energia e impulso. Si ottiene così una nuova eq. d'onda, dette eq. di KLEIN GORDON, che ha stesso termine spaziale ∇^2 ma diverso termine temporale. Le sue

STATI DI AGGREGAZIONE DI ATOMI E MOLECOLE E LORO PROPRIETÀ FONDAMENTALI

A partire dalle teorie quantistiche dell'atomo idrogenoide, che rappresentano l'unico problema risolvibile esattamente, si estende il lavoro agli atomi a molti elettroni fino a coprire l'intero tavolo periodico facendo uso di approcci approssimati che siano d'aiuto nella risoluzione dell'eq. di Schrödinger. Vengono trattati in seguito la teoria del legame molecolare e gli spettri elettronico, vibrazionale e rotazionale delle molecole.

Cominciamo subito allora con l'atomo idrogenoide. Esso può essere considerato da due diversi punti di vista: esso può essere l'atomo in cui è presente un solo elettrone oppure può trattarsi di atomi più pesanti a cui sono stati sottratti tutti gli elettroni tranne uno (es. He^+ , Li^{++} ...) anche se nella pratica questo processo è del tutto improbabile per atomi pesanti poiché servirebbero energie eccessivamente elevate (per darne un'idea l'energia per estrarre gli e^- più esterni è di ~ 10 eV e scala con Z^2 per gli e^- più interni).

Presenteremo ora una formulazione rigorosa del problema dell'atomo di H in termini della nuova meccanica e deriveremo lo spettro energetico della teoria di Bohr e le corrispondenti funzioni d'onde atomiche. Questa trattazione quantistica non relativistica consentirà di spiegare con grande accuratezza gli spettri atomici anche in presenza di campi elettrici e/o magnetici esterni.

Prendiamo un'Hamiltoniana idrogenoide nella formulazione ondulatoria tridimensionale dell'eq. di Schrödinger relativa all'energia misurata rispetto al centro di massa, ciò significa che se l'osservatore è in quiete rispetto al centro di massa allora questa Hamiltoniana descrive esattamente il suo sistema. Essa sarà:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} + V(r)$$

con $\mu = \frac{m_e m_n}{m_e + m_n}$ massa ridotta del sistema e^- - nucleo

Se l'atomo fosse in moto rispetto all'osservatore andrebbe aggiunta la componente di en. cinetica del centro di massa.

Possiamo notare che, siccome abbiamo suscitato il problema (e lo faremo anche per il problema agli autovalori) in termini di coordinate del centro di massa e coordinate relative di due oggetti, il potenziale $V(r)$ delle forze dipende strettamente dalle distanze fra e^- e nucleo e non dalle loro posizioni.

$V(r)$ è il potenziale attrattivo che tiene conto del potenziale coulombiano ma momentaneamente non ne teniamo conto, potrà cioè avere qualsiasi valore basta che si tratti di un potenziale centrale.

L'eq. agli autovalori assume la forma:

$$\hat{H} \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r})$$

dove $\psi_n(\vec{r})$ è la funz. d'onde corrispondente al livello energetico E_n e \vec{r} è la posizione dell'elettrone relativa alla posizione del nucleo, il quale costituisce il centro delle nostre misurazioni.

Siamo interessati alle possibili energie dell'elettrone attorno al nucleo le quali vorremo ottenute dagli autovalori E dei problemi agli autovalori. l'eq. di Schrödinger appena ottenuta coinvolge solamente la funzione $\xi(r)$ e il termine cinetico che sovraverremmo anche per un problema unidimensionale.

Ora abbiamo 2 termini di potenziale, uno attrattivo coulombiano che avrà segno negativo $V(r)$ e uno centrifugo che cresce al diminuire del raggio e avrà segno positivo $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$, e un'equazione unidimensionale.

L'eq. di Schrödinger efficace per $\xi(r)$ è un'equazione che non si risolve, almeno finché non venga specificata la natura del potenziale $V(r)$. Quindi, nel caso particolare del potenziale coulombiano attrattivo simmetrico espresso da:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

si rende necessario introdurre grandezze adimensionali, quali:

$$\eta = \alpha r$$

variabile radiale adimensionale $r \rightarrow \eta$

$$\alpha = \sqrt{-\frac{8\mu E}{\hbar^2}}$$

$$\lambda = \sqrt{-\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 E}}$$

autovalore / n° quantico dell'energia

tramite le quali si può riscrivere l'eq. di Schrödinger in forma radiale precedente come un'eq. in forma compatta ed adimensionale:

$$\frac{\partial^2 \xi(\eta)}{\partial \eta^2} - \left(\frac{1}{4} - \frac{\lambda}{\eta} + \frac{l(l+1)}{\eta^2} \right) \xi(\eta) = 0$$

dove $\frac{1}{\eta}$ proviene da $V(r)$ che scala come $\frac{1}{r}$ e $\frac{l(l+1)}{\eta^2}$ proviene dal termine centrifugo.

Finora non sappiamo quanto valgano le E ma dobbiamo dimostrare comunque che queste energie non variano con la potenza del continuo ma plausibilmente saranno discrete, secondo i valori ipotizzati da Bohr; la presenza di l suggerisce quest'ipotesi.

Quindi quali sono le soluzioni di quest'equazione derivante dall'eq. di Schrödinger? E ce ne sarà una per ogni λ ?

Imponendo che la nuova funz. radiale $\xi(r) = r R(r)$ vada a zero in modo esponenziale per $r \rightarrow \infty$ e che si annulli nell'origine $\xi(0) = 0$ $\rightarrow \frac{\partial \xi(\eta)}{\partial \eta} = e^{\frac{1}{2}\eta} \rightarrow 0$ è possibile mostrare che il numero quantico λ deve necessariamente essere intero e pari a:

$$\lambda = \sqrt{-\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 E}} = n$$

$$\eta \rightarrow 0 \quad \xi(\eta) \rightarrow 0$$

cioè un numero intero positivo e non pari a zero.

Inoltre precisiamo che $\xi(\eta)$ dev'essere un'esponenziale perché è l'unica funzione che derivata due volte è uguale a se stessa a meno di una costante $\frac{1}{4}$.

Dalla relazione precedente otteniamo lo spettro energetico idrogenoide che per la natura discreta di λ dovrà essere anch'esso discreto:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\bar{E} \frac{Z^2}{n^2} \quad \text{con } \bar{E} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \text{ Rydberg}$$

QUADRO RIASSUNTIVO

Sotto l'ipotesi che gli elettroni siano nello stesso luogo ma non si sentano e non interagiscano fra loro abbiamo provveduto alla fattorizzazione delle autofunzioni in modo che il totale sia dato da una componente radiale e una componente angolare $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ e che $R_{nl}(r) \propto r^l \mathcal{L}_{n-l-1}^{2l+1}(\frac{2Zr}{n\bar{r}}) e^{-\frac{Zr}{n\bar{r}}}$ con $\bar{r} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ il raggio di Bohr

dove $1 \leq n < \infty$, $0 \leq l \leq n-1$, $-l \leq m \leq +l$.

lo spettro energetico individuato per l'atomo idrogenoide è dato dalla relazione $E_n = -\frac{E \cdot Z^2}{n^2}$, con $E = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$ la costante Rydberg, dove μ del

sistema elettrone-nucleo è approssimabile alla massa del solo elettrone, in completa corrispondenza con le ipotesi dell'atomo di Bohr.

Per quanto riguarda il fenomeno della degenerazione energetica si possono fare molte osservazioni:

In assenza di campi elettrici e/o magnetici esterni l'n-esimo livello energetico è n^2 volte degenero

la degenerazione rispetto al numero quantico m riflette la natura/simmetria sferica del potenziale

la degenerazione rispetto al numero quantico l è invece una proprietà esclusiva del potenziale Coulombiano ($V(r) \propto \frac{1}{r}$)

Cio significa, in altre parole, che avere stati nascosti cioè degeneri è causato dalle simmetrie sferiche del problema e dal fatto che $V(r)$ fra tutti i possibili potenziali scala come $\frac{1}{r}$, quindi per un n fissato esistono n^2 stati degeneri.

Il fenomeno della degenerazione non ha permesso in passato una dimostrazione sperimentale dei numeri quantici: per uno stesso valore di n si nascondono tanti livelli con numeri quantici legati al momento angolare (cioè l e m). Per rompere le simmetrie sferiche e le centralità al fine di poter individuare questi livelli nascosti è necessario il cosiddetto EFFETTO STURK ovvero l'inserimento degli atomi in campi magnetici o elettrici, in ogni caso stabili.

L'altro fenomeno invece il tripletto/quintetto/... spettrale è proprio di natura spin

Per quanto riguarda il momento di spin poi, come abbiamo già avuto modo di vedere ogni particella elementare possiede un momento angolare intrinseco detto "momento di spin". l'elettrone del generico sistema idrogenoide possiede dunque un momento di spin $s = \frac{1}{2}$ e cui corrispondono due valori della sua componente lungo z ($m_s = \pm \frac{1}{2}$).

Trascurando termini di accoppiamento spin-orbita fra il momento di rotazione angolare intrinseco \vec{S} e il momento di spin della particella \vec{s} , la funzione d'onda totale sarà il prodotto della sua parte orbitale (coordinate \vec{r}) per la sua parte di spin (coordinate σ)

$$\psi(\vec{r}, \sigma) = \psi_{nlm}(\vec{r}) \cdot \chi_{\pm \frac{1}{2}}(\sigma)$$

In definitiva, quando in un sistema fisico con vari gradi di libertà che non interagiscono l'en. totale è data dalla somma delle energie e la funz. d'onda è il prodotto della funz. d'onda orbitale per la funz. d'onda angolare; si sottolinea che questo prodotto è una soluzione ma che può non essere l'unica. Detto questo la funz. d'onda allora avrà i 3 n° quantici classici con l'aggiunta di un n° quantico associato allo spin $s (\pm \frac{1}{2})$ e di conseguenza alla coordinate z ; il che prova che in realtà anche l'atomo di H è uno stato degenero proprio per via di queste duplicati di σ , anche se con non ecc dal punto di vista orbitale.

ciò è dato dal principio variazionale:

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E^g \quad \text{g.s.: stato fondamentale}$$

Questo principio è ciò che distingue le nuove ψ dalle ψ^0 . Meglio scegliamo queste funzioni più questo valore medio si avvicinerà al valore minimo dello stato fondamentale.

A pochi mesi dalla formulazione della meccanica quantistica, nel 1928 Hartree propose un metodo autoconsistente per il calcolo degli stati elettronici basato sull'approssimazione di particelle singole appena esposto. L'idea basate sulle meccaniche classiche (elettromagnetismo ed elettrostatica) di Hartree era che ogni elettrone fosse soggetto, oltre che al potenziale attrattivo nucleare, ad un potenziale elettrostatico repulsivo esercitato su di esso dalle "nuvole di carica" degli altri $N-1$ elettroni, ciò significa che l'elettrone avrebbe un valore medio su di sé dato dagli altri elettroni:

$$\begin{aligned} V^0(\vec{r}_i) &= \sum_{i \neq j} \int d^3 r_j \cdot \frac{-e \rho_{ij}(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \\ &= \sum_{i \neq j} \int d^3 r_j \cdot \frac{e^2 |\psi_{ij}(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned}$$

dove $\rho(\vec{r}) = -e |\psi(\vec{r})|^2$ è l'interpretazione probabilistica di Copenhagen. Si tratta di una formulazione con base classica poiché, come si era trattato per l'orbitale chimico, anche qui si ottiene la densità di carica (con binne) moltiplicando le probabilità di individuazione di un elettrone in un certo spazio per il valore della carica elementare dell'elettrone. La funzione d'onda di Hartree viene scritta facendo uso dell'approssimazione di particelle singole come

$$\Psi^H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_{01}(\vec{r}_1) \psi_{02}(\vec{r}_2) \dots \psi_{0N}(\vec{r}_N)$$

Le funzioni d'onda di singole particelle si ottengono risolvendo il seguente sistema di equazioni integro-differenziali formato dalle equazioni autoconsistenti di Hartree:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + V^0(\vec{r}_i) \right] \psi_{0i}(\vec{r}_i) = E_{0i} \psi_{0i}(\vec{r}_i)$$

che sono approximate ma comunque efficaci per il calcolo dello spettro energetico degli atomi idrogenoidi. Si chiamano autoconsistenti poiché per conoscere V^0 dovremmo conoscere le funzioni d'onda di ogni particella, ma per fare ciò dovremmo conoscere V^0 , ecc... Questo V^0 che è il potenziale di correlazione, dipende da tutte le altre equazioni degli elettroni non coinvolti ed ha la forma:

$$V^0(\vec{r}_i) = \sum_{i \neq j} \int d^3 r_j \frac{e^2 |\psi_{0j}(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

N equazioni agli autovalori sono accoppiate tramite questo potenziale di interazione.

È possibile mostrare che le eq. di Hartree derivano direttamente dall'applicazione del metodo variazionale alle funzioni d'onda fattorizzate in stati di singole particelle, ciò significa che imponendo il minimo dell'energia le equazioni che ottengo sono quelle di Hartree. Questa è la derivazione formale delle teorie.

contrastate con i principi della teoria quantistica, infatti quelle sono indicazioni che non possiamo conoscere con certezza non avendo una traiettoria da utilizzare. Infatti, in meccanica quantistica, non potendo disporre del concetto di traiettoria, non possiamo "etichettare" le particelle all'istante iniziale e seguirle nella loro evoluzione; l'unica cosa che possiamo conoscere è la probabilità di trovare, per effetto di una misura, una particella in un certo stato α ma non possiamo mai dire di quale particella si tratti. Questo cenno dato soltanto da una probabilità indica il principio di indistinguibilità delle particelle identiche. Tenendo conto di questo principio dovremo richiedere che scambiando fra loro due qualsiasi coppie di coordinate \vec{r}_i, σ_i e \vec{r}_j, σ_j lo stato del sistema di N particelle non cambi. Cioè prese due particelle i e j identiche posso richiedere al massimo che la funzione d'onda cambi per un fattore di fase tutt'al più (± 1) . Cio si realizza chiedendo che la funzione d'onda ψ sia simmetrica o antisimmetrica rispetto a tale scambio di coordinate

$$\psi(\dots, \vec{r}_i, \sigma_i, \dots, \vec{r}_j, \sigma_j, \dots) = \pm \psi(\dots, \vec{r}_j, \sigma_j, \dots, \vec{r}_i, \sigma_i, \dots)$$

È possibile mostrare che la funzione d'onda di particelle a spin intero (bosoni) è simmetrica (+) mentre quella delle particelle a spin semi-intero (fermioni) è antisimmetrica (-). Nel senso che nel caso di bosoni scambiando 2 qualsiasi particelle la funzione assume segno +, mentre nel caso di fermioni assume segno -.

Per semplicità prendiamo l'esempio di 2 elettroni non interagenti, con spin $\pm \frac{1}{2}$. È facile convincersi che la funzione d'onda

$$\psi_{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \sigma_1) \psi_{\beta}(\vec{r}_2, \sigma_2) - \psi_{\alpha}(\vec{r}_2, \sigma_2) \psi_{\beta}(\vec{r}_1, \sigma_1))$$

↓
Coeff. di normalizzazione

sia antisimmetrica per scambio simultaneo delle coordinate orbitali e di spin.

Prendendo $\alpha = \beta$, ovvero che gli elettroni siano nello stesso stato quantico, otteniamo

$$\psi_{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \sigma_1) \psi_{\alpha}(\vec{r}_2, \sigma_2) - \psi_{\alpha}(\vec{r}_2, \sigma_2) \psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \sigma_1)) = 0$$

ciò significa che la funzione corrispondente a 2 elettroni entrambi nello stato α è identicamente nulla; infatti secondo l'interpretazione probabilistica delle regole di Copenhagen non possono esistere due elettroni con lo stesso spin, in linea con quanto formulato dal PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI, dunque la probabilità di misurazione le caratteristiche si annulla. Tutto ciò è una conferma che il modello di Hartree funzioni per cui non ci sono due elettroni con stesso spin; il prodotto di funzioni non garantisce di essere fuori dal caso dell'esclusione di Pauli.

Analizziamo brevemente le linee guida di questo principio di Pauli: ricordando che la probabilità di trovare il sistema in un certo stato quantico è proporzionale al modulo quadro della sua funzione d'onda totale, questo risultato $\psi_{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = 0$ ci dice che ogni stato quantico a singole particelle α non può essere occupato da più di un elettrone. Questo è la formulazione del principio di esclusione di Pauli, il quale gioca un ruolo fondamentale nel determinare le configurazioni elettroniche negli atomi e nelle molecole, come vedremo.

TEORIA DEL LEGAME CHIMICO

Introduciamo queste teorie ricordando i principali risultati dell'analisi energetica, ovvero che gli atomi più stabili sono quelli con le shell atomiche, individuate dal numero quantico principale n , esterne completamente occupate (gas nobili); gli atomi con shell atomiche esterne quasi vuote tendono a "cedere" o a "condividere" elettroni al fine di formare legami chimici (atomi elettropositivi); gli atomi con shell atomiche esterne quasi piene tendono a "prendere" o a "condividere" elettroni (atomi elettronegativi).

Un'analisi dettagliata delle tavole periodiche mostra che gli atomi energeticamente più instabili tendono a legarsi fra loro formando molecole e cristalli. Una descrizione qualitativa del fenomeno è la seguente: gli elettroni delle shell più esterne, detti "elettroni di valenza", vengono condivisi da più di un atomo formando ciò che chiamiamo legame chimico. Tale legame chimico dunque avviene con più facilità fra atomi elettronegativi ed elettropositivi.

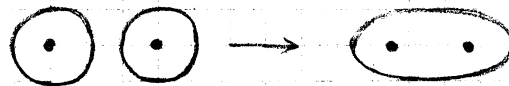
A seconda del tipo di atomi che partecipano al processo possiamo assistere alla formazione di molecole, cioè aggregati costituiti da un numero finito di atomi, o di solidi, cioè aggregazioni atomiche macroscopiche.

A seconda del grado di elettronegatività degli atomi coinvolti possiamo identificare tre tipi di legame:

- il LEGAME ETEROPOLARE o IONICO, che si viene a creare fra atomi molto elettronegativi e atomi molto elettropositivi, generando così un grande divario di elettronegatività ΔE_n , tipico di questo tipo di legami. Schematicamente il risultato sarà quello di un'unica molecola polare, con sede delle cariche in due zone opposte, a causa del fatto che lo spostamento della carica avviene in una direzione privilegiata.



- il LEGAME OMOPOLARE o COVALENTE, la cui composizione è opposta a quella del legame analizzato precedentemente; esso è privo di una polarità prevalente perché si viene a formare tra atomi con ΔE_n molto bassa o persino nulla (atomi uguali). Schematicamente è un legame che genera una molecola con una distribuzione spaziale simmetrica delle cariche coinvolte.



- il LEGAME di VAN DER WAALS, che è dato da interazioni elettrostatiche di ordine superiore, tipo dipolo-dipolo, e avviene generalmente fra gas. Si tratta di un legame più debole dei precedenti e comunque non molto interessante per quel che ci riguarda.

SISTEMI MOLECOLARI

Si indica solitamente con il nome di molecola un aggregato neutro formato da un numero finito di atomi. A differenza dei sistemi atomici le molecole contengono due o più nuclei atomici e i gradi di libertà nucleari andranno dunque trattati esplicitamente. Avremo dunque a che fare sia con coordinate elettroniche che con coordinate nucleari. In altre parole nel trattare gli atomi avremmo posto il nucleo come un punto fisso e gli unici gradi di libertà erano legati agli elettroni; inoltre la massa del sistema elettrone-

ni rispondono quasi istantaneamente al moto degli ioni in un tempo durante il quale i nuclei risultano quasi fermi agli elettroni. Di conseguenza l'Hamiltoniana totale subisce un disaccoppiamento adiabatico:

$$\hat{H} = \hat{H}_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j^0\}) + \hat{H}_i(\{\vec{R}_j\}) + \hat{H}_{e-i}(\{\vec{r}_i\}, \{\delta\vec{R}_j\})$$

dove calcolare il termine $\hat{H}_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j^0\})$ dell'Hamiltoniana efficace per gli elettroni, che minimizza l'energia associata agli elettroni, fissati i nuclei in una posizione R^0 di equilibrio:

$$\hat{H}_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j^0\}) = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j^0|}$$

e dove calcolare inoltre il termine $\hat{H}_i(\{\vec{R}_j\})$ dell'Hamiltoniana efficace per gli ioni, ma comunque legate ad elettroni infinitamente veloci, le quali si riassume nella formulazione:

$$\hat{H}_i(\{\vec{R}_j\}) = \sum_j -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_j}^2}{2M_j} + V_i(\{\vec{R}_j\})$$

In tutto questo l'elettrone funge da collante delle molecole e ciò che si trascura è l'interazione fra le nuvole elettroniche e le vibrazioni ioniche $\delta\vec{R}_j$, cioè \hat{H}_{e-i} che per una molecola è il "disturbo" procurato agli elettroni dalle vibrazioni dell'intera molecola.

Vogliamo ora ricavare lo spettro elettronico e i livelli energetici E_e del sottosistema elettronico che si ottengono risolvendo l'equazione agli autovalori:

$$\hat{H}_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}) = E_e \psi_e(\{\vec{r}_i\})$$

che corrisponde all'Hamiltoniana elettronica efficace:

$$\hat{H}_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j^0\}) = \sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j^0|}$$

ottenuta assumendo i nuclei atomici congelati nelle loro posizioni di equilibrio \vec{R}_j^0 . In realtà anche congelando rimangono comunque due elettroni quindi \vec{r}_i dipende dal numero di elettroni rimasti e l'Hamiltoniana è un problema e molti casi difficilissimo da risolvere, per il quale dunque si usano le stesse approssimazioni usate per lo studio degli atomi a molti elettroni (Hartree, Hartree Fock...), in modo che la funzione d'onda a N elettroni sia pari al prodotto (antisimmetrizzato se si usa il determinante di Slater) di funzioni d'onda a singole particelle.

Analizziamo brevemente le proprietà degli stati elettronici. Essendo la molecola un aggregato di atomi (un valore medio è di 100 atomi) allora anche per essa lo spettro delle eccitazioni elettroniche risulta discreto. Questa caratteristica non si presenterà invece quando prendiamo in considerazione un aggregato macroscopico (con circa N_A atomi) che avrà invece uno spettro continuo o parzialmente continuo.

Proseguendo con le proprietà va specificato che, non avendo più un atomo ad un solo nucleo, non avremo più a che fare con un potenziale centrale e dunque non potremo più classificare gli stati sulle base di numeri quantici del momento angolare totale, però nel caso particolare di molecole biatomiche esiste ancora una simmetria centrale per rotazione attorno all'asse della molecola per la quale potremo considerare comunque un buon numero quantico quello legato alla proiezione del mom. angolare sull'asse di simmetria in questione.

Dunque considerando l'Hamiltoniana \hat{H}_i in termini classici otteniamo:

$$M_j \ddot{\vec{u}}_j = - \sum_j \Phi_{jj} \cdot \vec{u}_j \quad \ddot{\vec{u}}_j \text{ è un'acceleraz.}$$

cioè un sistema di M particelle legate fra loro da interazioni elastiche, il j -esimo ione infatti è soggetto alla risultante delle forze elastiche dovute agli altri $N-1$ ioni; tale risultante è costituita dal secondo membro dell'equazione. Le dinamiche delle particelle che esercitano reciprocamente forze le une sulle altre sono disaccoppiate, fra queste noi ne prenderemo una classe di nostro interesse in cui ogni ione vibra con la stessa frequenza ω_j e di conseguenza la dipendenza temporale è uguale per tutti; si tratta dei cosiddetti MODI NORMALI o collettivi di vibrazione quali

$$\vec{u}_j(t) = \frac{U_\alpha(t) \vec{J}_{j\alpha}}{\sqrt{M_j}} \quad \text{con } U_\alpha(t) = U_\alpha(0) e^{-i\omega_\alpha t}$$

dove $\sum_j |\vec{J}_{j\alpha}|^2 = 1$

rappresentano gli autovettori spostamento normalizzati. Va verificato se tali soluzioni esistono o meno; esse corrispondono a moti in direzioni diverse ma tutti gli $u_\alpha(t)$ sono proporzionali ad un fattore di fase esponenziale $e^{-i\omega_\alpha t}$. Ciò che si fa è prendere tali soluzioni dei modi normali in forma esplicita e si sostituiscono nel sistema di equazioni del moto di inizio pagina, ottenendo

$$\sum_j (\Phi_{jj} - \omega_\alpha^2 D_{jj}) \cdot \vec{J}_{j\alpha} = 0$$

che è un'equazione scalare che costituisce il problema agli autovalori autovettori per lo spostamento. In esso $\vec{J}_{j\alpha}$ è un autovettore, ovvero un sistema di N equazioni in N incognite, e D_{jj} è una matrice dinamica simmetrica in cui scambiando j con j' non succede nulla. Per ottenere N autovettori e quindi N autovalori si rende necessario diagonalizzare. Nella pratica D_{jj} avrebbe una costante di forze che lega l'atomo j e l'atomo j' ed è nella forma:

$$D_{jj} = \frac{\Phi_{jj'}}{\sqrt{M_j M_{j'}}$$

Fossimo dunque affermare che soluzioni del tipo individuato esistono, ma hanno frequenze particolari ω_α . Ciò significa che la frequenza di vibrazione delle molecole non è una frequenza di uno spettro continuo bensì vi sono un numero discreto di frequenze visibili da analisi sperimentali. Quindi, ripetendo, date N particelle legate fra loro da forze elastiche ed invarianti per traslazione esistono sempre $N-1$ modi normali di vibrazione corrispondenti agli spostamenti $\vec{J}_{j\alpha}$ con frequenze ω_α . Inoltre, sfruttando la definizione dei modi normali, è possibile mostrare che l'Hamiltoniana ionica classica nell'approssimazione armonica equivale alla somma di $N-1$ oscillatori armonici indipendenti di frequenza proprie ω_α .

$$H_i = \frac{1}{2} \sum_\alpha (|P_\alpha|^2 + \omega_\alpha^2 |U_\alpha|^2)$$

dove $P_\alpha = \dot{U}_\alpha^*$, cioè la derivata temporale del complesso coniugato U_α^* . Ciò che abbiamo fatto dunque è stato disaccoppiare gli oscillatori.