CENTRO APPUNTI
centroappunti.it
CORSO LUIGI EINAUDI, 55/B - TORINO

Appunti universitari
Tesi di laurea
Cartoleria e cancelleria
Stampa file e fotocopie
Print on demand
Rilegature

NUMERO: **2546A** ANNO: 2023

A P P U N T I

STUDENTE: Liaci Giulia

MATERIA: Appunti e riassunti di 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 STUDENTI E NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 3 di 210

ARGOMENTI LEZIONI

1. **Richiami di elettromagnetismo**
2. **Crisi del modello classico e inizio della fisica moderna**
3. **Fondamenti di meccanica quantistica**
4. **Stati di aggregazione di atomi e molecole e loro proprietà fondamentali**
5. **Stato di aggregazione cristallino e le sue principali proprietà**
6. **Proprietà di trasporto elettronico e proprietà ottiche**
7. **Le nanostrutture di semiconduttori**

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 3 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 5 di 210

LEZIONE 1 - RICHIAMI DI ELETTROMAGNETISMO

L'elettromagnetismo è lo strumento d'indagine più potente per studiare le proprietà della fisica della materia.

Input e output del sistema:

- I dati di input, ovvero le sorgenti sono le densità di carica ρ e di corrente J.
- I dati di output sono i campi, in particolare il campo elettrico (associato alla densità di carica) e il campo magnetico (associato alla densità di corrente), detto anche di induzione magnetica.

  Si ragiona il termini di una teoria del continuo → sia i campi sia le sorgenti sono da intendere come quantità continue e differenziate.

  $$\begin{cases} \text{Densità di carica}: & \rho(\bar{r}',t') \\ \text{Densità di corrente}: & \bar{J}(\bar{r}',t') \end{cases} \qquad \begin{cases} \text{Campo elettrico}: & \bar{E}(\bar{r},t) \\ \text{Campo magnetico}: & \bar{B}(\bar{r},t) \end{cases}$$

  Il valore dei campi nel punto r al tempo t, dipendono dai valori delle sorgenti in tutti i punti r' e t'.

SISTEMI DI UNITÀ DI MISURA
La forma delle equazioni dell'elettromagnetismo dipende dal sistema di unità di misura utilizzato.
I due sistemi attualmente in uso sono il Sistema Internazionale (o MKS) e il Sistema di Gauss (o CGS). Il Sistema di Gauss è stato quello più largamente impiegato in struttura della materia ma viene sempre più spesso rimpiazzato dal Sistema Internazionale.

(Tutte le equazioni/espressioni che dipendono dal sistema di misura utilizzato verranno colorate in blu).

EQUAZIONI DI MAXWELL

$$\text{I)}\quad \bar{\nabla}\bar{E} = \frac{\rho^{tot}}{\varepsilon_0}$$

$$\text{II)}\quad \bar{\nabla}\bar{B} = 0$$

$$\text{III)}\quad \bar{\nabla}\times\bar{E} = -\frac{\partial\bar{B}}{\partial t}$$

$$\text{IV)}\quad \bar{\nabla}\times\bar{B} = \varepsilon_0\mu_0\frac{\partial\bar{E}}{\partial t} + \mu_0\bar{J}^{tot}$$

ε_0 costante dielettrica nel vuoto
μ_0 permeabilità magnetica nel vuoto

Nella prima e nella quarta ci sono le grandezze sorgenti. Le grandezze sorgente sono indicate con l'apice totale perché possono contenere contributi esterni (ad esempio creati in laboratorio) sia contributi interni al materiale (quando si applica il campo magnetico il materiale di magnetizza o se si applica un campo elettrico allora il materiale si polarizza) → le densità di carica/corrente descrivono sia il contributo libero che quello di polarizzazione/magnetizzazione.

Viene definito il simbolo nabla: $\bar{\nabla} \equiv \frac{\partial}{\partial x}\bar{u}_x + \frac{\partial}{\partial y}\bar{u}_y + \frac{\partial}{\partial z}\bar{u}_z$ →operatore differenziale vettoriale.
Combinando la definizione di operatore nabla con quella di prodotto scalare e vettoriale, otteniamo:

- GRADIENTE $\quad \text{grad}\, S = \bar{\nabla} S$
- DIVERGENZA $\quad \text{div}\, \bar{v} = \bar{\nabla}\bar{v}$
- ROTORE $\quad \text{rot}\, \bar{v} = \bar{\nabla}\times\bar{v}$
- LAPLACIANO $\quad \Delta S = \nabla^2 S$

L'operatore di Laplace è legato al concetto di modulo quadro. Inoltre è un operatore alle derivate seconde spaziali.

Quindi nelle prime due equazioni si ha la divergenza, nelle altre due il rotore.
La terza e la quarta sono equazioni vettoriali. Quindi in tutto si hanno in totale 8 equazioni scalari. La prima e la quarta sono quelle suscettibili di termini noti → contengono i dati di input ρ e J.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 5 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 7 di 210

EQUAZIONI DI MAXWELL **NEL VUOTO**
La regione di spazio che si studia non contiene cariche o correnti → si dice che si è nel vuoto. Le cariche e correnti ci sono in altre zone dello spazio, altrimenti non ci sarebbe campo elettromagnetico.
In questo caso le equazioni di Maxwell sono semplificate:

I) $\bar{\nabla} \cdot \bar{E} = 0$

II) $\bar{\nabla} \cdot \bar{B} = 0$

III) $\bar{\nabla} \times \bar{E} = -\frac{\partial \bar{B}}{\partial t}$

IV) $\bar{\nabla} \times \bar{B} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial E}{\partial t}$.

EQUAZIONI D'ONDA
Combinando le ultime due equazioni si possono ottenere delle equazioni chiuse, ovvero che contengono solo uno dei due campi:

- Equazione delle onde per il campo E

$$\nabla^2 \bar{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial t^2}$$

- Equazione delle onde per il campo B

$$\nabla^2 \bar{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{B}}{\partial t^2}.$$

c è la velocità di propagazione nel vuoto → $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \simeq 3 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$. Nel caso della luce visibile è la velocità di propagazione della luce nel vuoto.

Le equazioni sono vettoriali → si devono dividere in tre equazioni scalari. Per ogni componente del campo elettrico e magnetico si hanno tre equazioni formalmente identiche.
Queste equazioni non sono più del primo ordine.

In generale si può scrivere per una generica componente f(r,t) del campo elettromagnetico →

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

Quindi sia il campo E che il campo B soddisfano la stessa equazione delle onde con la medesima velocità di propagazione c.

<u>Equazioni d'onda in coordinate cartesiane</u>
Nelle coordinate cartesiane: r = x,y,z → l'equazione d'onda generica diventa:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) f(x,y,z;t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} f(x,y,z;t)$$

Per semplicità si prende in considerazione il caso in cui la f dipende solo da x e t→

$$f(x,y,z;t) = f^x(x,t).$$

L'equazione d'onda diventa: $\frac{\partial^2}{\partial x^2} f^x(x,t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} f^x(x,t)$.

<u>Soluzione dell'equazione d'onda nel caso unidimensionale (forma generale):</u>
C'è un legame intrinseco tra spazio e tempo → si passa attraverso la velocità.
Per semplicità si considera sempre il caso in cui si ha propagazione solo lungo x.
In questo caso la velocità di propagazione c è la grandezza che lega lo spazio x e il tempo t:

$$\xi^{\mp} = x \mp ct.$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 7 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 9 di 210

CONCETTO DI ONDA PIANA

Nel caso unidimensionale:

dal punto di vista matematico si utilizza la scrittura delle funzioni trigonometriche ordinarie in termini dell'esponenziale con argomento immaginario. Per definizione la funzione esponenziale con argomento immaginario è: $e^{i\vartheta} = \cos\vartheta + i \sin\vartheta$.

La parte reale è il coseno dell'angolo, mentre quella complessa è il seno dell'angolo.

Il modulo quadro è 1 → questo esponenziale è detto fattore di fase.

Le funzioni trigonometriche possono essere riscritte:

$$\cos\vartheta = \frac{e^{i\vartheta} + e^{-i\vartheta}}{2} \quad ; \quad \sin\vartheta = \frac{e^{i\vartheta} - e^{-i\vartheta}}{2i}.$$

Utilizzando queste formule si può riscrivere la soluzione ottenuta prima → si utilizza una combinazione degli esponenziali con argomento complesso:

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

$$a = \frac{\alpha - i\beta}{2} \quad ; \quad b = \frac{\alpha + i\beta}{2}$$

a e b sono complessi coniugati. Quindi f è la somma di una parte complessa e della sua complessa coniugata → si ottiene una funzione reale.

Nel caso di onda piana tutte le componenti di E e B sono indipendenti da y e z. E e B hanno lo stesso valore in tutti i punti di ogni piano ortogonale all'asse x.

L'esponenziale (sia a valori reali, sia a valori complessi) ha delle proprietà che semplificano i calcoli → ad esempio se derivato rimane uguale. Si introducono queste formulazioni con i numeri complessi per semplificare i calcoli.

Non è possibile esprimere una quantità misurabile con un numero complesso → si definisce onda piana unidimensionale ma questa non può mai descrivere direttamente quantità fisicamente misurabili (come i campi elettromagnetici e le vibrazioni reticolari). Ogni quantità fisica a valori reali può essere espressa tramite un'opportuna combinazione lineare di onde piane.

L'equazione d'onda è omogenea → date due soluzioni linearmente indipendenti si può costruire qualsiasi combinazione lineare. Date due soluzioni, una loro combinazione lineare sarà comunque soluzione del problema.

Nel caso tridimensionale:

Si è già visto che il generico campo magnetico/elettrico può essere espresso

$$\nabla^2 \bar{f}(\bar{r},t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \bar{f}(\bar{r},t)}{\partial t^2}.$$

Le equazioni d'onda sono ottenute per combinazione delle terza e quarta equazioni di Maxwell, ma devono soddisfare anche le prime due equazioni. Le prime due equazioni dicono che nel vuoto sia la divergenza di E sia quella di B devono essere necessariamente zero in tutti i punti dello spazio e in tutti i tempi analizzati.

Quindi si devono cercare le soluzioni dell'equazione delle onde con divergenza nulla: $\bar{\nabla} \bar{f}(\bar{r},t) = 0$.

Nel caso tridimensionale si deve generalizzare l'espressione unidimensionale:

Si passa da

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

alla formula:

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

Dove k è detto vettore d'onda tridimensionale. $\bar{k} = k_x, k_y, k_z$.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 9 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 11 di 210

la fase ϕ viene inserita nell'argomento perché esprime nella parte reale quel fattore di fase opzionale contenuto nel vettore che esprime l'ampiezza dei campi.

Si adotta la stessa fase per entrambi i campi. In questo modo si può assumere che la soluzione reale rappresenta la polarizzazione lineare dell'onda elettromagnetica. Questo significa che nel tempo la direzione di propagazione è costante.

La direzione del campo elettrico si può scegliere in modo arbitrario nel piano di onda propagante. Quindi E0 può essere un qualsiasi vettore contenuto in un piano perpendicolare al vettore d'onda k. Questo piano può essere descritto in termini di due vettori di base, che sono presi perpendicolari tra loro.

Quindi la soluzione più generale, compatibile con vincolo di descrivere un campo elettromagnetico trasversale è data dalla combinazione lineare di una parte parallela è una perpendicolare.
Questo si può fare perché date due soluzioni, ogni loro combinazione lineare è ancora una soluzione.

In questo caso si utilizzano delle fasi diverse per le due parti (quella parallela e quella perpendicolare). Quindi ogni volta che si fissa la direzione di propagazione si hanno sempre due direzioni di polarizzazione perpendicolari tra loro e fisicamente indipendenti.

$$E^{\pm}(\bar{r},t) = \bar{E}^{\parallel}\cos(\bar{k}\cdot\bar{r} \mp \omega t + \phi_{\parallel}) + \bar{E}^{\perp}\cos(\bar{k}\cdot\bar{r} \mp \omega t + \phi_{\perp})$$

$$B^{\pm}(\bar{r},t) = \bar{B}^{\parallel}\cos(\bar{k}\cdot\bar{r} \mp \omega t + \phi_{\parallel}) + \bar{B}^{\perp}\cos(\bar{k}\cdot\bar{r} \mp \omega t + \phi_{\perp})$$

Le fasi si possono scegliere in modo arbitrario. Si distinguono vari casi:

1. Innanzitutto si scelgono le due componenti in fase: $\Delta\phi = \phi_{\parallel} - \phi_{\perp} = 0$
   in questo modo l'onda è polarizzata linearmente.

2. Se si scelgono le componenti sfasate di 90 gradi: $\Delta\phi = \pi/2$
   in questo caso l'onda è polarizzata ellitticamente, la direzione in cui ho orientato un dato campo non è più fissa nel tempo, ma ruota intorno alla direzione di propagazione.

   Un caso particolare di propagazione ellittica è quello per cui le ampiezze dei due segnali (parallela e perpendicolare) sono uguali: $E_{\parallel} = E_{\perp}$
   in questo caso l'ellisse si riduce ad un cerchio. Quindi l'onda risultante si dice polarizzata circolarmente, ovvero i campi ruotano attorno alla direzione di propagazione descrivendo una circonferenza.

SVILUPPO SPETTRALE O DI FOURIER
Ci si è focalizzati sul caso monocromatico. Ma nella realtà la propagazione elettromagnetica è multicromatica. Si può fruttare lo sviluppo spettrale o di Fourier per descrivere l'onda multicromatica. La teoria di Fourier dice che si possono sovrapporre onde piane con la diversa frequenza e diverso vettore d'onda. La frequenza e il vettore d'onda sono legati. Se si vuole includere nella combinazione lineare tutti gli stati di onda piana possibili si deve fare una somma su tutti i possibili valori del vettore k. Nella realtà è una somma con una potenza del continuo, perché k varia con continuità nelle sue tre componenti.

$$\bar{E}(\bar{r},t) = \sum_{\pm}\int d^3k\, \bar{E}^{\pm}(\bar{k})\, e^{i(\bar{k}\cdot\bar{r} \mp \omega t)}$$

È analogo per B.
La somma è lungo le due direzioni + (direzione propagante) e – (antipropagante).
La quantità che moltiplica l'onda piana è detta trasformata di Fourier del segnale.
Integrando su tutti i valori di k vettore, si integra automaticamente su tutte le frequenze.

(Digressione su ordini di grandezza e spettro delle onde elettromagnetiche)

CONCETTO DI ONDA SFERICA
Data l'equazione di onde elettromagnetiche si possono avere diverse classi di soluzioni. Quello che determina la tipologia di funzioni d'onda di base è la scelta del sistema di coordinate.
Se si prendono delle sorgenti non illimitate, ma talmente limitate nello spazio in esame da essere considerate dei punti —> le dimensioni dell'antenna trasmittente sono piccole rispetto alla distanza a

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 11 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 13 di 210

EQUAZIONI DI MAXWELL IN PRESENZA DI MATERIA
Si vuole identificare qual è il contributo che il materiale produce in presenza di radiazione elettromagnetica.
Relazioni di Maxwell in forma generale nel caso in cui è presente materia:

$$\text{I)}\quad \bar{\nabla}\,\bar{D} = \rho^{\text{libera}}$$
$$\text{II)}\quad \bar{\nabla}\,\bar{B} = 0$$
$$\text{III)}\quad \bar{\nabla}\times\bar{E} = -\frac{\partial \bar{B}}{\partial t}$$
$$\text{IV)}\quad \bar{\nabla}\times\bar{H} = \frac{\partial \bar{D}}{\partial t} + \bar{J}^{\text{libera}}$$

Le uniche equazioni che variano sono le prima e l'ultima. Infatti queste due sono quelle che hanno a che fare con i dati di input.
Le equazioni II e III sono omogenee, quindi indipendenti dalle sorgenti, quindi rimangono inalterate.
Nella prima versione delle equazioni le densità erano totali, ovvero relative al contributo esterno e interno. In questo caso si devono dividere i due contributi. Per fare ciò si introducono i due vettori D e H.
D: vettore spostamento elettrico. È quel vettore che descrive l'effetto della sola densità di carica libera.
H: vero campo magnetico. B era induzione magnetica.
I nuovi vettori sono definiti in modo tale da eliminare la costante dielettrica nel vuoto e la permeabilità magnetica nel vuoto.
Le incognite ora sono i vettori E,B,H e D. Quindi 12 incognite scalari con solo 8 equazioni.

Si devono trovare delle relazioni che legano i campi D e H con i campi E e B.
Per fare ciò si devono identificare gli effetti principali dei campi:
1. Polarizzazione: in presenza di un campo elettrico il materiale risponde polarizzandosi.
2. Magnetizzazione

$$\bar{D} = \varepsilon_0 \bar{E} + \bar{P}$$
↳ polarizzazione per unità di volume

$$\bar{B} = \mu_0 (\bar{H} + \bar{M})$$
↳ vettore di magnetizzazione (per unità di volume)

Nel vuoto sono assenti polarizzazione e magnetizzazione, quindi si semplificano queste formule e sostituendo nelle equazioni di Maxwell si ottengono quelle nel vuoto.

È necessario fornire una descrizione di come il materiale in esame risponde alla sollecitazione. Servono le equazioni costitutive della materia, ovvero si deve dire come nel caso di polarizzazione il vettore P dipende da E. Analogamente per studiare un materiale magnetico è necessario dire come la magnetizzazione M dipende dal campo magnetico H.

PROPAGAZIONE DELLE ONDE ELETTROMAGNETICHE
Un'onda elettromagnetica per sua natura trasmette impulso ed energia (quindi di conseguenza anche quantità di moto) a grandi distanze dalla sorgente.

La densità di energia associata all'onda è data dalla somma di due contributi:

$$u(\bar{r},t) = \frac{1}{2}\bar{E}(\bar{r},t)\cdot\bar{D}(\bar{r},t) + \frac{1}{2}\bar{B}(\bar{r},t)\cdot\bar{H}(\bar{r},t)$$
contributo elettrico + contributo magnetico

D è proporzionale ad E. Analogamente B è proporzionale ad H. Quindi nel vuoto i due contributi sono quadratici nei campi. Quindi l'energia trasportata dall'onda diminuisce con il quadrato dei campi.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 13 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 15 di 210

CONFINAMENTO SPAZIALE DEL CAMPO ELETTROMAGNETICO
Il problema a del confinamento del campo elettromagnetico è importante per comprendere il fenomeno della radiazione del corpo nero. Inoltre è importante perché quando si parla di confinamento del campo si parla di microcavità, che sono la base per la costruzione di molti dispositivi di nuova generazione.

Si vuole osservare cosa succede nel caso in cui si pone un vincolo spaziale, il campo non è più considerato libero di propagare in tutto lo spazio tridimensionale.

Si inizia da un prototipo unidimensionale e lo si estende nel caso tridimensionale.

<u>Caso unidimensionale/ cavità unidimensionale:</u>
Si considera il caso in cui il campo elettromagnetico è confinato spazialmente in un intervallo di lunghezza a. Quindi si richiede che in x=0 e in x=a ci siano due superfici/barriere (nel caso unidimensionale sono dei punti) di materiale conduttore.
In generale nel caso tridimensionale si parla di superfici metalliche che confinano la radiazione al loro interno.
Se le pareti sono metalliche, si conosce il comportamento dei campi. Infatti, all'interno di un metallo considerato conduttore ideale, il campo elettrico è zero.
Dovendo essere il campo elettrico continuo nel passaggio tra dentro e fuori allora è necessario che il campo elettrico sia nullo in x=0 e in x=a. Un sistema di questo tipo è detto cavità elettromagnetica unidimensionale.

Si è visto che il modo più efficiente per descrivere la soluzione è in termini di onde piane. Per questo problema si scrive la soluzione monocromatica in una forma fattorizzata. È detta forma fattorizzata perché lo spazio e il tempo sono tra loro fattorizzati, ovvero il campo elettrico in funzione di x e t (E(x,t)) è dato da una funzione del solo spazio, moltiplicata per una funzione del tempo:

$$E(x,t) = [a_1 \cos(kx) + a_2 \operatorname{sen}(kx)] \cos(\omega t)$$

Anche il modo di scrivere la parte spaziale è diverso da quello visto finora. La prima soluzione monocromatica era scritta come combinazione lineare di seno e coseno, che avevano come argomenti una combinazione lineare dello spazio e del tempo. In questo caso si vogliono separare spazio e tempo. Infatti si hanno dei coefficienti diversi, che in questo caso sono riferiti solo alla parte spaziale.

Questa soluzione è monocromatica perché c'è solo una frequenza presente nella soluzione.

Per identificare le uniche soluzioni possibili si devono imporre la definizione di cavità elettrica, quindi si deve imporre il campo elettrico nullo in x=0 è in x=a:

$$E(0,t) = 0 \longrightarrow a_1 = 0$$
$$E(a,t) = 0 \longrightarrow ka = n\pi$$

Combinando i due vincoli di quantizzazione si ottiene la soluzione fattorizzata:

$$E^n(x,t) = E^0 \operatorname{sen}(kx) \cos(\omega t)$$

con

- quantizzazione vettore d'onda: $k = n\Delta_k$, $\Delta_k = \frac{\pi}{a}$ (QUANTO DI VETTORE D'ONDA)
- quantizzazione lunghezza d'onda: $\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{\lambda_1}{n}$, $\lambda_1 = 2a$ (LUNGHEZZA D'ONDA DELLO STATO FONDAMENTALE)
- quantizzazione frequenza: $\omega = ck = n\Delta_\omega$, $\Delta_\omega = c\Delta_k$ (QUANTO DI FREQUENZA)

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 15 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 17 di 210

Si ha di nuovo una quantizzazione di k. Quello che lega k alla frequenza è il modulo del vettore k. Quindi il legame tra la discretizzazione/quantizzazione del k e la quantizzazione della frequenza ω non è immediato come nel caso unidimensionale.
In questo caso la spaziatura del k è uniforme direzione per direzione. Ma ω è legata al modulo di k, quindi dipende dai numeri interi n attraverso la radice quadrata della somma del quadrato dei numeri stessi.
La non uniformità della distribuzione in ω rende complicato il calcolo della densità dei modi n rispetto alla frequenza.
Densità dei modi:

- In k, k è tridimensionale quindi si deve fare il cubo infinitesimo relativo alle tre componenti di k.

Densità in k : $\frac{dn}{d^3k}$

Per ogni direzione i si ha che: $\frac{dn}{dk_i} = \frac{1}{\Delta k} = \frac{a}{\pi}$

Complessivamente: $\frac{dn}{d^3k} = 2\left(\frac{1}{\Delta k}\right)^3 = \frac{2a^3}{\pi^3}$

- In ω. ω è legato al modulo di k. È conveniente cambiare le coordinate cartesiane. Si passa in coordinate polari. Si considera il caso di n>>1, in questo modo lo si può considerare come una variabile continua. I modi di vibrazione che si ottengono scambiando k e -k sono tra loro equivalenti, quindi si può ignorare una delle due e considerare solo l'ottante positivo di una sfera di raggio k. Inoltre si considera che la distribuzione cartesiana dei punti k è uniforme, quindi il numero di punti complessivo è dato dalla densità dei punti moltiplicato per il volume dell'ottante.

Densità in ω: $\frac{dn}{d\omega}$

Numero dei modi n: $n = \frac{dn}{d^3k} V_k$ → VOLUME OTTANTE DI RAGGIO K:

$$V_k = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}k^3$$

Quindi $dn = \frac{dn}{d^3k} dV_k$ → VOLUME DEL GUSCIO INFINITESIMO:

$$dV_k = \frac{1}{8} 4\pi k^2 dk$$

$$\rightarrow dn = \frac{2a^3}{\pi^3}\frac{1}{8}4\pi k^2 dk \rightarrow \frac{dn}{dk} = \frac{a^3}{\pi^2}k^2$$

Sapendo che $\omega = ck \rightarrow \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{c}$

$$\Rightarrow \frac{dn}{d\omega} = \frac{dn}{dk}\frac{dk}{d\omega} = \frac{a^3}{\pi^2 c}k^2 = \frac{a^3}{\pi^2 c^3}\omega^2$$

$$\rightarrow \frac{dn}{d\omega} \propto \omega^2 \rightarrow \frac{dn}{d\nu} \propto \nu^2$$

Quindi la densità dei modi in ω è direttamente proporzionale al quadrato della frequenza.

L'effetto più evidente di aver costretto la radiazione elettromagnetica in un volume tridimensionale è quello di discretizzazione/quantizzare i valori possibili di k (quindi di conseguenza anche quelli di ω). L'insieme di valori possibili di k corrisponde ad un reticolo cubico, detto reticolo reciproco. La spaziatura del reticolo è pari a Δk.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 17 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 19 di 210

FONDAMENTI DI FISICA STATISTICA
Un sistema fisico (di materia gassosa o solida) è formato da un numero estremamente grande di costituenti elementari. È chiaro che una descrizione deterministica di un sistema di questo tipo è impraticabile è inutile. Solitamente i sistemi fisici trattati nello studio della struttura di materia sono caratterizzati da un numero di gradi di libertà tipicamente dell'ordine di 10^22 per cm cubo.
Si vuole quindi rimpiazzare la descrizione deterministica con una descrizione di natura statistica.
Anziché chiedersi qual è lo stato istantaneo di una certa particella presente all'interno del sistema analizzato ci si chiede qual è la posizione o la velocità media della particella. Si rimpiazzano informazioni deterministiche istantanee con informazioni medie.

L'approccio che si utilizza è molto generale. Può esserlo perché si analizzano sistemi in equilibrio termodinamico con l'ambiente. Si parla di fisica statistica di equilibrio.
La teoria di Gibbs descrive un qualsiasi sistema fisico in equilibrio termodinamico utilizzando il concetto di insieme statistico. Anziché descrivere il sistema in contatto con il resto dell'universo si decide di rimpiazzare il resto dell'universo con tante copie identiche del sistema.
La teoria statistica è indipendente dal modello meccanico perché è utile avere dei principi di fisica statistica che non dipendono da quelli già esistenti nella fisica classica.

STATO MICROSCOPICO DI UN SISTEMA
I parametri che specificano completamente lo stato microscopico del sistema non sono univocamente determinati, dipendono dal grado di descrizione.
Questo è un concetto generale, infatti tutte le volte che si vuole descrivere in termini fisici un fenomeno si deve decidere qual è il livello di descrizione che si vuole avere. Quindi il livello di descrizione è scelto da chi analizza.
Ad esempio: se si vuole descrivere un gas di particelle non interagenti. Si considera la molecola come elemento elementare.
In meccanica classica lo stato microscopico è completamente definito quando si assegnano la posizione e la quantità di moto di tutte le particelle elementari. In questo caso lo stato microscopico è dato dall'insieme (i) delle coordinate.
Il problema è che prendendo una mole di gas è impossibile avere un controllo deterministico di questo tipo. È quindi necessario avere una descrizione macroscopica del sistema.

STATO MACROSCOPICO DEL SISTEMA
Lo stato macroscopico del sistema è descritto attraverso un certo numero di quantità globali estensive (ad esempio energia totale del sistema, volume, numero di particelle).
All'equilibrio termodinamico è governato da parametri termodinamici intensivi ben noti, come la temperatura e il potenziale chimico. Lo scambio di energia è governato dalla T, mentre lo scambio di materia dal potenziale chimico.
Questo stato macroscopico è l'unico stato che si può controllare in laboratorio.

Quando si cerca di descrivere un sistema si possono trarre informazioni su proprietà medie del sistema quando sono note le proprietà macroscopiche.

PRINCIPIO DI EQUIPROBABILITÀ A PRIORI
Tutti gli stati microscopici (comunque siano fatti) corrispondenti ad un certo macrostato del sistema sono tra loro equiprobabili.
Non si può avere un controllo sullo stato microscopico. Quindi si riesce a compensare questa mancanza di informazioni facendo riferimento ad un qualsiasi stato microscopico e considerando che è uno di tutti i possibili con la stessa probabilità.
Questo principio permette di studiare i vari insiemi statistici, che permettono di arrivare alle distribuzioni di probabilità.

Obiettivo è quello di determinare la probabilità di occupazione di un certo stato microscopico. Questa probabilità di occupazione dipende dalle proprietà dello stato stesso (energia o numero di costitute ti del sistema) ma dipende anche delle variabili intensive della termodinamica (T e potenziale).

CONCETTO DI INSIEME STATISTICO
Si definisce il sistema statistico come una collezione astratta di N copie del sistema in analisi. Le N copie sono un sistema isolato, quindi si riesce a gestire con maggiore facilità.
È un insieme astratto, non esiste in laboratorio. Quello in analisi è un sistema fisico.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 19 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 21 di 210

Se si applica questo risultato al caso del sistema a due livelli.
Si prendono due generici stati i e i' (i ha energia inferiore) e si calcola la probabilità relativa di occupazione:

$$P_{i'i} = \frac{P_{i'}}{P_i} \leftarrow \text{stato ad energia maggiore}$$

$$= e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}} < 1 \qquad \text{con } \Delta\varepsilon = \varepsilon_{i'} - \varepsilon_i$$

La probabilità relativa dipende solo dalla distanza energetica relativa tra gli stati Δε.

Una volta che si conosce la probabilità di occupazione di uno stato si può calcolare il valore medio di una generica quantità fisica a:

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

Il valor medio di una quantità fisica è la media pesata dei possibili valori con la funzione di distribuzione.
Per ricavare informazioni da questo risultato è necessario conoscere com'è fatta la εi.
Quindi questo è un risultato generale ma non operativo.
Questo risultato mostra la generalità di questo approccio statistico, non dipende dal modello meccanico. Ma il modello meccanico è contenuto nel termine εi.
Dare il dettaglio del modello meccanico significa dire qual è l'energia che corrisponde ad un certo stato microscopico.
L'energia di un certo stato microscopico è diversa a seconda dell'approccio, se si utilizza la meccanica classica o quella statistica. In meccanica classica la variabile i rappresenta l'insieme di tante variabili continue. In meccanica quantistica invece l'indice i rappresenta una collezione di numeri quantici.

Se si vuole calcolare l'energia media (a=ε) si ha che i possibili valori ai=εi:

$$\bar{a} = \bar{\varepsilon} = \sum_i \varepsilon_i P_i = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

Sapendo che: $Z = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$

$$\downarrow$$

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\sum \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Quindi:

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

È una formula più agevole della generale, perché si può riscrivere unicamente in termini della funzione di partizione Z. Quindi l'energia media può essere calcolata direttamente a partire dalla funzione di partizione del sistema.

Se conosco la funzione di partizione si può ricavare l'energia media del sistema, perché la distribuzione degli stati all'equilibrio dipende solo dell'energia degli stessi.

INSIEME STATISTICO GRAN CANONICO
In molti problemi di struttura della materia è utile considerare anche il caso di sistemi a numero di particelle variabile. L'insieme introdotto a tale scopo è il gran canonico.
Il numero di particelle di cui è costituito il sistema è indicato con n.

L'insieme gran canonico è un concetto astratto e corrisponde a costruire mentalmente una collezione di copie identiche del sistema in analisi. Le copie nel complesso sono isolate dal resto dell'universo, ma tra loro possono scambiare energia e particelle.
Ogni stato microscopico è caratterizzato dal numero di particelle contenute (si aggiunge il pedice n).
In questo caso si hanno due vincoli: il sistema è globalmente isolato, l'energia totale e il numero di particelle totali rimangono costanti.
Il vincolo in più si traduce in un altro moltiplicatore di Lagrange (prima era solo β, ora c'è anche γ).

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 21 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 23 di 210

quantità d'interesse.

Il sistema fisico più importante per il passaggio dalla meccanica classica alla quantistica è l'oscillatore armonico unidimensionale.
Scrivendo l'energia come somma di due termini quadratici:

$$\varepsilon(q,p) = \underbrace{C_q q^2}_{\text{EN. POTENZIALE}} + \underbrace{C_p p^2}_{\text{EN. CINETICA}}$$

con $C_q = \frac{m\omega^2}{2}$; $C_p = \frac{1}{2m}$

Scrivendo l'energia in questo modo è possibile capire che la funzione di partizione è moltiplicativa rispetto alla parte potenziale e alla parte cinetica.

$$Z = \int dq\, dp\, e^{-\beta (C_q q^2 + C_p p^2)} = Z_p Z_q$$

→ IN FORMA GENERALE: $Z_{q/p} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta C_{q/p} x^2} dx$

$$\Rightarrow \bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log(Z_q Z_p) = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z_q - \frac{\partial}{\partial\beta} \log Z_p = \underbrace{\bar{\varepsilon}_q}_{\text{potenziale}} + \underbrace{\bar{\varepsilon}_p}_{\text{cinetica}}$$

↳ Anche l'energia media è additiva.

Si osservi che il valor medio non dipende dalle costanti di accoppiamento C.

Principio di equipartizione dell'energia:

Dall'analisi matematica si sa:

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

Quindi

$$Z_{q/p} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta C_{q/p}}}$$

$$\Rightarrow \bar{\varepsilon}_{q/p} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\beta} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} K_B T$$

Riassumendo l'oscillatore armonico unidimensionale ha come peculiarità principale il fatto che l'energia totale è somma di due termini (uno potenziale e uno cinetico).
Ognuno di questi termini quadratici (sia in q sia in p) all'equilibrio termodinamico dà un contributo energetico medio pari a 1/2KT. Quindi l'energia media totale è data da KT.

Nel caso della particella libera non si ha il termine potenziale. Si hanno tre gradi di libertà quindi per ogni direzione si ha un contributo cinetico. Quindi l'energia media totale è la somma delle energie medie lungo le tre direzioni:

$$\bar{\varepsilon} = 3\,\bar{\varepsilon}_p = \frac{3}{2} KT$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 23 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 25 di 210

Relazione tra velocità della particella e sua energia

Si può ottenere combinando i due risultati fondamentali della teoria di Einstein:

1. Equivalenza energia-massa
2. Definizione massa relativistica (come varia la massa al variare della velocità)

1. $\varepsilon = m c^2$

2. $m = \dfrac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ → Fattore di Lorentz

$$\varepsilon(v) = \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

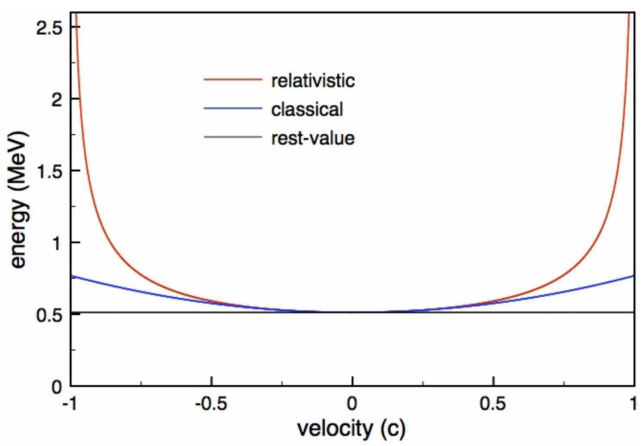
con ENERGIA A RIPOSO:

$$\varepsilon_0 = m_0 c^2$$

Nel limite non relativistico $|v| \ll c$:

$$\varepsilon(v) \simeq \varepsilon_0 + \frac{1}{2} m_0 v^2$$

Graficamente il confronto tra il risultato relativistico e quello classico (a basse velocità):



Il grafico si riferisce all'elettrone (scala dell'energia è MeV).
La curva blu (quella classica non relativistica) è una parabola, parte da ε0 e poi aumenta.
La curva relativistica sta sempre sopra alla blu, aumenta la distanza all'avvicinarsi alla velocità c.
Se si allargasse l'ordinata (aumentare il range di energia) si vedrebbe che il comportamento è singolare, man mano che ci si avvicina al limite della velocità bisogna mettere in campo sempre più energia. Infatti l'energia in funzione della velocità ha un comportamento singolare quando la V tende alla velocità della luce.

Relazione tra impulso ed energia

Si vuole scrivere l'energia come funzione dell' impulso.
A livello classico velocità e quantità di moto differiscono solo per la costante massa m. Ma in meccanica quantistica si ha che la massa dipende dalla velocità, quindi si ottiene che la quantità di moto è

$p = m v$ (mecc. classica)

$m = \dfrac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$: IMPULSO RELATIVISTICO

$$\Rightarrow \varepsilon(p) = \sqrt{\varepsilon_0^2 + c^2 p^2} = \varepsilon_0 \sqrt{1 + \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^2}$$ → RELAZIONE DI DISPERSIONE RELATIVISTICA

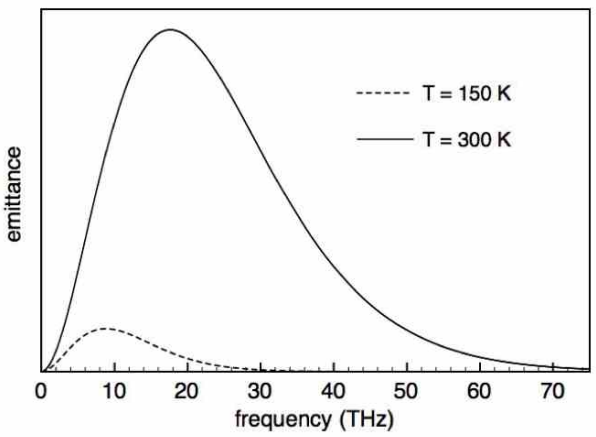
Nel limite non relativistico $|p| \ll m_0 c$:

$$\varepsilon(p) \simeq \varepsilon_0 + \frac{p^2}{2 m_0}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 25 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 27 di 210

Graficamente le curve sono dette di Lummer-Pringsheim:



La scala della frequenza è in THz (Tera = 10^12). l'andamento delle due curve è simile. Si ha un valore iniziale nullo, una crescita, un massimo e poi una diminuzione. Al raddoppiare della T raddoppia la frequenza a cui si ha il massimo.
L'ampiezza del massimo aumenta all'aumentare della T.
Se si potesse misurare l'aria sottesa alla curva si vedrebbe che l'area sottesa alla curva più alta è 16 volte quella minore. Si vedrà infatti che il potere emissivo totale (integrato su tutte le frequenze) scala con la quarta potenza della T.

Si tentò di studiare il problema del corpo nero utilizzando gli strumenti disponibili al tempo, ovvero meccanica classica, fisica statistica ed elettromagnetismo. Si trovò che i risultati del modello teorico erano in disaccordo con le curve sperimentali e i risultati erano assurdi (energia infinita).

Lo studio dell'interazione tra materia e radiazione elettromagnetica sulla base della termodinamica e dell'elettromagnetismo classico portava non solo a risultati che non erano in accordo con i dati sperimentali (se non per elevata lunghezza d'onda nella
zona dell'infrarosso e per temperature elevate) , ma anche a conclusioni palesemente assurde. Infatti la teoria implicava che l'energia totale irradiata da un corpo nero è infinita a
qualunque temperatura. Inoltre una cavità radiante emette radiazione via via più intensa col crescere della frequenza (UV, raggi X, raggi γ e così via verso frequenze infinite, cioè λ che tende a 0).
Questo fenomeno prende il nome di catastrofe ultravioletta.

PROBLEMA DEL CORPO NERO o CATASTROFE ULTRAVIOLETTA
Il modello teorico era assurdo, dava luogo ad una situazione inverosimile secondo la quale l'energia totale contenuta in una cavità elettromagnetica di dimensione finita avrebbe dovuto avere un valore infinito.
Per l'analisi della radiazione del corpo nero si devono utilizzare due quantità:
- Conteggio dei modi di vibrazione in una cavità elettromagnetica cubica.
- Calcolo dell'energia media all'equilibrio posseduta da un generico modo di vibrazione. Essendo la vibrazione elettromagnetica equivalente ad un oscillatore armonico si può utilizzare il risultato ottenuto in quel caso.

Ingredienti fondamentali della teoria:

- FREQUENZA RADIAZIONE : $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$
- LUNGHEZZA D'ONDA : $\lambda = \frac{c}{\nu}$
- DENSITÀ TOTALE DI ENERGIA : $u = \frac{d\varepsilon}{dV}$
- DENSITÀ SPETTRALE IN FREQUENZA : $f_\nu(\nu) = \frac{du}{d\nu}$
- DENSITÀ SPETTRALE IN LUNGHEZZA D'ONDA : $f_\lambda(\lambda) = -\frac{du}{d\lambda}$

Si vuole effettuare un'analisi spettrale, che si può effettuare in frequenza o in lunghezza d'onda.
Se si vuole effettuare in frequenza si prende la densità di energia totale u e la si deriva in funzione della frequenza, si ottiene quindi una densità spettrale in frequenza che dipende dalla frequenza.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 27 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 29 di 210

MODELLO DI RAYLEIGH E JEANS
Viene sfruttata la natura universale della curva di corpo nero ottenuta da L-P.
Lo spettro che si era ottenuto non dipendeva dalla geometria e dal materiale, quindi si considera una cavità cubica di lato a.
<u>In funzione della frequenza:</u>
Si vuole ottenere lo spettro di corpo nero fv:

$$f_\nu(\nu) = \underbrace{\frac{1}{a^3}\frac{dn}{d\nu}}_{\substack{\text{densità dei modi di vibrazione per unità di volume} \\ \parallel * \\ \frac{8\pi}{c^3}\nu^2}} \quad \underbrace{\bar{E}(\nu)}_{\substack{\text{energia media del singolo modo di frequenza } \nu \\ \parallel * \\ K_B T}} \longrightarrow f_\nu(\nu) = \frac{8\pi K T}{c^3}\nu^2 \Longrightarrow \eta_\nu(\nu) = \frac{c}{4} f_\nu(\nu) = \frac{2\pi K T}{c^2}\nu^2$$

SPETTRO DI R-J IN FUNZIONE DI ν

$$\downarrow$$

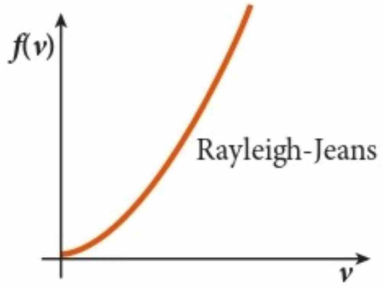
$$\eta_\nu(\nu) = C(T)\,\nu^2$$

* già viste

I risultati che si tengono non sono corrispondenti a quelli ottenuti sperimentalmente.

Si ottiene uno spettro lineare nella T.
Dagli esperimenti si sarebbe dovuto trovare una curva che mantiene in frequenza un andamento crescente a parabola, ma che al crescere della T avrebbe dovuto aumentare l'intensità (il potere emissivo spettrale).

In funzione della frequenza si ottiene una parabola, quindi all'aumentare della frequenza il potere emissivo spettrale cresce indefinitamente:



Per frequenza tendenti a zero (nel limite di frequenze piccole) c'è un accordo con i dati sperimentali.
Secondo la curva di L-P ci dovrebbe essere un massimo e poi una diminuzione.

Il risultato ottenuto in precedenza permette di dire che il potere emissivo spettrale ha un forma talmente semplice che può essere fattorizzato nel prodotto tra una funzione della T e il quadrato della frequenza.
Inoltre l'intensità totale si può ottenere facendo l'integrale in frequenza del potere emissivo spettrale in frequenza:

$$\eta_\nu(\nu) = C(T)\,\nu^2$$

$$I = \int_0^\infty \eta_\nu(\nu)\,d\nu = C(T)\int_0^\infty \nu^2\,d\nu \longrightarrow \infty$$

Nella cavità elettromagnetica il contenuto di energia continua a crescere in modo quadratico al crescere della frequenze, questo fenomeno è conosciuto come catastrofe ultravioletta.
Per catastrofe ultravioletta si intende la caratteristica della teoria ad ottenere un'energia infinita, violando il principio di conservazione dell'energia.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 29 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 31 di 210

In questa ipotesi non vale il principio di equipartizione dell'energia e dev'essere ricalcolata l'energia media tenendo conto della natura discreta dello spettro energetico. Per fare ciò bisogna passare attraverso il calcolo della funzione di partizione.
La funzione di partizione ha un ruolo centrale perché conoscendo la sua forma esplicita permette di calcolare il valor medio dell'energia.
Lo stato classico dell' oscillatore armonico unidimensionale era descritto dalle sue coordinate q e p (momento coniugato). Nell'ipotesi di Planck l'unico parametro che determina lo stato energetico dell' oscillatore è il numero interno n, il quale fornisce il numero di quanti elementari di energia immagazzinati nell'oscillatore.
Si può quindi ricalcolare Z utilizzando la definizione generale:

$$Z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Nell' ipotesi di Planck : $i = n \geq 0$

$\varepsilon_i = n \Delta_\varepsilon = nh\nu$

$$\Rightarrow Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n h \nu} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu}} \quad \text{(serie geometrica)}$$

Si ipotizza che per n=0 i quanti sono nulli, questa ipotesi sarà errata. Si avrà sempre un'oscillazione minimale sotto alla quale non si può andare (la molla non è ferma).

Si riesce quindi a calcolare analiticamente il valore della serie, essendo una serie geometria. Il valore di Z dipende dalla T e dalla frequenza.

Partendo dalla funzione di partizione di Planck Z si può trovare il valor medio dell'energia:

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

$$\Rightarrow \bar{\varepsilon}(\nu) = \bar{n}(\nu) h\nu$$

con NUMERO MEDIO DI QUANTI DI ENERGIA posseduti dall' oscillatore armonico : $\bar{n}(\nu) = \frac{1}{e^{\beta h \nu} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$

DISTRIBUZIONE DI PLANCK

Le eccitazione elementari sono quelle che corrispondono a particelle del campo elettromagnetico, i fotoni. I fotoni sono un tipo di bosone. Il valor medio di occupazione dei bosoni è dato dalla distribuzione di Planck.

Questa distribuzione dipende fortemente dalla frequenza attraverso la T.
Il numero medio di occupazione cala molto rapidamente al crescere della frequenza (al denominatore con andamento esponenziale).

Utilizzando le formule già viste nelle teorie precedenti si sostituisce il nuovo valore di energia media. Si trova lo spettro di Planck in funzione della frequenza.

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

$$\eta_\nu(\nu) = \frac{c}{4} f_\nu(\nu)$$

Questa teoria riproduce in modo rigoroso la curva sperimentale di L-P.
Anche le formule che si ottengono sono analoghe:
Al numeratore di ha una frequenza media. Inoltre si ritrova un esponenziale reale sottratto di 1.
L'esponenziale reale ha argomento proporzionale alla frequenza e inversamente proporzionale alla T. Il parametro α della teoria classica è stata caratterizzata con il modello di Planck.
La costante di Planck durante tutta la trattazione ha un valore libero, solo alla fine è stato assunto un valore che permettesse di ottenere i dati sperimentali.

In laboratorio si lavora in termini di lunghezza d'onda, quindi bisogna passare dalla frequenza alla lunghezza d'onda. Si utilizza sempre la stessa relazione.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 31 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 33 di 210

2. L'emissione di fotoelettroni è istantaneo. Non esisteva una scala temporale che permettesse di mostrare l'attivazione del fenomeno. Questo contraddice il paradigma classico, perché nella teoria classica lo scambio energetico tra luce e il metallo è continuo. Quindi nella classica se si illumina in modo leggero è possibile dimostrare che la radiazione dovrebbe impiegare centinaia di secondi affinché si raggiunga il valore di energia necessaria all'elettrone di uscire.
3. L'energia cinetica massima dei fotoelettroni non dipende dall'intensità della luca ma cresce linearmente con la frequenza della luce incidente nello stesso modo per tutti i metalli. Si era visto invece che a livello classico l'energia cinetica doveva avere a che fare con l'ampiezza del segnale elettromagnetico (dipende dal quadrato dell'ampiezza)—> tanto più l'onda elettromagnetica è ampia tanto più la sua densità di energia e di conseguenza il flusso di energia è grande. Quindi ci si aspetta che sia grande l'energia trasferita dal campo elettromagnetico alla particella.

Nel 1905 Einstein pubblicò tre articoli che cambiarono le leggi della fisica. Il primo articolo era relativo all'effetto fotoelettrico.

Relativamente all'effetto fotoelettrico Einstein prende il considerazione l'ipotesi di Planck.
Secondo Einstein se la radiazione elettromagnetica scambia energia con la materia sotto forma di quanti elementari, detti fotoni, allora si può spiegare il fenomeno fotoelettrico in modo diretto:

È chiaro che non si ha emissione al di sotto di una certa frequenza. Perché secondo Planck il contenuto energetico individuale di un fotone è proporzionale alla frequenza attraverso la costante di Planck.
Si deve pensare ad un flusso di fotoni ognuno dei quali può o non può emettere elettroni.
Se il quanto ha un'energia sufficiente a strappare l'elettrone dal materiale (nei metalli è dell'ordine di qualche eV, quindi cade nel range dell'ultravioletto) allora l'elettrone viene strappato. In alcuni casi può avanzare dell'energia.

L'emissione è immediata perché non si ha la dinamica continua di trasferimento dell'energia tale per cui si deve raggiungere un accumulo minimale per dare luogo al processo. Il pacchetto istantaneamente cede tutta la sua energia al metallo.

L'energia cinetica dipende dalla frequenza perché l'energia cinetica con cui i fotoelettroni escono è quello che rimane dell'energia del fotone una volta che è stata sottratta l'energia utile per uscire dal metallo.
L'energia totale è sempre data dalla somma di energia cinetica e potenziale. In questo caso l'energia potenziale è il lavoro di estrazione che si deve fare per strappare l'elettrone dal metallo. Quello che rimane (ne rimane se la frequenza è maggiore rispetto a quella di soglia) sarà linearmente dipendente dalla frequenza.
L'equazione di Einstein esprime la conservazione dell'energia applicata al processo granulare in cui un fotone cede energia ad un solo elettrone trasformandolo (eventualmente) in un fotoelettrone.
L'energia cinetica massima dei fotoelettroni è lineare rispetto alla frequenza:

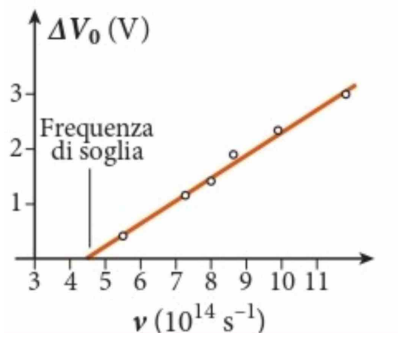
$$\varepsilon_K^{max} = -e\,\Delta V_0 = h\nu - \underbrace{L_e}_{\text{Lavoro / Potenziale di estrazione}} = h(\nu - \nu_0)$$

Se si deriva rispetto alla frequenza si ottiene la costante di Planck h.

Quindi l'energia del fotone e la sua frequenza diventano sinonimi (differenziano solo per la costante h).

L'ipotesi di Planck quindi lega l'energia dell'onda elettromagnetica alla sua frequenza.

Esperimento originale di Millikan:

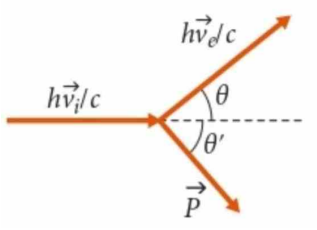


La pendenza della curva è sempre la stessa per ogni metallo (si vedrà che coincide con la costante di Planck). Varia solo il valore della frequenza di soglia.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 33 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 35 di 210

L'elettrone è inizialmente fermo. Dopo l'urto l'elettrone si muove con direzione θ' (con quantità di moto p), mentre la radiazione riflette con direzione θ:



Imponendo la conservazione dell'energia e della quantità di moto si ottiene l'equazione:

$$\lambda_e = \lambda_i + \lambda_c (1 - \cos\theta)$$

lunghezza d'onda Compton: $\lambda_c = \frac{h}{m_e c} \simeq 0{,}025$ Å

↳ massa elettrone

Si osserva che la lunghezza d'onda emessa è sempre > di quella incidente.

Il valore della lunghezza d'onda Compton è molto piccolo rispetto alla scala spaziale. Nella fisica atomica la scala è degli Armstrong. 1 Armstrong = 1/10 nm = 10^-10 m.
Compton utilizza i raggi X perché le lunghezze d'onda sono dell'ordine dell'ordine di 1/40 di Armstrong (quella della λc).
Attraverso la λc si può trovare la costante di Planck h.

Per θ = 0 le due lunghezze d'onda sono uguali —> non si hanno effetti. λi = λe
Per θ = π si ha effetto massimo —> si ha configurazione di band scatteranno. Il fotone arriva e inverte la sua direzione di 180° (ritorna indietro). λe = λi + 2 λc

La diffusione Compton costituisce una prova completa del fatto che il fotone si comporti come una particella (si comporta come una palla da biliardo).

Conclusione: DUALISMO ONDA-PARTICELLA
Corpo nero, effetto fotoelettrico ed effetto Compton permettono di assumere che la descrizione dell' elettromagnetismo è fondato su un formalismo di tipo particellare-corpuscolare.
Esiste un dualismo onda-particella.
La radiazione elettromagnetica si comporta sia come onda sia come flusso di particelle a seconda del fenomeno. Quindi non ha senso chiedersi se il campo elettromagnetico è un'onda o una particella, ma ha senso chiedersi come si sta comportando a seconda di come si analizza il fenomeno.

In conclusione nei tre esperimenti non si ha a che fare con le particelle di cui si parla nella teoria della relatività. Infatti quando la particella è massiva allora si ha il limite costituito dalla velocità della luce.
I fotoni sono particelle massless, quindi viaggiano sempre con velocità c.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 35 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 37 di 210

Nel 1911 due sperimentatori tedeschi fecero questo esperimento. Presero come proiettili delle particelle α (nucleo dell' atomo di elio, costituito da due neutroni e due protoni) e come bersaglio una sottile lamina l'oro. Usando proiettili pesanti (come le particelle α) non si risente dell'influenza degli elettroni, perché questi sono molto più leggeri dei nuclei.
Si voleva misurare il grado di deflessione operato dal reticolo atomico sui proiettili.

Schema:
Radiazione viene emessa da una sorgente radioattiva. La radiazione viene resa monoenergetica (e di conseguenza monocromatica) attraverso un collimatore, colpisce il bersaglio. Infine raggiunge uno schermo fluorescente che ne registra la deviazione.

Il risultato dice che il modello di T è inaffidabile.
Analizzando la distribuzione angolare dei proiettili sullo schermo fluorescente si osserva che alcuni proiettili venivano deviati in modo molto pronunciato.
Questo significa che la carica puntiforme degli elettroni non era immersa in un continuo uniformemente distribuito. Infatti la sezione d'urto differenziale che riproduceva in modo estremamente rigoroso i dati dell'esperimento di R era quella di una carica puntiforme (e non uniformemente distribuita).
Solo una carica puntiforme avente una massa comparabile con i proiettili pensanti avrebbe potuto deviare i proiettili nel modo in cui si osservava sperimentalmente.

Il modello di R detto anche modello planetario prevedeva che tutta la carica positiva fosse concentrata al centro (nel nucleo) e gli elettroni puntiformi orbitano intorno.
Questo modello è per la maggior parte vuoto. La dimensione del nucleo è 5 ordini di grandezza minore rispetto a quella dell'orbita. Quindi la differenza volumetrica è di 15 ordini di grandezza, perciò la maggior parte dello spazio è vuoto.

Problemi:
- Questo sistema è fatto da cariche puntiformi, quindi ci si ritrova il problema che T aveva cercato di superare —> un sistema costituito da cariche puntiformi non ha equilibrio, è per sua natura instabile.
- Inoltre un modello di questo tipo non presente delle oscillazioni, ma gli elettroni si muovono lungo orbite. In un sistema planetario si può variare l'asse maggiore delle orbite ellittiche da 0 a infinito con continuità, di conseguenza anche l'energia varia in modo continuo. Quindi non si possono ottenere dei sistemi discreti.
- Quando si ha una particelle accelerata (come una particelle che orbita con traiettoria circolare) allora questa è soggetta ad accelerazione centripeta. Una particella accelerata può emettere radiazione elettromagnetica. Ma questo significa che durante il suo modo perde continuamente energia. Quindi alla fine l'elettrone può collassare sul nucleo.

Si vuole trovare il <u>potenziale elettrostatico a cui sono soggetti gli elettroni da parte del nucleo.</u>
Per potenziale si intende l'energia potenziale.
Gli elettroni sono attratti dal nucleo e si respingono tra loro per via dell'interazione coulombiana.
Si suppone di avere un atomo costituito da Z elettroni. Si ignora l'interazione tra elettroni.
(La materia è globalmente neutra —> l'atomo dev'essere neutro —> se ci sono Z elettroni ci devono essere Z protoni).

In questo caso l'energia potenziale è inversamente proporzionale alla distanza degli elettroni dal nucleo:

$$V(r) = -\frac{Z e^2}{4\pi \varepsilon_0 r}$$

Il potenziale è centrale, ovvero dipende da r solo attraverso il suo modulo. Quando il potenziale è centrale —> la forza è sempre diretta come il vettore r (punta sempre verso il centro delle coordinate).
Quindi la forza coulombiana è data da:

Potenziale centrale: $V(\bar{r}) = V(r)$

→ Forza centrale: $\bar{F}(\bar{r}) = -F(r)\,\hat{u}_r$

$$F(r) = -\frac{V(r)}{r} = \frac{Z e^2}{4\pi \varepsilon_0 r^2}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 37 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 39 di 210

Limiti:
- per le orbite circolari o ellittiche si possono scegliere le dimensioni delle orbite. Quindi l'unico parametro che determina l'estensione dell'orbita circolare è r, il quale può variare da 0 a infinito. Di conseguenza anche l'energia può variare a 0 a - infinito. Quindi se si effettua una misura per ottenere l'energia dell' elettrone nel modello di Rutherford si ottiene uno spettro continuo, questo contraddisce l'analisi sperimentale spettroscopica.
- In una visione classica una carica che orbita intorno al nucleo (elettrone) è accelerato, quindi dissipa una certa quantità di energia —> con il passare del tempo il raggio dell'orbita diminuisce finché l'elettrone non collassa sul nucleo. Alla fine per r=0 si ha energia infinita e negativa (perché nel caso delle orbite chiuse).

Di conseguenza si vuole introdurre un'approssimazione di quantizzazione analoga a quella di Planck. In questo caso la si deve applicare al momento angolare dell'elettrone.

ATOMO DI BOHR
Bohr ipotizzò la quantizzazione del momento angolare, si riscrive il momento angolare come multiplo intero di una quantità, detta h tagliato:

$$L = n\hbar \qquad \text{con } \hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

Bohr impone che n non può essere nulla. Perché se n = 0 —> L = 0 —> si ha un'energia pari a -inf. Quindi imponendo la quantizzazione del momento angolare L si riescono a discretizzare i valori di r (quindi si discretizzazione l'orbita elettronica) e l'energia totale.

<u>Quantizzazione dell'energia:</u>

$$\varepsilon_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 L^2} = -\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0 (n\hbar)^2}$$

L'energia totale è un insieme discreto di livelli energetici εn, che possono essere riscritti mettendo in evidenza una costante fondamentale del sistema:

$$\varepsilon_n = -\varepsilon^0 \frac{Z^2}{n^2} \propto \frac{Z^2}{n^2}$$

$$\downarrow$$

$$\varepsilon^0 = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \simeq 13{,}6 \text{ eV}$$

Per n=1 si ha uno stato stabile di minima energia, detto stato fondamentale.
Come per la radiazione elettromagnetica anche qui l'elettrone è obbligato ad assumere tutti e soli i valori discreti dello spettro —> quando interagisce con il campo elettromagnetico lo fa in modo discreto.
Tutte le volte che avviene uno scambio di energia si ha una transizione da uno stato energetico n ad uno stato energetico m. Tutti gli scambi di energia sono discreti. L'elettrone può assorbire o emettere energia. Nel caso di assorbimento si utilizza il segno -. Nel caso si emissione si utilizza il segno +.
Si può scrivere la generica differenza di energia tra i due stati n e m:

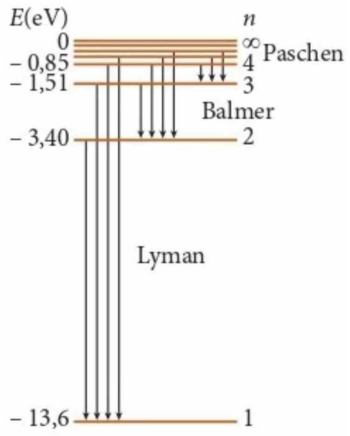
$$\Delta\varepsilon_{nm} = \pm(\varepsilon_n - \varepsilon_m) = \pm\, \varepsilon^0 Z^2 \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right]$$

L'assorbimento o emissione di luce sono dovuti esclusivamente alle transizioni elettroniche da no stato all'altro. Quando l'elettrone ruota all'interno dell'orbita (che si trova attraverso la quantizzazione di Bohr) non c'è alcuna emissione di radiazione.
Questo è in contrasto con la teoria classica. Sia con Thomson sia con Rutherford l'elettrone aveva un moto periodico, caratterizzato da una frequenza.
Il moto periodico nel modello di Bohr non produce alcuna emissione o assorbimento. È proprio il salto da uno stato all'altro che provoca uno scambio energetico tra elettrone e campo elettromagnetico.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 39 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 41 di 210

Rappresentazione schematica delle principali serie spettrali per l'atomo di idrogeno:



Ad n=1 corrisponde l'energia di -13,6 eV.
Quella immediatamente successiva è 1/4 l'energia iniziale e così via.

La serie spettrale è determinata dal valore di m.
Nel caso dell'emissione m è il punto di arrivo. In base al valore di m si hanno varie tipologie di serie:
- m=1 —> serie di Lyman (regione dell'ultravioletto)
- m=2 —> serie di Balmer (visibile), è la prima studiata perché misurabile con gli strumenti ottici tradizionali.
- m=3 —> serie di Pashen (infrarosso)
- m=4 —> serie di Brackett (infrarosso).

Limiti:
- Per un atomo generico (diverso da quello di H) si devono introdurre dei fattori correttivi (a e b) all'equazione ottenuta prima. Questo era già stato visto nella legge sperimentale di R-L. L'atomo di H ha solo un elettrone —> non si deve tener conto delle interazioni elettrone-elettrone. Ma in generale non è così.
- In presenza di campi esterni da ognuna delle linee spettrali ne nascono delle altre. Ogni linea ne nascono delle altre (doppietto, tripletta, quadrupletto, quintupletto ...) a seconda della problematica e dell' atomo. Questo fenomeno è detto degenerazione energetica e non è spiegata attraverso il modello di Bohr.

Queste limitazioni sono provocate dalle due ipotesi che sono state fatte durante la teoria:
- Le orbite sono circolari.
- L'orientamento delle orbite è stato trascurato. È stato dato per scontato che il piano dell'orbita coincidesse con il piano xy e quindi il momento angolare avesse direzione z. In assenza di altri campi questa è una buona approssimazione. Quando si inserisce un altro campo in aggiunta a quello Coulombiano si ha un orientamento preferenziale rispetto a com'è orientata l'orbita.

TEORIA DI SOMMERFELD
Nel 1919 Sommerfeld propose uno schema di quantizzazione più generale. Questo schema si poteva applicare a tutti i moti periodici corrispondenti ad orbite chiuse.
Si voleva dare una formula generale che riproducesse nei casi particolari la quantizzazione di Planck e di Bohr.

Secondo la meccanica classica hamiltoniana:
Un sistema fisico generale può essere descritto dalle coordinate generalizzate qi e dai corrispondenti momenti coniugati pi. Ogni stato del sistema è descritto da un punto nello spazio delle fasi Hamiltoniano. Lo spazio delle fasi è dato da tutte le possibili qi e pi.

Le orbite possono essere chiuse o aperte. Tutti gli stati ad energia negativa sono rappresentati da orbite chiuse.
Una volta che si riesce a definire il sistema con le coordinate generalizzate e i momenti coniugati —> si è in grado di limitare un insieme di orbite chiuse imponendo che le uniche orbite accettabili sono quelle che soddisfano la regala di quantizzazione di Wilson-Sommerfeld:

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

Quindi per ogni grado di libertà qi si ha un vincolo di quantizzazione rappresentato dal corrispondente numero intero ni.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 41 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 43 di 210

Caso dell' oscillatore armonico (dimostrazione analogia tra hp di Planck e Sommerfeld):
Si vuole verificare che lo schema di quantizzazione generalizzato di Sommerfeld riproduce in modo rigoroso l'ipotesi di quantizzazione di Planck.
L'energia totale (hamiltoniana) dell' oscillatore armonico è data dalla somma di cinetica e potenziale. In particolare nel caso dell' oscillatore armonico si può parametrizzare la somma in termini di un'ampiezza massima di oscillazione X:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + V(x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2} m\omega^2 X^2$$

Il momento coniugato p(x) per sistemi semplici corrisponde all'impulso della particella:

$$p(x) = \pm\sqrt{2m\,(\varepsilon - V(x))} = \pm\, m\omega X \sqrt{1 - \frac{x^2}{X^2}}$$

Il +- deriva dal fatto che la particella oscilla intorno alla sua posizione di equilibrio (verso dx o verso sx).
Quindi fissata l'energia totale e potenziale si ha che la velocità (e di conseguenza l'impulso) può avere lo stesso valore ma con segno opposto.
L'argomento della radice dev'essere positivo —> si vincola la variazione della x —> -X < x < X.

Inserendo l'equazione per p(x) nell'integrale di quantizzazione si ottiene la quantizzazione dell'ampiezza massima di oscillazione X, di conseguenza si ottiene anche la quantizzazione dell'energia.

$$\oint p(x)\,dx = 4\int_0^X |p(x)|\,dx = nh$$

con vari passaggi si ottiene che : $4\int_0^X |p(x)|\,dx = \pi m\omega X^2$

Quindi: $\pi m \omega X^2 = nh = n(2\pi\hbar)$

$\Rightarrow X_n = \sqrt{\frac{2n\hbar}{m\omega}} \propto \sqrt{n}$ —> QUANTIZZAZIONE AMPIEZZA OSCILLAZIONE

Sapendo che $\varepsilon = \frac{1}{2} m\omega X^2$ si ottiene la QUANTIZZAZIONE ENERGIA :

$\varepsilon_n = n\Delta_\varepsilon$ con $\Delta_\varepsilon = \hbar\omega = h\nu$

Si ottiene quindi l'ipotesi di Planck. Si riesce quindi ad estendere la validità dell'ipotesi di Planck a tutti i sistemi di forma armonica.
Per n —> 0 si ha che X —> 0 e anche ε—> 0. Questo risultato dev'essere corretto perché in meccanica quantistica non è possibile avere una molla a riposo.

In conclusione la trattazione di Sommerfeld riproduce in modo rigoroso sia il modello di Bohr sia l'ipotesi di Planck.

Caso particella in una scatola (per ottenere relazione tra quantità di moto e lunghezza d'onda —> dualismo particella-onda):
Si vuole passare da una rappresentazione meccanica ad una ondulatoria.
Si considera il modello unidimensionale più semplice, ovvero quello di una particella in una scatola.
La particella nella scatola non è soggetta ad alcun potenziale quindi si muove di moto rettilineo uniforme. La velocità v è costante, quindi anche l'impulso è costante lungo tutta la traiettoria.

Si considera una scatola di lato a con pareti di potenziale infinite in x=0 e in x=a. La particella che si muove nella scatola quando arriva sulla parete inverte istantaneamente il verso della velocità, mantenendo costante il modulo. Di conseguenza varia istantaneamente anche l'impulso.
A livello meccanico classico affinché avvenga ciò è sufficiente che le pareti abbiano potenziale maggiore dell'energia cinetica della particella.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 43 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 45 di 210

Combinando il risultato ottenuto dall'analisi della particella nella scatola con la definizione di lunghezza d'onda di De Broglie si ottiene la quantizzazione della lunghezza dell'orbita:

$$\left.\begin{array}{l} p = \frac{nh}{2a} \\ \lambda = \frac{h}{p} \end{array}\right\} \quad n\lambda = 2a \quad : \text{LUNGHEZZA TOTALE ORBITA}$$

L'orbita può contenere solo un numero intero di lunghezze d'onda. È una condizione di interferenza costruttiva —> l'orbita meccanica può essere accettata come orbita possibile solo che contiene un numero intero di lunghezze d'onda.

Combinando la quantizzazione del momento angolare ottenuta nel modello di Bohr con l'equazione di De Broglie si ottiene un'equazione che permette di calcolare la lunghezza totale dell'orbita:

$$\left.\begin{array}{l} L = pr = n\hbar = n\frac{h}{2\pi} \\ \lambda = \frac{h}{p} \end{array}\right\} \quad n\lambda = 2\pi r \quad : \text{LUNGHEZZA TOTALE DELL'ORBITA}$$

L'orbita circolare del modello di Bohr può contenere solo un numero intero di lunghezze d'onda.

Quindi è evidente che il risultato ottenuto in precedenza ha validità generale, è applicabile ad ogni sistema fisico.
Via via si sta allontanando il concetto di traiettoria meccanica, per il quale ogni punto della traiettoria si può associare una coordinata ed una velocità/impulso. Si vuole ottenere una visione ondulatoria, grazie alla quale si può associare ad uno stato di moto della particella una corrispondente lunghezza d'onda.

ONDE DI DE BROGLIE
De Broglie fornisce una formulazione ancora più generale di quanto era stato detto da Sommerfeld.
De Broglie vuole applicare la relazione vista per i fotoni a tutte le particelle materiali.
Se le particelle hanno una loro natura intrinsecamente ondulatoria, allora si devono progettare degli esperimenti ondulatori. L'esperimento suggerito da De Broglie è di diffrazione di un fascio elettronico ad opera di sottili strati atomici.
L'esperimento classico è conosciuto come esperimento di Young. Si ha un flusso di radiazione elettromagnetica che impatta contro una parete sulla quale sono presenti due piccole fenditure. Le due piccole fenditure si comportano come sorgenti di un flusso di radiazione sferico. Danno luogo all'immagine di interferenza che si può osservare su uno schermo.

Se gli elettroni si comportano come punti materiali senza natura ondulatoria allora non dovrebbero formare la figura di interferenza. L'immagine di interferenza è dettata solo dal fatto che le ampiezze interferiscono —> si ha un picco di interferenza costruttiva quando le distanze percorse dalla luce partendo da una o dall'altra fenditura differiscono tra loro per un numero intero di lunghezze d'onda.

Questo esperimento fu eseguito da Davisson e Germer in modo accurato. In questo modo si verificò che l'ipotesi di De Broglie era esatta.

Alcuni anni più tardi Thomson (il figlio) affinò gli esperimenti mostrando la natura ondulatoria dell'elettrone.

La prova del comportamento ondulatorio degli elettroni si ottiene verificando la diffrazione degli elettroni attraverso sottili strati cristallini e determinando di conseguenza la lunghezza d'onda elettronica.

Riassumendo:
L'interazione radiazione-materia era stata studiata attraverso lo studio del corpo nero, dell'effetto fotoelettrico e dell'effetto Compton. Questi effetti mostrarono in modo inequivocabile la natura corpuscolare della luce (dualismo onda-particella) —> introduzione del concetto di fotone. La radiazione può anche essere vista come un flusso di particelle elementari chiamate fotoni, la cui energia è proporzionale alla frequenza.
Il modello di quantizzazione di Sommerfeld permise di introdurre un analogo dualismo in direzione opposta tra proprietà meccaniche dei punti materiali (il prototipo dello studio fu l'elettrone) e proprietà ondulatorie. Quindi lo studio dell' atomo e gli esperimenti di interferenza elettronica hanno mostrato l'esistenza del dualismo particella-onda —> ad ogni punto materiale è associata un'onda di materia detta onda di De Broglie.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 45 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 47 di 210

L'equazione (2) può essere riscritta in funzione di un nuovo operatore, definito come operatore di D'Alambert L:

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

$\Rightarrow$ la (2) diventa: $\hat{\mathcal{L}} f(x,t) = \emptyset f(x,t)$

In questo modo il problema originale diventa un problema agli autovalori/autovettori.
Le soluzioni f(x,t) dell'equazione delle onde non sono altro che autovettori o autofunzioni dell'operatore differenziale L corrispondenti all'autovalore nullo.

Le soluzioni che sono autofunzioni di L non sono necessariamente autofunzioni degli operatori individuali k e ω. Solo le onde elettromagnetiche piane sono anche autofunzioni di k e ω.
Si vuole verificare che sia così. Le onde piane sono definite come:

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

$\Rightarrow$ in $\hat{k}$: $\hat{k} f_k^{\pm}(x,t) = -i \frac{\partial}{\partial x} f_k^{\pm}(x,t) = k f_k^{\pm}(x,t)$

$\Rightarrow$ in $\hat{\omega}$: $\hat{\omega} f_k^{\pm}(x,t) = i \frac{\partial}{\partial t} f_k^{\pm}(x,t) = \pm \omega f_k^{\pm}(x,t)$

Si ottengono quindi i problemi agli autovalori in k e in ω.
Applicando l'operatore alla funzione si ottiene il numero moltiplicato per la funzione, quindi significa che la funzione è un'auto funzione dell'operatore considerato.
Quando l'onda è descritta dalla funzione di onda piana —> il k è definito perché è unico —> è definito anche ω (no il suo segno).

Le quantità fisiche sono quantità reali, ma dal punto di vista dei calcoli si può usare una base di funzioni a valori complessi —> ma quando si fa una combinazione lineare si deve fare in modo di eliminare le parti immaginarie (si somma il complesso coniugato).
Una volta che si associa un operatore —> i valori fisici misurabili sono gli autovalori dell'operatore.

In conclusione, per riscrivere il problema si devono introdurre degli operatori associati alle quantità fisiche di interesse (k e ω). Poi si ottiene una relazione di dispersione in forma operatoriale (2), da questa si può ottenere l'equazione d'onda.
Inoltre si è visto che tra tutte le possibili soluzioni dell'equazione d'onda si ha una classe particolare che corrisponde ad autofunzioni simultanee degli operatori k e ω. Queste equazioni piane sono le uniche che hanno ben precisi valori di k e ω. La periodicità spaziale è data da un solo valore di k, mentre quella temporale da un solo valore di ω.
In generale questo non è vero. Date due soluzioni dell'equazione d'onda una loro combinazione lineare è ancora soluzione.
Quando si ha un problema agli autovalori e autovettori —> se si hanno due autovettori che appartengono allo stesso autovalore allora una combinazione lineare dei due è ancora soluzione. Nel caso in cui si hanno autofunzioni che corrispondono ad autovalori diversi —> non si può fare la somma delle due e dire che è ancora soluzione.
Quindi in generale è il pacchetto elettromagnetico non corrisponde ad un ben preciso valore di k e di ω.
Come accade sempre quando si ha a che fare con la trasformata di Fourier tanto più si concentra il fenomeno nello spazio, tanto più si deve allargare spettralmente la rappresentazione. In questo caso se si vuole localizzare nello spazio un pacchetto d'onda occorre allargare lo spettro. Questo è detto principio di indeterminazione posizione/tempo-vettore d'onda/frequenza. Un allargamento nello spazio genera un restringimento del vettore d'onda, si ha la stessa relazione tra tempo e frequenza.
Il principio è un precursore del principio di indeterminatezza.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 47 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 49 di 210

Derivazione dell'equazione d'onda di Schrodinger ψ(x,t):
Si deve ripetere quanto fatto per i fotoni per le particelle —> si passa dalla trattazione ondulatoria a quella corpuscolare.

Si parte dal dualismo particella-onda. Si utilizza la teoria di De Broglie e la si riscrive in forma operatoriale (com'è stato fatto prima per i fotoni):

DUALISMO: $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$; $\varepsilon = h\nu = \hbar\omega$

=> introducendo operatori $\hat{k}$ e $\hat{\omega}$:

$\hat{p} = \hbar\hat{k} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$; $\hat{\varepsilon} = \hbar\hat{\omega} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$

I nuovi operatori meccanici sono i vecchi operatori ondulatori moltiplicati per h tagliato. In effetti h tagliato è la grandezza che fa passare dal caso ondulatorio al meccanico e viceversa.

Per scrivere la nuova equazione d'onda si deve avere la relazione di dispersione impulso p- energia ε.

<u>Caso particella libera:</u>
Si considera una particella massiva libera (potenziale nullo) con una velocità molto minore di quella della luce (v<<c, ci si trova nel limite non relativistico).
Si conosce la relazione di dispersione non relativistica in assenza di potenziale. Questa non è una relazione di proporzionalità diretta tra energia e quantità di moto/impulso. Si ha un andamento quadratico:

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

Sostituendo in questa equazione i valori operatoriale definiti prima si ottiene la relazione di dispersione in forma operatoriale. (Si moltiplica per la funzione d'onda incognita sia a dx sia a sx).
Quindi l'equazione d'onda che si sta cercando la si ottiene applicando la relazione di dispersione operatoriale ad una nuova funzione d'onda. Questa funzione non descrive l'onda elettromagnetica, ma è una funzione d'onda di materia ψ(x,t).

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

Si ha l'unità immaginaria solo a primo membro —> si parte da valori reali e si entra nel campo complesso. Si lega la parte reale della soluzione a quella immaginaria e viceversa.

La funzione ψ(x,t) è a valori complessi.

La relazione tra ε e p in questo caso è quadratica, quindi si ha una derivata prima e una derivata seconda. Il fatto che ci sia una derivata prima semplifica, perché è possibile integrare data la condizione iniziale.

La funzione d'onda si ottiene sostituendo nella relazione di dispersione (per particella massiva in assenza di potenziale e in limite non relativistico) gli operatori impulso ed energia.

<u>Caso di particella sottoposta a potenziale:</u>
A livello classico si ha che in presenza di un potenziale V(x) l'energia diventa somma della cinetica e della potenziale. Si scrive sempre la relazione di dispersione in termini operatoriali.

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + V(x) \longrightarrow \hat{\varepsilon} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x)$$

Si definisce un operatore associato al potenziale V(x). Si assume che il potenziale abbia un'azione locale, ovvero questo operatore applicato alla funzione d'onda è dato dal potenziale classico moltiplicato per la funzione d'onda:

OPERATORE LOCALE / MOLTIPLICATIVO $\hat{V}$: $\hat{V}\psi(x,t) = V(x)\psi(x,t)$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 49 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 51 di 210

Caso particella libera in tre dimensioni:
Particella libera : V(r)=0.
Si ottiene una forma semplificata dell'equazione di S. Si può verificare che la soluzione più generale è data da:

$$\psi(\bar{r},t) = \int c(\bar{p})\, e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{p}\cdot\bar{r} - \varepsilon t)}\, d^3p \quad ; \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

La soluzione più generale è data dalla combinazione lineare di varie soluzioni particolari.
Si osserva che questa soluzione dell'equazione d'onda è espressa attraverso delle funzioni/grandezze meccaniche (impulso ed energia).
I due operatori meccanici ε e p non possono assumere valori arbitrari, ma sono legate tra loro attraverso la massa.
Questo vale solo se è rispettata la relazione di dispersione (quella da cui si è partiti).

Se si prende una sola onda meccanica —> si fissa p —> è fissata ε—> si ha una soluzione monoenergetica. È un'autofunzione sia dell'operatore p sia dell'operatore ε.
Quindi come nel caso delle onde elettromagnetiche si ha che le soluzioni dell'equazione di S che sono anche autofunzioni di p e di ε corrispondono alle onde piane tridimensionali.

Si è collegato la soluzione dell'equazione con le grandezze meccaniche, ora si vogliono collegare queste a delle funzioni di natura ondulatoria.
Per fare ciò si sfrutta la relazione tra pittura meccanica e ondulatoria —> si utilizza il dualismo particella-onda di De Broglie. Sfruttando le equazioni ottenute si possono riscrivere gli stati di onda piana come:

$$\bar{k} = \frac{\bar{p}}{\hbar} \quad ; \quad \omega = \frac{\varepsilon}{\hbar} \quad \text{(Dualismo)}$$

Stati d'onda piana:

$$\psi_{\bar{p}}(\bar{r},t) \propto e^{\frac{i}{\hbar}(\bar{p}\bar{r} - \varepsilon t)} \longrightarrow \psi_{\bar{k}}(\bar{r},t) \propto e^{i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)} \quad \text{con } \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

Questi hanno la stessa forma delle onde elettromagnetiche piane, ma in questo caso la relazione tra k e ω non è lineare, ma è quadratica.
Questo ha come conseguenza che se i pacchetti di elettroni sono liberi, allora si disperdono.

Indeterminazione posizione/tempo-impulso/energia:
Analogamente ai pacchetti d'onda elettromagnetici si ha che le uniche soluzioni dell'equazione di S che corrispondono ad un preciso valore dell' impulso p e dell'energia ε sono le onde piane. Queste sono le autofunzioni dei corrispondenti operatori meccanici p e ε.
Nel caso più generale si un pacchetto d'onda non possono essere definiti sia impulso sia energia della particella.
Questo perché quando si ha a che fare con una trasformata di Fourier si vede che una localizzazione spazio-temporale dell'onda corrisponde sempre ad un suo allargamento spettrale —> si ha indeterminazione posizione/tempo-impulso/energia.

Soluzioni monoenergetiche dell'equazione di Schrodinger:
Si vuole calcolare lo spettro energetico di un sistema caratterizzato da un solo valore di frequenza.
Una soluzione è monoenergetica se contiene nel suo sviluppo spettrale una sola energia, e quindi una sola frequenza. Per ottenere una soluzione monoenergetica generica si deve fare il prodotto tra una funzione dello spazio e una funzione del tempo:

$$\psi(\bar{r},t) = \underbrace{\psi_\alpha(\bar{r})}_{\text{Funzione dello spazio } \bar{r}} \; \underbrace{e^{-\frac{i\varepsilon_\alpha t}{\hbar}}}_{\text{Fattore di fase di una rotazione temporale}}$$

Per costruzione questa è autofunzione dell'operatore energia ε.

α è una notazione compatta di tutti i numeri quantici che caratterizzano lo spettro del sistema.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 51 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 53 di 210

A livello spettrale si ha a che fare con un k reale, che può variare con continuità da - a + infinito. Quindi anche l'energia varia con continuità dal valore minimo V0 ad infinito.
Quindi la particella libera dal punto di vista energetico non costituisce una deviazione significativa rispetto a quello che si aveva in meccanica classica. A livello energetico non si ha alcuna differenza tra fisica classica e fisica quantistica.

Dal punto di vista della funzione d'onda e della densità di probabilità cambia molto perché si ha un grado di libertà aggiuntivo —> si ha la possibilità di combinare linearmente stati di base in modo da formare sovrapposizioni con coefficienti arbitrari. In meccanica quantistica vale il principio di sovrapposizione—> si può pensare a stati che sono sovrapposizione quantistica di stati elementari.
In meccanica classica si è abituati a pensare ad un legame univoco tra k e p (tra grandezza ondulatoria e meccanica). In meccanica classica una particella libera può viaggiare verso dx con potenziale positivo, oppure verso sx con potenziale negativo. In questo caso la probabilità di trovare una particella libera in un punto dello spazio è uniforme —> non esistono punti privilegiati in cui si può trovare la particella libera.
In meccanica quantistica si ha uno stato (con energia ben definita) che dal punto di vista spaziale può contenere due diverse componenti in k (esponenziali con + e -). Se una delle due componenti è nulla allora si ha la propagazione in una sola direzione.
In questo caso la probabilità di trovare la particella nello spazio non è uniforme —> nello spazio si hanno punti di interferenza costruttiva (la probabilità è massima) e punti di interferenza distruttiva (la probabilità di trovare la particella è nulla).

<u>Oscillatore armonico:</u>
Si vuole calcolare lo spettro dell' oscillatore armonico.
L'operatore H è l'equivalente quantistico della funzione hamiltoniana classica, quindi è componente cinetico + componente potenziale. H è un operatore hermitiano—> lo spettro di autovalori che si ottiene è a valori reali.
Si deve risolvere il problema agli autovalori e autofunzioni corrispondente all'hamiltoniana —> la H applicata alla funzione d'onda ψ deve dare l'energia incognita ε moltiplicata per ψ.

Utilizzando il formalismo di Dirac e introducendo gli operatori di creazione e distruzione è possibile calcolare in modo compatto lo spettro energetico (la forma degli autovalori) e la forma esplicita delle autofunzioni.

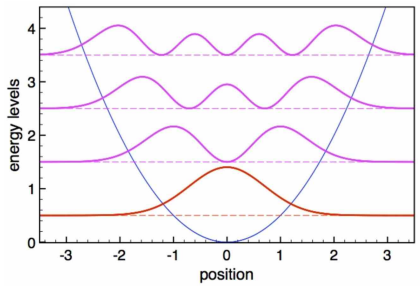
Lo spettro energetico si differenzia da quello di Planck/Sommerfeld per un 1/2:

$$\alpha = n \rightarrow \varepsilon_n = \left(n + \tfrac{1}{2}\right)\Delta_\varepsilon \quad \text{con} \quad \Delta_\varepsilon = \hbar\omega$$

Il fattore 1/2 è introdotto perché anche per n=0 (nello stato a più bassa energia, ovvero lo stato fondamentale) si ha un'energia residua, la quale è detta energia di punto zero.
Si riproduce comunque l'equispaziatura ipotizzata da Planck.

Le funzioni d'onda che corrispondono a questi livelli energetici sono scrivibili come prodotto tra una funzione Gaussiana e un polinomio di Hermite.
La quantità che caratterizza l'estensione spaziale dello stato è x0, che è la vibrazione minima dell'oscillatore armonico quantistico. Quindi anche se si priva l'oscillatore di tutta la sua energia (ad esempio portandolo a T nulla) questo ha comunque un'oscillazione minima x0.
La x0 è anche la deviazione standard della Gaussiana nella funzione ψ.

Graficamente, spettro energetico:



L'insieme dei livelli è rappresentato cn linee orizzontali. Lo stato fondamentale è rappresentato in rosso e quelli eccitati in viola. La curva di potenziale è in blu e rappresenta il confinamento elettronico. Lo stato fondamentale è quello spazialmente più contenuto. Aumentando il numero quantico si ha un aumento del numero dei nodi.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 53 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 55 di 210

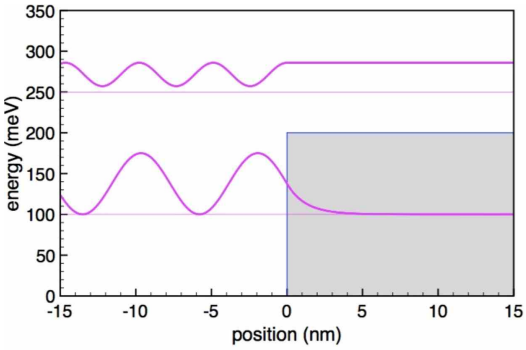
- La derivata prima della funzione d'onda dev'essere continua nei punti di discontinuità del potenziale. Quindi si deve imporre che la funzione d'onda sia normalizzata.

Se si hanno n intervalli —> si hanno n-1 interfacce. Per ogni interfaccia si hanno due equazioni (quella della continuità della funzione e quella della continuità della derivata prima) —> in totale si hanno 2(n-1) equazioni.
Il numero delle incognite sono 2n. Quindi il problema non è completamente determinato.

ESEMPI con potenziale costante a tratti:
1. Gradino di potenziale di altezza V0
2. Barriera di potenziale di altezza V0 e larghezza a
3. Buca di potenziale di profondità V0 e larghezza a

Si applicano questi potenziali al caso di nanostrutture di semiconduttori (in questo caso l'arseniuro di gallio) e si analizza il comportamento dell'elettrone. L'elettrone percepisce il potenziale efficace del materiale. Inoltre un altro parametro di input è la massa dell'elettrone. L'elettrone in un materiale può essere considerato libero, ma si deve rimpiazzare la sua massa con una massa efficace opportuna.

Caso 1:
Si ha un gradino di potenziale di altezza unitaria posizionato al centro delle coordinate (in grigio).
Si ha un intervallo orizzontale di scala nanometrica. In verticale si ha una scala energetica microscopica.

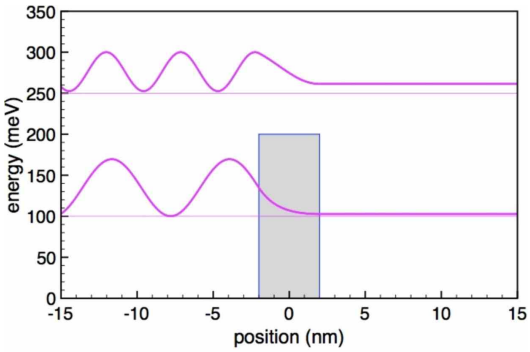


Si considera il caso di un elettrone che arriva da sx con due diverse energie —> la prima di 100 meV e la seconda di 250 meV. Il gradino è alto 200meV.

Se si ha energia pari a 100 meV:
Dal punto di vista classico si ha che quando l'elettrone arriva con una $\varepsilon < V0$ non riesce ad entrare nella parete.
In questo caso si osserva che l'elettrone viene completamente riflesso ma ha un certo grado di penetrazione nel gradino. Si ha una coda esponenziale con argomento reale governata dal parametro ξ.
Inoltre si osserva un'interferenza nella zona di coordinate negative. Questo perché il pacchetto d'onda che arriva si scontra con quella riflessa —> si hanno dei punti di interferenza costruttiva (i massimi) e punti di interferenza distruttivi (i minimi).

Se si ha energia pari a 250 meV:
Dal punto di vista classico l'elettrone non percepirebbe alcun effetto, passerebbe sul gradino in modo indisturbato.
In questo caso si osserva che si ha comunque una parte di materia riflessa. Solitamente è una percentuale di circa il 15%.
Si forma in modo meno evidente una sorta di interferenza a sx.
Quindi in questo caso l'elettrone riesce a penetrare nella materia e in piccola parte viene riflesso.

Caso 2:
Si hanno due regioni esterne in cui il potenziale è nullo. Nella zona interna il potenziale è positivo e costante V0.
Si fa riferimento sempre all'elettrone che arriva da sx con le due energie analizzate al caso prima.



L'elettrone impatta sulla barriera, la maggior parte viene riflessa —> si ha interferenza a sx della barriera.
Si ha una parte residua (circa il 15%) che passa a dx.
Si ha proprio un passaggio della barriera (tunneling).

Anche in questo caso l'elettrone con energia maggiore risente della barriera di potenziale. Si una significativa riflessione provocata dalla presenza della barriera.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 55 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 57 di 210

Si può estendere lo stesso procedimento ad una generica quantità fisica A.
(Postulato 1)
Ad ogni quantità fisica si associa un operatore di uno spazio vettoriale, il quale dev'essere normato e discreto (detto spazio di Hilbert).
In meccanica quantistica si associa ad ogni grandezza meccanica A un operatore A, che è funzione degli operatori della meccanica quantistica r e p:

CLASSICA: QUANTISTICA:

$$A(\bar{r},\bar{p}) \longrightarrow \hat{A} \equiv A(\hat{\bar{r}},\hat{\bar{p}})$$

In generale si prendono le equazioni classiche e si sostituiscono le grandezze classiche con quelle operatoriali.
A differenza della meccanica classica si ha che una quantità fisica ha un valore che in generale non può essere definito. Si possono solo fare delle previsioni sul risultato di una misura —> si fanno previsioni sul valor medio della grandezza in analisi.
(Assioma 2)
Gli unici valori che si possono ottenere per effetto della misura sono tutti e solo gli autovalori dell'operatore.
Se l'operatore ha uno spettro di autovalori continuo (ad esempio operatore posizione)—> non si hanno molte differenze rispetto alla teoria classica. Se invece l'operatore ha autovalori con spettro discreto (esempio energia) —> si hanno molte differenze.

Si deve quindi definire il problema agli autovalori.
Si chiede che l'operatore A applicato alla generica autofunzione ϕ sia uguale al prodotto tra il numero A e la stessa autofunzione.

$$\underbrace{\hat{A}}_{\text{operatore}}\, \phi_\alpha(\bar{r}) = \underbrace{A_\alpha}_{\text{Autovalore}}\, \underbrace{\phi_\alpha(\bar{r})}_{\text{Autofunzione}}$$

Se questa equazione è soddisfatta —> la ϕ è una autofunzione dell'operatore associata all'autovalore A.
Gli unici valori fisicamente misurabili relativi alla quantità A sono gli autovalori dell'operatore A.
Questi autovalori devono necessariamente essere dei numeri reali. Affinché i numeri siano reali si devono scegliere solo gli operatori hermitiani. Gli operatori hermitiani sono l'equivalente di quelli che sono i numeri reali all'interno dei numeri complessi. L'hermitiano permette di prendere il concetto di parte reale che si ha per i numeri e lo generalizza per gli operatori. Quando un operatore coincide con il suo hermitiano coniugato si dice che questo operatore è hermitiano.

Principali proprietà degli operatori hermitiani:
- Associando una base allo spazio vettoriale (in questo caso spazio di funzioni) si ha che la matrice associata all'operatore hermitiano è tale per cui se si scambiano i due indici della matrice (riga e colonna) si ottiene il complesso coniugato.
- L'insieme degli autovettori/autofunzioni ϕ formano un insieme ortonormale e completo. Sono ortogonali e si impone che siano normalizzate. Il fatto che siano ortonormali significa che se si effettua il prodotto scalare di un'autofunzione ϕα con generica funzione ϕα' si ottiene una δαα'. Se la l'insieme è discreto si ottiene la delta di Kroenecker. Se l'insieme è continui si ottiene la delta di Dirac.

$$\int \phi_\alpha^*(\bar{r})\, \phi_{\alpha'}(\bar{r})\, d^3r = \delta_{\alpha\alpha'} \quad : \text{ORTONORMALITÀ}$$

$$\sum_\alpha \phi_\alpha^*(\bar{r})\, \phi_\alpha(\bar{r}') = \delta(r-r') \quad : \text{COMPLETEZZA}$$

Un set ortonormale e completo può essere utilizzato come base. Quando si è certi che le autofunzioni ϕ costituiscono un set ortonormale completo —> si possono utilizzare come base di funzioni. Quindi la generica soluzione ψ(r,t) può essere scritta come una generica combinazione di questo set completo di autofunzioni ϕα.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 57 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 59 di 210

FORMULAZIONE ONDULATORIA DELLA MECCANICA QUANTISTICA
L'equazione d'onda che governa la meccanica quantistica è l'equazione di Schrodinger.
La funzione d'onda è una particolare rappresentazione di un vettore che vive in uno spazio ad infinite dimensioni. Una quantità fisica importante è il momento angolare. Questo se viene trattato nella formulazione ondulatoria non rivela tutte le sue proprietà. La trattazione astratta permette di introdurre due momenti angolari diversi, quello orbitale e quello di spin. Il momento angolare orbitale è come quello ottenuto nella trattazione ondulatoria.
Il momento angolare di spin è pensato come la rotazione della particella su sé stessa.

ESEMPI UNIDIMENSIONALI
Caso potenziale costante a tratti:
Di questo caso si può scrivere la soluzione generale per ogni intervallo. Per intervalli di grandezza finita si possono avere sia onde di tipo oscillatorio/periodico sia del tipo esponenziale crescente/ decrescente. La soluzione generale la si ottiene combinando opportunamente le varie soluzioni locali e imponendo la regolarità della funzione d'onda. La regolarità della funzione d'onda si ottiene imponendo la continuità della funzione d'onda e della sua derivata prima nei punti di discontinuità del potenziale. Per una generica struttura ad n intervalli si hanno n-1 interfacce. Per ogni interfaccia si hanno due condizioni, si ha quindi un sistema di 2(n-1) equazioni lineari. Il sistema quindi non è completamente definito.

La situazione del potenziale costante a tratti è importante perché è quella che si riproduce tecnologicamente quando si lavora con le nanostrutture di semiconduttori.

Casi gradini, barriera e buca di potenziale (già visti).

MISURA VALOR MEDIO DELLA POSIZIONE
Bohr propose di interpretare il modulo quadro della funzione d'onda come la densità di probabilità di trovare la particella in un particolare punto. Questo permette di concludere che la posizione della particella non è sempre definita. Si può comunque definire il suo valor medio.
Il valor medio può essere associato ad una certa deviazione standard → in generale non si ha la certezza che effettuando una misura della posizione il suo valore sia perfettamente definito (si ha una funzione distribuita nello spazio).
In alcuni casi particolari la funzione è un autostato dell'operatore posizione → il valore è definito.

Per calcolare il valor medio si effettua una media pesata della coordinata del vettore posizione r con la distribuzione di probabilità. Quindi il valor medio della posizione <r> si può scrivere come il rapporto tra due integrali. La densità di probabilità da cui si parte dev'essere normalizzata → a denominatore si ha l'integrale di normalizzazione della densità di probabilità.
Successivamente si può associare alla posizione un operatore vettoriale. Come fatto per il potenziale si assume che nella rappresentazione ondulatoria l'operatore r sia moltiplicativo → quindi si può dire che l'operatore r applicato alla funzione corrisponde a moltiplicare algebricamente il vettore posizione r alla funzione d'onda.
Questo permette di scrivere l'equazione per il valor medio in una forma compatta che può essere generalizzata per ogni altra quantità fisica.
Il valor medio della posizione è quindi sempre scritto come rapporto tra due integrali. Sia al nominatore sia al denominatore si ha una ψ*(r,t) moltiplicata per una ψ(r), che corrisponde al modulo quando della funzione d'onda. Al numeratore le due funzioni sono moltiplicate per l'operatore moltiplicatore r, posto tra le due funzioni.

$$\langle \vec{r} \rangle = \frac{\int \psi^*(\vec{r},t)\left[\hat{\vec{r}}\,\psi(\vec{r},t)\right] d^3r}{\int \psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)\, d^3r}$$

MISURA DI UNA GENERICA QUANTITÀ FISICA
La procedura generale è quella di associare ad ogni quantità fisica un corrispondente operatore lineare.

$$A(\vec{r},\vec{p}) \quad \rightarrow \quad \hat{A} \equiv A(\hat{\vec{r}},\hat{\vec{p}})$$

Si rimpiazzano le variabili classica r e p con i corrispondenti operatori.
Di conseguenza si conclude che in generale il valor medio di una qualsiasi quantità fisica non si può definire.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 59 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 61 di 210

Quindi si ottiene che il valore di aspettazione <A> dipende dalla probabilità P:

$$\langle A \rangle = \sum_\alpha A_\alpha P_\alpha \ , \qquad P_\alpha = \frac{|c_\alpha(t)|^2}{\sum_\alpha |c_\alpha(t)|^2} \propto |c_\alpha(t)|^2$$

La probabilità P di misurare il valore A_α è proporzionale al modulo quadro del coefficiente c_α.

Ogni volta che si vuole effettuare la misurazione si deve preparare il sistema nello stesso stato. In meccanica classica l'azione di misura su un sistema macroscopico non cambia il sistema stesso.
In meccanica quantistica il processo di misura crea un effetto irreversibile sul sistema stesso.

Misurazione dell'impulso:
Se si vuole misurare l'impulso con il metodo precedente si può scrivere la ϕ(r) come una combinazione lineare degli autostati degli impulsi. Le autofunzioni dell'impulso sono le onde piane. I coefficienti dello sviluppo in onde piane di una funzione sono la trasformata di Fourier della funzione. Quindi si può concludere che come per la densità di probabilità di trovare la particella è proporzionale al modulo quadro della funzione d'onda ψ(r) allo stesso modo si ha che la probabilità di misurare un certo valore di impulso $\bar{p} = \hbar \bar{k}$ è proporzionale al modulo quadro di $\tilde{\psi}\left(\vec{k}\right)$.

$$P(\vec{k}) \propto \left|\tilde{\psi}(\vec{k})\right|^2$$

come il modulo quadro della funzione d'onda $\psi(\vec{r})$ descrive la densità di probabilità di trovare la particella nel punto $\vec{r}$ così il modulo quadro della sua trasformata di Fourier $\tilde{\psi}(\vec{k})$ descrive la densità di probabilità di trovare la particella con impulso $\vec{p} = \hbar\vec{k}$

INDETERMINAZIONE POSIZIONE-IMPULSO
Dalla teoria di Fourier si conosce che la trasformata di una funzione lentamente variabile è rapidamente variabile e viceversa. Quindi in generale sia la posizione della particella sia il suo impulso (in termini del vettore d'onda k) non sono perfettamente definite. Inoltre se si cerca di misurare in modo definito una delle due grandezze, allora si perdono progressivamente le informazioni riguardo all'altra. Questa è una definizione qualitativa del principio di indeterminazione.

Questo risultato fornisce una relazione tra la deviazione standard della misura della posizione e la deviazione standard relativa al corrispondente momento coniugato.
Si utilizzano le coordinate cartesiane per descrivere il principio di indeterminazione in modo agevole.
Si prende in considerazione una generica coordinata cartesiana xi e il relativo impulso e si calcolano le deviazioni standard associate alle loro misure. Le deviazioni standard per definizione sono date dalla radice quadrata della media del quadrato meno il quadrato della media.
Se non si avessero fluttuazioni nelle misurazioni si ha che le deviazioni standard sono nulle.
Si può dimostrare che il prodotto tra le due deviazioni standard è sempre maggiore o uguale ad h tagliato mezzi:

$\Delta x_i \, \Delta p_i \geq \frac{\hbar}{2}$ → principio di indeterminazione di Heisenberg.

Se si fa tendere a zero una delle due deviazioni si ha che l'altra deviazione tende ad infinito. Quindi tutte le volte che si vuole una misura definita di una delle due grandezze si perdono informazioni riguardo alla misura dell'altra.

I due stati limite sono:

- Onda piana, p detto autostato dell'impulso → p è perfettamente definito. Questa onda contiene un solo valore di k e di conseguenza un solo p. Se si effettua il modulo quadro della funzione d'onda si ottiene 1 (perché modulo quadro di una funzione di fase). Quindi nel momento in cui si conosce p in modo preciso si ha che la probabilità di trovare la particella è piatta → la particella si può trovare ovunque nell'universo.

- Se la posizione è perfettamente definita → si è nel caso della delta di Dirac o autostato della posizione.

Due quantità fisiche "osservabili incompatibili" sono quelle quantità che non possono essere misurate simultaneamente con precisione. Questa incompatibilità è legata al fatto che i corrispondenti operatori

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 61 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 63 di 210

Essendo una base ortonormale se si fa un prodotto scalare tra il bra e il ket si ottiene una delta di Dirac:
$\langle \vec{r} | \vec{r}\,' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}\,')$.
È una delta di Dirac perché si applica a variabili discrete.

Il fatto che sia una base completa permette di dire che l'integrale del prodotto tra ket e bra fornisce una matriche identità:
$\int |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\, d^3r = \hat{\mathcal{I}}$.

Il coefficiente della combinazione lineare è la funzione d'onda ottenuta nella trattazione ondulatoria. Quindi la
ψ(r,t) può essere vista come la componente di un vettore continuo. Per questo nella formulazione astratta si utilizza la notazione |ψ(t)› al posto della ψ(r,t).

In modo analogo a quanto visto prima si può considerare un operatore hermitiano associato ad una quantità fisica
A. e si può riscrivere il problema agli autovalori utilizzando la nuova notazione vettoriale:
$\hat{A}|\phi_\alpha\rangle = A_\alpha|\phi_\alpha\rangle$.
L'insieme degli autovettori | ϕ_α › costituisce una base ortonormale completa, quindi si ha:
$\langle\phi_\alpha|\phi_{\alpha'}\rangle = \delta_{\alpha\alpha'}\ , \qquad \sum_\alpha |\phi_\alpha\rangle\langle\phi_\alpha| = \hat{\mathcal{I}}$
L'operatore identità non compie alcuna azione quando è applicato agli elementi dello spazio, è l'elemento nullo nello spazio.

<u>Processo di misura:</u>
Anche il valor medio può essere riscritto utilizzando la notazione di Dirac. Ma sviluppando il vettore di stato e scrivendo il valor medio in termini della probabilità si ottiene lo stesso risultato visto nella trattazione ondulatoria.

Ad ogni quantità fisica viene associato un operatore. Dato l'operatore gli unici valori ottenibili come risultato della misura sono tutti e soli gli autovalori.
Se l'operatore ha uno spettro discreto → si ottengono valori discreti.
La probabilità $P_\alpha(t)$ di ottenere l'autovalore A_α è data da un coefficiente c_α:
$P_\alpha(t) \propto |\langle\phi_\alpha|\psi(t)\rangle|^2$.
Il processo di misura opera sul sistema misurato un'azione stocastica irreversibile. Il sistema effettua una transizione istantanea dallo stato iniziale |ψ(t)› all'autostato |ϕ_α› corrispondente al risultato A_α della misura. Questo processo viene detto salto quantico o contrazione dello stato.
Lo stato del sistema dopo la misurazione ha la stessa distribuzione di probabilità che si ha per la misurazione dei valori.
Per misurare il sistema è necessario che ci sia un secondo sistema, ovvero lo strumento. Lo strumento in linea di principio può essere descritto dalla meccanica quantistica. Quindi anche lo stato dello strumento che interagisce con il sistema può non essere definito. Quindi si può pensare che serva un terzo sistema, ovvero un terzo strumento. Questo percorso può essere iterato all'infinito.
Affinché lo schema della meccanica quantistica fosse concettualmente chiuso era necessario ipotizzare che lo strumento di misura fosse classico. Quando si misura di una grandezza (ad esempio la posizione o la quantità di moto dell'elettrone) si vuole ottenere un numero unico reale. Lo strumento deve quindi avere uno stato perfettamente determinato, per questo lo strumento dev'essere classico.

MOMENTO ANGOLARE IN MECCANICA QUANTISTICA
lo studio del momento angolare giustifica l'introduzione della notazione di Dirac. Utilizzando la trattazione astratta per il momento angolare si ottengono due momenti angolari, uno orbitale e l'altro di spin della particella.

Si è parlato del momento angolare nel modello atomico di Bohr.
In meccanica classica si ha che il momento angolare di una particella soggetta a potenziale centrale è

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 63 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 65 di 210

lo spettro di autovalori possibili dei due operatori. Dai risultati si osserva che il numero quantico α non è un numero reale, è dato da j(j+1), con j che in generale è un numero semintero.

$$\boxed{\hat{J}^2|j,m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j,m\rangle \ , \qquad j = \frac{n}{2}}$$

problema agli autovalori per $\hat{J}^2$

Fissato il valore di j (e quindi fissato il valore del modulo quadro del momento angolare) → la generica componente J_z ha uno spettro di autovalori che vanno da -j a +j (in totale sono 2j). Effettuando sempre salti unitari (m si sposta sempre di un'unità) → se j è semintero → anche m lo è.

$$\boxed{\hat{J}_z|j,m\rangle = \hbar m|j,m\rangle \ , \qquad m = -j, -j+1, \ldots, j-1, j}$$

problema agli autovalori per $\hat{J}_z$

Quindi j ed m sono della stessa tipologia.
Se j è semintero → si hanno un numero pari di m. Se j è intero si hanno un numero dispari di m.

Dal punto di vista fisico il risultato ottenuto è analogo a quello ottenuto da Bohr → il momento angolare assume dei valori discreti. Nella meccanica classica il momento angolare aveva spettro continuo.
La natura dello spettro discreto in questo caso ha subito delle modifiche rispetto a quanto visto nel modello di Bohr.
Sono possibili valori delle componenti del momento angolare sia multipli interi sia seminteri di $\hbar$.
Il momento angolare era stato visto nel modello di Bohr, dove si assume che il momento angolare è multiplo intero di h tagliato. Quindi il momento angolare di Bohr non prevede valori seminteri.

Il momento angolare totale generico J si manifesta nella meccanica quantistica astratta come somma di due termini:

- momento angolare intero, detto momento angolare orbitale L.
- momento angolare semintero, detto momento di spin. Ogni particella elementare possiede un momento angolare intrinseco S.

$$\boxed{\vec{\hat{J}}^{\text{tot}} = \vec{\hat{L}} + \vec{\hat{S}}}$$

momento angolare totale della particella

<u>Proprietà momento angolare orbitale L:</u>
Il numero quantico l è un numero intero non negativo.
Sapendo che il numero quantico m va da -l a l → è sempre un numero interno.
Fissato l si possono avere 2l+1 possibili valori per m, quindi si può avere sempre un numero negativo di possibili valori di m.
Se l=0 → m=1 → si parla di stati di singoletto.
Se l=1 → m=3 → tripletto.
Il momento angolare orbitale ha le componenti che possono assumere valori multipli interi di h.
Quindi corrisponde a quanto visto finora per il momento angolare.

Per collegare la trattazione astratta del momento angolare con la formulazione ondulatoria si deve riscrivere in modo esplicito gli operatori L^2 ed L_z in termini delle coordinate polari sferiche. Si utilizzano questo tipo di coordinate perché ci si aspetta di avere una certa simmetria sferica.
Si trovano delle equazioni per L^2 ed L_z che non dipendono mai da r (coordinata raggio polare), dipendono solo dagli angoli ϑ e φ. Questo dimostra che si sta parlando effettivamente di momento angolare → a livello semantico parlare di momento angolare significa riferirsi ad un momento coniugato agli angoli.
La formula che fornisce L_z mostra come le componenti del momento angolare relative agli assi

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 65 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 67 di 210

proprietà intrinseca della particella. Come conseguenza di ciò ogni particella può trovarsi al massimo in 2s + 1 stati di spin (corrispondenti ai possibili valori del numero quantico m_S) e dunque la coordinata di spin è sempre descritta da uno spazio vettoriale di dimensione finita (D = 2s + 1).

Quindi per il momento di spin si fissa il valore di s. Elettroni, protoni e neutroni sono fermioni con s= ½. Particelle come fotoni e gluoni (bosoni) hanno spin s=1.

ELETTRONE
Il fermione più importante è l'elettrone.
Ha momento di spin pari a ½. Sapendo che lo spazio vettoriale ha dimensione D=2s+1→ prendendo il numero s più piccolo si ha il D più piccolo, ovvero D=2 → spazio bidimensionale. Quindi lo spazio vettoriale che descrive il momento di spin dell'elettrone è lo spazio di dimensione più piccola possibile (D=2).
Ad ogni operatore è possibile associare la sua scrittura matriciale in una certa base. La dimensione delle matrici fornisce la dimensione dello spazio vettoriale. Quindi le principali matrici che hanno a che fare con lo spin elettronico sono matrici 2x2, sono dette matrici di Pauli.

Sapendo che s vale ½ per l'elettrone si ha che la sua componente lungo z può essere – ½ o ½. L'unica cosa che distingue i due stati di spin dell'elettrone è il segno.
Quindi si hanno un ket + e un ket – del tipo:

$$\boxed{|+\rangle \equiv |\tfrac{1}{2},+\tfrac{1}{2}\rangle\ , \qquad |-\rangle \equiv |\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle}$$

Questi due stati sono detti spin up e spin down. Costituiscono la base dello spazio vettoriale degli elettroni.

Le tre componenti cartesiane dello spin hanno la seguente forma:

$$\boxed{S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\ , \quad S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -\imath \\ \imath & 0 \end{pmatrix}\ , \quad S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}$$

le matrici di Pauli

.

Nella base comune di S^2 ed S_z si ha che l'operatore S_z è diagonale. Un operatore è sempre diagonale se scritto nella base dei suoi autovalori. Gli autovalori sono quelli sulla diagonale → quindi + h/2 o – h/2.

Queste matrici sono hermitiane, perché sono tali per cui se si scambiano riga per colonna si ottiene il complesso coniugato. È importante che siano matrici hermitiane, perché avendo a che fare con quantità fisica si devono associare agli operatori degli autovalori necessariamente reali. La sottoclasse degli operatori che soddisfa questi requisiti è quella degli operatori hermitiani.

TEORIA PERTURBATIVA TEMPO-DIPENDENTE e REGOLA D'ORO DI FERMI
Quando si affronta un problema si ha che il primo obiettivo è quello di calcolare le proprietà dell'hamiltoniana totale del sistema. Questo però non è sempre facilmente raggiungibile. I problemi che si possono trattare esattamente sono molto pochi, uno di questi è l'oscillatore armonico. Un secondo problema è l'atomo di idrogeno.

Bisogna effettuare approcci approssimati nei casi in cui l'hamiltoniana totale non può essere trattata esattamente.

Problema generale

$$\hat{H}|\Lambda\rangle = \mathcal{E}_\Lambda|\Lambda\rangle$$

Schema perturbativo

$$\boxed{\hat{H} = \hat{H}^\circ + \hat{H}'}$$

totale = imperturbata + perturbazione

La teoria perturbativa si basa sull'idea di poter sempre scrivere l'hamiltoniana totale (che può essere

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 67 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 69 di 210

elettronico sia molto maggiore rispetto alle dimensioni fisiche/scale spaziali del sistema elettronico preso in analisi.
Il campo elettromagnetico è trattato come un campo classico. Il campo energeticamente è quantizzato in fotoni, ma non si tiene conto della natura ondulatoria che la meccanica quantistica dovrebbe introdurre.

- Limite di risposta lineare
  Permette di far utilizzare la regola d'oro di Fermi.
  Si ipotizza che il campo elettromagnetico sia sufficientemente debole. In questo modo si può trattare il suo effetto sul sistema elettronico come se fosse una piccola perturbazione.
  Questo aspetto può essere controllato limitando la E(ω).

Il campo elettromagnetico dev'essere reale e lo si vuole monocromatico→ si deve fare un'opportuna combinazione lineare di due onde piane contropropaganti (una propaga verso dx e l'altra verso sx).

Nel limite di grandi lunghezze d'onda si osserva che il campo risulta spazialmente omogeneo:

Consideriamo un campo elettromagnetico monocromatico

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \sum_{\pm} \vec{E}(\omega) e^{\mp \imath(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$

sovrapposizione lineare di due onde piane contropropaganti

Nel limite di grandi lunghezze d'onda

$$\lambda \to \infty \ , \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda} \to 0 \ , \qquad e^{\mp \imath \vec{k}\cdot\vec{r}} \to 1$$

otteniamo:

$$\vec{E}(\vec{r},t) \to \vec{E}(t) = \sum_{\pm} \vec{E}^{\pm}(t) \ , \qquad \vec{E}^{\pm}(t) = \vec{E}(\omega) e^{\pm \imath \omega t}$$

in tale limite il campo risulta spazialmente omogeneo

In tale limite il campo elettromagnetico non dipende dallo spazio, ma solo dal tempo (perché omogeneo)→ si può scrivere la corrispondente energia potenziale tramite un potenziale dato dal prodotto scalare campo e vettore posizione:

$$\mathcal{V}^E(\vec{r},t) = -\vec{r}\cdot\vec{E}(t)$$

Un generico elettrone -e è soggetto all'energia potenziale:

$$\boxed{V^E(\vec{r},t) = -e\mathcal{V}^E(\vec{r},t) = -\vec{d}\cdot\vec{E}(t) \ , \qquad \vec{d} = -e\vec{r}}$$

dove d è il momento di dipolo dell'elettrone → per questo è chiamato schema di approssimazione di dipolo.
Se il campo E limitatamente alla regione in cui si opera è costante → si può scrivere il suo potenziale come il prodotto tra momento di dipolo e campo E.
Questa energia di interazione elettrone-campo equivale quindi a quella di un dipolo elettrico.

Nel limite della risposta lineare è possibile scrivere l'energia totale del sistema elettrone + campo come una
$H = H^0 + H'(t)$.
Si hanno due elementi (elettrone e campo), quindi l'hamiltoniana totale è data dalla somma tra quella dell'elettrone, quella del campo e dalla mutua interazione.
L'energia del campo elettromagnetico è data dal numero di fotoni moltiplicata per il quanto elementare:

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_e + n\hbar\omega \quad \to \quad \text{hamiltoniana elettronica} + n \text{ fotoni}$$

.

L'hamiltoniana H' è data dalla scrittura di interazione dipolare ottenuta dal limite di dipolo:

$$\hat{H}^{\pm} = -\hat{\vec{d}}\cdot\vec{E}^{\pm}(t)$$

Il campo elettrico vive di due componenti, una a frequenza positiva e una a frequenza negativa. Quindi l'H' può essere scritta come somma di una H con frequenza positiva e una H con frequenza negativa:

$$\hat{H}' = \hat{H}^{+} + \hat{H}^{-} \quad \to \quad \text{emissione} + \text{assorbimento}$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 69 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 71 di 210

LEZIONE 4 – STATI DI AGGREGAZIONE DI ATOMI E MOLECOLE

Si vuole presentare una formulazione rigorosa del problema dell'atomo di idrogeno in termini della nuova meccanica.
La formulazione prequantistica dovuta al modello di Bohr spiegava molto riguardo alla struttura atomica ma lasciava ancora alcuni punti aperti dal punto di vista interpretativo.
Il modo di trattare l'atomo di idrogeno secondo la nuova meccanica permette di spiegare anche ciò che il modello di Bohr non spiegava, ovvero la presenza di righe aggiuntive negli spettri di assorbimento\emissione che tipicamente si presentano qualora il sistema atomico venga sottoposto a campi elettrici e magnetici esterni.

L'atomo di idrogeno unitamente all'oscillatore armonico è uno dei pochi sistemi fisici che può essere trattato analiticamente in modo rigoroso. Questa trattazione include anche la presenza di eventuali campi elettrici e magnetici applicati.

Problema generale:
Si chiama atomo o ione idrogenoide un qualsiasi sistema fisico costituito da un dato nucleo atomico, il quale è caratterizzato dal numero di protoni contenuti nel nucleo (secondo la convenzione indicato dalla lettera Z). A questo nucleo si aggiunge uno e un solo elettrone.
Questo sistema idealmente è qualcosa che possiamo facilmente contemplare.
Dal punto di vista pratico, un sistema di questo tipo è difficilmente realizzabile. L'unico caso in cui si verificano queste situazioni è nel caso dell'atomo di idrogeno.
L'atomo di idrogeno è l'unico atomo neutro, che ha un solo elettrone → di conseguenza un solo protone.

ATOMO IDROGENOIDE
Ci si limita al caso in cui si ha solo un elettrone perché quando si passa ad atomi più pesanti la situazione si complica: se si ha a che fare con più di un elettrone, ma se si ha a che fare con un sistema di Z elettroni → gli altri Z -1 elettroni interagiscono col generico elettrone di riferimento tramite una interazione colombiana di tipo repulsivo.
Questa interazione elettrone-elettrone si va aggiungere all'interazione attrattiva elettrone nucleo, che è l'unica presente nell'atomo di idrogeno.

Tipicamente per sistemi atomici, la massa del nucleo è molto più grande di quella degli elettroni. Solitamente il rapporto è di 10^{-3}.
Di conseguenza la cinetica e la dinamica del nucleo può essere tranquillamente trascurata. Questo vuol dire che a livello della formulazione generale, si può trattare il problema come se il nucleo dell'atomo fosse congelato nell'origine del sistema di riferimento. Questa è un'approssimazione → si dovrà introdurre una correzione. Questa correzione è possibile solo nel caso dell'atomo di H.
Questa sarà l'approssimazione a cui non si potrà più rinunciare quando si trattano le molecole. Perché nel caso delle molecole possiamo centrare il nostro sistema di riferimento su uno dei nuclei, ma è chiaro che gli altri nuclei potranno muoversi (potranno vibrare rispetto a un dato nucleo di riferimento).

L'operatore hamiltoniano associato all'atomo di idrogeno è dato dalla somma di un termine cinetico e un termine potenziale.

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2m_e} + V(r)\,, \qquad V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}$$

Il termine cinetico è quello governato dalla massa dell'elettrone.
Il termine di potenziale è quello che corrisponde al potenziale colombiano attrattivo, dove la carica nucleare è pari a Z moltiplicato per la carica elementare e (la carica dell'elettrone è -e).

Si parte cercando di risolvere il problema agli autovalori e autofunzioni per l'hamiltoniana del sistema.
Gli autovalori danno lo spettro energetico. Le auto funzioni sono le funzioni d'onda dell'elettrone dell'atomo idrogenoide.
In accordo con la notazione introdotta durante la formulazione ondulatoria della meccanica quantistica, si indica la generica funzione d'onda ψ con il pedice generico α.
Il pedice rappresenta tipicamente l'insieme dei numeri quantici che descrivono lo stato del sistema.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 71 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 73 di 210

Quindi per qualunque combinazione di due di questi tre operatori si avrà sempre commutatore nullo:

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \,, \qquad [\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \,, \qquad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

Questo permette di dire che esiste sicuramente un insieme di autofunzioni comuni a questi tre operatori.
Esistono delle ψ le quali sono autofunzioni simultanee sia di H, sia di L^2 sia di L_z.

Si può dimostrare che queste autofunzioni comuni possono essere sempre scritte come il prodotto di una parte radiale e di una parte angolare.
La parte angolare è data da autofunzioni degli operatori che dipendono dagli angoli, ovvero in questo caso l'operatore associato al modulo quadro del momento angolare e l'operatore associato alla componente Z del momento angolare.
Le autofunzioni angolari comuni sono le armoniche sferiche. Ovvero quelle funzioni viste come rappresentazione delle coordinate degli autostati comuni di L^2 ed L_z.

Risultati finali:

- l'insieme dei numeri quantici α è dato da tre numeri interi.
  α = n, l, m_l.
  I numeri quantici l ed m sono quelli relativi agli autovalori di L^2 e di L_z.
  Il nuovo numero quantico n è chiamato numero quantico principale del modello idrogenoide.
  $$1 \leq n \leq \infty \,, \quad 0 \leq l \leq n-1 \,, \quad -l \leq m_l \leq +l$$
  Già Bohr aveva ipotizzato che n fosse non nullo, per evitare di avere delle singolarità al denominatore, quando si andava a scrivere allo spettro energetico.
  Fissato n si trova l e fissato l si può trovare m.

- Lo spettro energetico che si ottiene con questa teoria è uguale a quello ottenuto da Bohr.
  $$\epsilon_\alpha = \epsilon_n = -\epsilon^\circ \frac{Z^2}{n^2} \,, \qquad \epsilon^\circ = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$
  L'energia dipende solo dal numero quantico n. A differenza di quanto visto nel modello di Bohr si ha che n
  non ha a che fare direttamente con il momento angolare. Nel modello di Bohr n compariva sia nel momento angolare sia nella formula dei livelli energetici.
  In questo caso il momento angolare è governato da due numeri quantici l ed m, che sono diversi dal numero quantico n. Sono correlati ad n ma sono comunque diversi.
  Questo vuol dire che nella nuova teoria dell'atomo idrogenoide il momento angolare L può anche essere uguale a zero.
  La scala energetica (già vista) ha a che fare con un valore dell'ordine della decina di eV.

  Finora si è trattato il problema dell'atomo idrogenoide, fornendo delle soluzioni solo per gli stati legati. Si sa in generale che dato un potenziale, esistono tipicamente stati legati e stati del continuo (stati di scattering). Dal punto di vista classico questi possono essere messi in relazione alle orbite aperte e alle orbite chiuse. Quando si ha a che fare invece con un'orbita chiusa → il moto orbitale è localizzato→ c'è una distanza di allontanamento massima, al di là della quale non si può andare.
  I risultati visti in precedenza fanno riferimento agli stati con energia negativa. L'energia negativa o positiva è proprio il fattore discriminante tra stati legati e stati del continuo.

- Un altro risultato importante è quello relativo alla forma delle funzioni d'onda elettroniche.
  La funzione d'onda dipenderà da tutti e tre numeri quantici (nell'ordine n, l ed ml). Inoltre sarà una funzione del modulo di r e degli angoli ϑ e φ.
  $$\psi_\alpha(\vec{r}) = \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$$
  Quindi la funzione d'onda sarà data dal prodotto tra una parte radiale R_{nl} (funzione della sola coordinata radiale R e dipende dai numeri quantici n ed l) e una parte armonica Y_l^{ml} (che

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 73 di 210

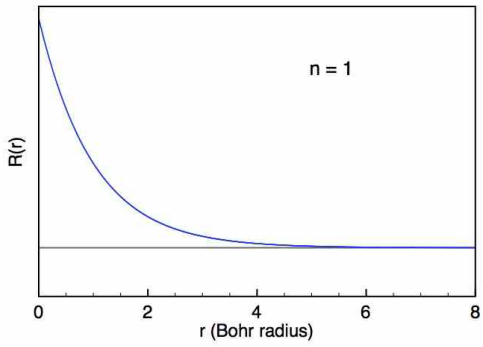
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 75 di 210

Per n=1 si ha solo uno stato, che è l'unico stato non degenere → è l'unico stato a cui corrisponde una ben precisa energia.

Se si passa ad n=2 si hanno due possibili funzioni d'onda radiali. Una per l=0, che è ancora di tipo singoletto. L'altra soluzione è per l=1 → si ha un'ulteriore molteplicità relativamente al valore di m.

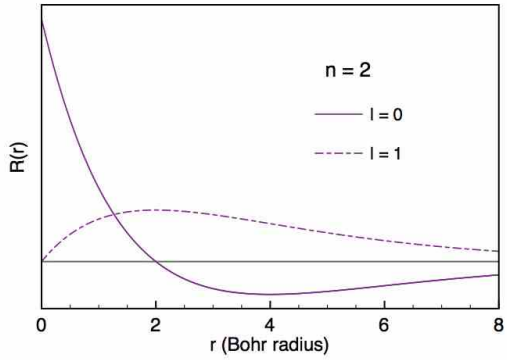
In generale, per n>1 si hanno sempre stati degenere, ovvero stati diversi che condividono la stessa energia.

Stato fondamentale (n=1):



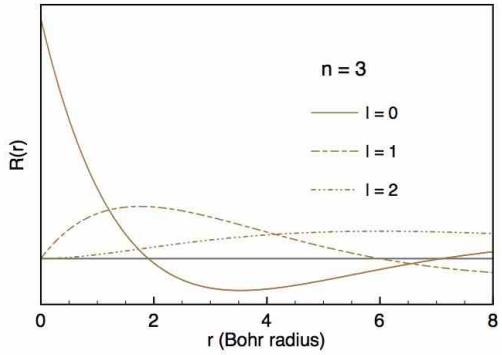
Si ha un andamento esponenziale decrescente.
La scala orizzontale è in multipli del raggio di Bohr (sono riportati 8 raggi di Bohr).
La funzione d'onda è massima al centro e poi diminuisce. Non si hanno nodi.

Per n=2 si hanno due possibili valori di l: l=0,1. La funzione d'onda radiale assume la forma:



La curva l=0 è sempre contrassegnata come curva continua. In questo caso contiene un nodo.
Mentre la curva con l=1 è priva di nodi.
Si ritrova a livello generale, un tipo di comportamento già visto nei problemi unidimensionali. In quel caso si riportava la forma delle funzioni d'onda e si trovava che per ottemperare alla condizione di ortonormalità si doveva avere un numero via via crescente di nodi.
La curva con zero nodi è sempre quella con l maggiore.

Nel caso di n=3 si hanno tre possibili curve (tre valori per l):



Si ha un incremento di nodi per tutte le curve con l < lmax (in questo caso lmax=3).

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 75 di 210

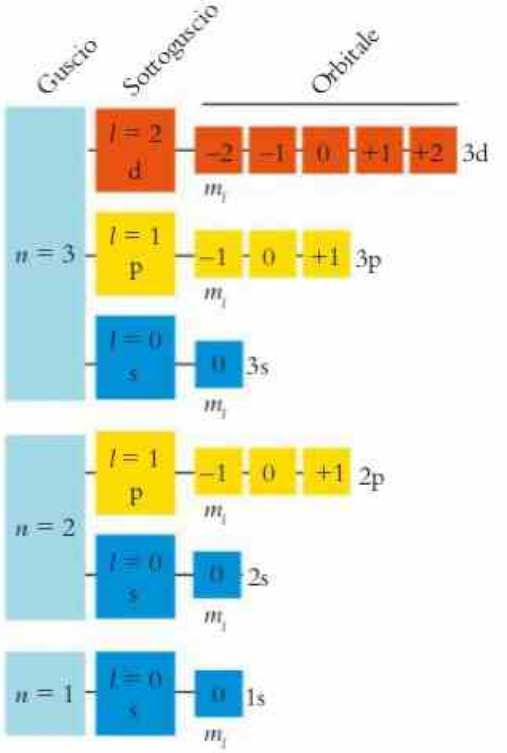
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 77 di 210

ANALISI DELLA DEGENERAZIONE ENERGETICA
La conseguenza principale di questa abbondanza di stati microscopici dell'elettrone (di stati quantistici legati che corrispondono alla stessa energia) va sotto il nome di degenerazione energetica.
I livelli degeneri sono stati che hanno numeri quantici m ed l diversi→ il numero quantico principale n è uguale. Il numero quantico n è determinante per l'energia → tutti gli stati che hanno stesso n sono caratterizzati dall'avere la stessa energia.
Fissato n si hanno n^2 stati con la stessa energia. Questo numero di stati corrisponde al numero di combinazioni che si possono ottenere facendo variare l ed m.
L'unico stato non degenere è quello per n=1 → perché l ed m possono essere solo nulli.

Si deve cercare di mettere in contatto i numeri quantici con la notazione chimica.
Il valore del numero quantico l permette di distinguere gli stati in orbitali elettronici. Al crescere di l si hanno orbitali elettronici differenti:

$$\text{stati s}(l=0),\ \text{stati p}(l=1),\ \text{stati d}(l=2),\ \text{stati f}(l=3)$$

A livello chimico si utilizza la struttura a gusci per descrivere la teoria degli orbitali elettronici:



Dal basso verso l'alto si ha un valore crescente del numero quantico principale. Al crescere di n si permette al sistema di avere valori diversi di l.
Si parla sempre nel linguaggio della chimica (più in generale nel linguaggio della spettroscopia atomica) di singoletto, quando si ha l=0. Di tripletto quando l=1 e di quintupletto quando l=2.

Lo stato fondamentale è definito dai valori n=1 → l=0 ed m=0.
Fissati i valori di n, l ed m si ha che l'armonica sferica è caratterizzata dai numeri 0,0. Questa è l'armonica più semplice perché non dipende nemmeno dagli angoli, è sempre costante.
per tutti gli stati con l=0 si ha una funzione d'onda a simmetria sferica → tutti gli stati s sono a simmetria sferica → la funzione d'onda non dipende in alcun modo dagli angoli.
Anche la parte radiale è semplice nel caso di stato fondamentale → si ha solo un esponenziale.

$$\boxed{\psi_{1,0,0}(r,\theta,\varphi) = R_{1,0}(r)Y_0^0(\theta,\varphi) \propto e^{-\frac{Zr}{a^0}}}$$

Nel caso dell'atomo idrogenoide si ha che Z=1 → la forma della funzione d'onda è proporzionale all'esponenziale decrescente. Quindi se si tende ad infinito → la funzione d'onda decade → lo stato è legato. Inoltre si verifica che la tipica scala spaziale della fisica elettronica è dettata dall'atomo di Bohr (ha valore dell'ordine di ½ Armstrong).

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 77 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 79 di 210

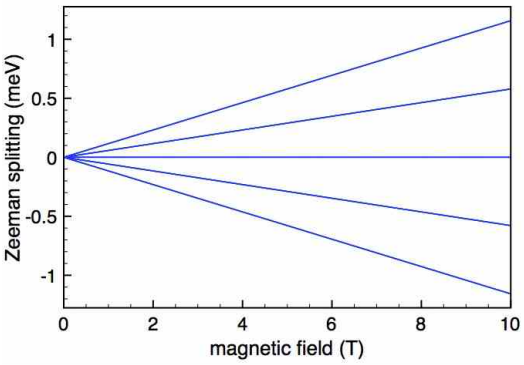
L'operatore L_z ha degli autovalori che sono in qualche modo determinati dal terzo dei numeri quantici (m) →si sta realizzando la rottura della degenerazione energetica. Infatti il nuovo livello energetico dipenderà dal valore del campo B e sarà etichettato anche dal numero quantico m_l (non solo da n come prima).

$$\epsilon_{nm_l}(B) = \epsilon_n + m_l \Delta_\epsilon^Z \ , \quad \Delta_\epsilon^Z = \frac{e\hbar}{2m_e} B \ \rightarrow \ \text{Zeeman splitting}$$

ogni livello degenere ϵ_n del modello idrogenoide si suddivide in $2l+1$ livelli corrispondenti ai diversi valori del numero quantico magnetico m_l

Quindi il nuovo livello energetico è dato dalla somma del vecchio valore del livello idrogenoide con un prodotto tra il numero quantico m e una grandezza, detto Zeeman splitting. È un coefficiente di splitting energetico che cresce linearmente con il campo B. Questa quantità dimensionalmente è un'energia. Per B=0 si ottiene il quadro degenere discusso in precedenza, perché la dipendenza da m_l non c'è più.

Graficamente si può vedere come varia la tipica scala energetica a causa della correzione dovuta a questo Zeeman splitting:



(nel grafico si considera la rottura delle degenerazione nel caso di quintupletto, ovvero l=2)
Questi diagramma rappresenta come variano i livelli al variare del campo magnetico.
In orizzontale è riportato il campo magnetico, l'unità di misura del sistema MKS è il Tesla. La scala va da 0 a 10 Tesla. Questo valore è già un valore abbastanza grande dal punto di vista della sua realizzazione sperimentale in laboratorio. Nonostante questo campo sia già un campo abbastanza importante, si può vedere che la correzione di Zeeman è abbastanza piccola, è di qualche meV.
Questa scala si deve confrontare con quella ottenuta per l'atomo idrogenoide. Nel caso precedente si avevano valori dell'ordine della decina di eV, in questo caso di qualche meV → le correzioni effettuate con Zeeman sono relativamente piccole, nonostante ciò è una correzione misurabile dal punto di vista sperimentale. Infatti la spettroscopia ottica è una delle tecniche sperimentali più precise dal punti di vista di risolvere la frequenza di una certa linea spettrale.

Graficamente si vede come per B → 0 si ha un solo punto. Infatti se si effettuasse solo la misurazione per B=0 non si vedrebbe mai che quel punto corrisponde simultaneamente a tre livelli ben separati tra loro. Invece applicando il campo magnetico B (attraverso l'effetto Zeeman) è stato possibile mettere il luce la degradazione energetica.

Osservazioni sul termine di accoppiamento momento-campo:
Quando si ha un sistema fisico che si accoppia con un campo magnetico → la quantità fisica che permette di descrivere come un oggetto si accoppia con un campo magnetico B e il momento magnetico μ del sistema.
Questo suggerisce di introdurre il concetto di momento magnetico per l'elettrone dell'atomo idrogenoide.

Si considera di avere a che fare con un campo magnetico uniforme diretto lungo Z.
Si può scrivere l'energia di accoppiamento tra il sistema e il campo come un accoppiamento tra il momento magnetico e il campo stesso.

$$m_l \Delta_\epsilon^Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B \ , \qquad \mu_z = -m_l \mu_B$$

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 79 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 81 di 210

In questo caso si aggiunge un pezzo che in generale non commuta con l'hamiltoniana. Tutte le volte che si ha una dipendenza esplicita dalle coordinate si ha un commutatore non nullo.
Si può comunque trattare questo problema attraversi la teoria perturbativa tempo indipendente.
Si può dire che mentre l'effetto Zeeman permette di mettere in luce una degenerazione lungo la direzione Z. E in particolare, permette di mettere in luce la dipendenza dello stato dal terzo numero quantico m_l.
Nel caso dell'effetto Stark, si può mettere in luce i diversi valori del numero quantico l.

È già stato detto che c'è una profonda differenza dal punto di vista della distribuzione spaziale delle orbite elettroniche quando si passa da uno stato s ad uno stato p e così via. Quando si pensa di immergere queste distribuzioni di carica in un campo elettrostatico uniforme, si può misurare un accoppiamento dipolo-campo.

Si può quindi riscrivere l'hamiltoniana di accoppiamento H(E) in modo analogo a quello fatto per il campo magnetico.

$$\boxed{\hat{H}(E) = \hat{H}(0) + e\vec{r}\cdot\vec{E} = -\vec{d}\cdot\vec{E}\,, \qquad \vec{d} = -e\vec{r}}$$

hamiltoniana idrogenoide + accoppiamento dipolo-campo

il momento di dipolo elettrico d non ha nulla a che fare col momento di dipolo magnetico visto prima, ma dal punto di vista formale la struttura è la stessa. È sempre il prodotto del dipolo per il campo cambiato di segno.
Dal punto di vista energetico, ovviamente la condizione di minima energia, cioè quella che sarà più favorevole dello stato fondamentale è quella in cui il dipolo si allinea col campo.
Ad esempio se si mette un ago magnetico all'interno di un campo magnetico, ovviamente, l'ago magnetico si direziona lungo le linee di forza del campo magnetico. Anche quando si mette un dipolo elettrico all'interno di un campo elettrico, questo dire si direziona automaticamente lungo la direzione delle linee del campo elettrico.

Questo effetto Stark permette quindi di utilizzare questo accoppiamento dipolo-campo per rompere la degenerazione.
Se si prendono gli orbitali P → è chiaro che se il campo elettrico è diretto solo lungo z. Px e Py rispetto a z presentano una simmetria di distribuzione di carica. Pz è diretto lungo Z →si accoppia con la direzione Z in modo diverso di come si accoppiano Px e Py.
Questo dà luogo una rottura della degenerazione → quando l=0 si avrà un certo valore di accoppiamento dipolo-campo e quando l=1 si avrà un valore di accoppiamento diverso.
In particolare sarà diverso a seconda del fatto che l=1 si hanno 3 valori di m_l.

Il modello di Bohr era in grado di riprodurre molto bene tutta la fisica dell'atomo di idrogeno. L'unica cosa che non rientrava era la presenza di una notevole molteplicità di righe spettrali, qualora uno decidesse di sottoporre l'atomo ad un campo esterno.
Adesso, a livello del modello idrogenoide si può capire effettivamente quale sia l'origine fisica di questo fenomeno.
Si è in grado di capirlo sia nel caso in cui l'accoppiamento sia di tipo magnetico (effetto Zeeman), sia nel caso dell'effetto Stark.

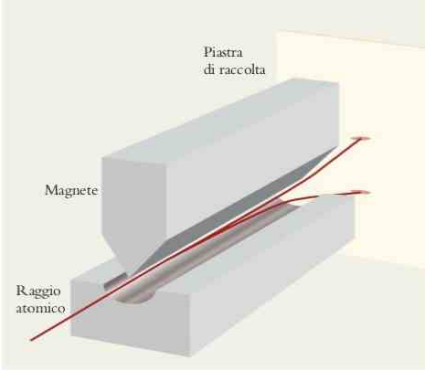
© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 81 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 83 di 210

Questo meccanismo di interazione si ha anche in presenza di un campo magnetico efficace, come quello percepito da un elettrone in rotazione attorno al nucleo (accoppiamento spin-orbita).

Questo fenomeno ha permesso di convincere la comunità scientifica che il momento di spin era del tutto simile al momento angolare.
Questo significa che il momento di spin è molto simile dal punto di vista delle sue proprietà con il momento angolare orbitale→entrambi reagiscono allo stesso modo quando vengono immersi in un campo magnetico.

Per evidenziare in modo definitivo questo comportamento, fu realizzato in quegli anni un esperimento tra i più noti della fisica atomica → l'esperimento di Stern-Gerlach:



Questo esperimento consiste nel far attraversare un fascio atomico attraverso una regione di campo magnetico fortemente disomogeneo. È facile convincersi che la forte disomogeneità del campo magnetico agisce come una sorta di forza applicata sull'elettrone. Questa forza è tale da deviarne in modo prevalente la traiettoria.
Il fascio che fu usato è fascio di atomi di argento. L'argento ha un numero dispari di elettroni.
Si vedrà che quando si vanno a riempire tutti i livelli atomici, costruendo la sequenza della tavola periodica, per ogni elettrone con spin up esiste un suo gemello coniugato con spin down.
Quindi nel caso dell'argento, avendo un numero dispari di elettroni c'è sempre un ultimo elettrone spaiato. L'elettrone spaiato può avere spin up o spin down. Per questa ragione il fascio si separa in due parti in modo molto evidente.
Questo conferma il fatto che lo spin dell'elettrone assume valori interi.
Si dimostra soprattutto che lo spin dell'elettrone è pari ad 1/2, perché solo per spin = ½ si hanno 2 valori di m_s.
Se si avesse a che fare con un oggetto con spin=1 → si avrebbero tre fasci e non due. Si avrebbe una separazione del fascio originale in un tripletto.

Quando si immerge l'elettrone in un campo magnetico, questo può accoppiarsi col campo magnetico tramite la sua parte orbitale, ma può succedere che anche il momento di spin si accoppi. Nella realtà accadono sempre entrambe le cose.
Questo fa capire che ogni particella è dotata di un momento angolare totale, che può essere scritto come somma di una parte orbitale e di una parte di spin.

Problema della trattazione dell'atomo idrogenoide:
Il problema è che si vogliono studiare le proprietà dell'intera tavola periodica, non solo dei sistemi idrogenoidi. Finora sono state riprodotte in modo rigoroso solo le proprietà dell'atomo idrogenoide, ovvero un atomo ottenuto eliminando tutti gli elettroni tranne uno → una cosa sperimentalmente impossibile.
Per poter studiare atomi più pesanti bisogna utilizzare uno schema approssimato → non potrà più essere uno schema che permette un calcolo rigoroso.
Bisogna fare la cosiddetta approssimazione di campo.
Il comportamento di un generico elettrone viene descritto andando a modellizzare l'effetto degli altri Z - 1 elettroni sull'elettrone di riferimento. Non può essere fatto in modo dettagliato, ma in modo medio.
Per fare questo si utilizzerà il concetto di orbitale. Perché l'impatto che gli altri elettroni operano sull'elettrone di riferimento è descritto dalla loro nuvola di carica elettronica.
Quindi la nuvola di carica elettronica è collegata alla funzione d'onda tramite l'interpretazione probabilistica della scuola di C.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 83 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 85 di 210

Mentre i termini di singola particella hanno ancora la simmetria sferica del potenziale attrattivo nucleare. Questo non è vero per i vari contributi i ed i' relativi alla repulsione coulombiana, perché in questo caso la forza è sempre orientata lungo la congiungente il punto r_i con il punto $r_{i'}$. è diretto lungo congiungenti diverse a seconda dei due elettroni che si stanno considerando.

La funzione d'onda totale nel caso di atomo idrogenoide era una funzione di una sola coordinata.
In questo caso si ha una funzione d'onda che dipende da tutte le coordinate r_i.
In generale, la presenza di questo termine a due corpi, fa sì che non si possa scrivere la funzione d'onda totale come un prodotto di funzioni d'onda, che dipendono separatamente dalle varie coordinate.
Prima trascurando l'interazione spin-orbita era stato possibile scrivere la funzione d'onda totale come prodotto di una parte orbitale per una parte di spin.
Se l'hamiltoniana dipendesse separatamente dalle varie coordinate (ad esempio se fosse data solo da H^0) → la funzione d'onda potrebbe essere scritta con un prodotto di funzioni d'onda di singola particella. In generale, così non è → in generale la soluzione rigorosa esatta di un problema che corrisponde a un atomo fatto da Z elettroni è una funzione che dipende simultaneamente da tutte le coordinate. Inoltre la dipendenza da tutte queste Z coordinate è del tutto banale.

L'hamiltoniana scritta non tiene conto del momento di spin, non contiene termini di accoppiamento spin-orbita. Quindi all'inizio della meccanica quantistica negli anni 20-30 del secolo scorso si decise di ragionare con funzioni d'onda Ψ (psi maiuscola perché nel caso multielettroni), scritte come funzioni delle sole coordinate orbitali $r_1, r_2, r_3 \ldots r_Z$.

$$\left[\sum_i \hat{H}_i^\circ + \frac{1}{2}\sum_{ii'}{}' \hat{H}'_{ii'}\right]\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_Z) = \mathcal{E}\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_Z)$$

(anche l'energia ε è indicata con la lettera maiuscola).
Questa impostazione in realtà non è utile perché si stanno omettendo tutte le coordinate di spin dell'elettrone.

<u>Approssimazione di singola particella:</u>
La prima soluzione proposta è stato un approccio approssimato, che ignora i problemi visti prima → si descrivono gli Z elettroni come se in media questi fossero non interagenti. In altri termini, l'effetto sul singolo elettrone di riferimento di tutti gli altri Z-1 elettroni è descritto in termini di un potenziale medio. Questa è definita in letteratura, nei primi decenni del secolo scorso, come approssimazione di singola particella.

Si decide di descrivere la funzione d'onda a molti elettroni come il banale prodotto di funzioni d'onda a singola particella.
La funzione d'onda Ψ dipende in generale dall'insieme delle coordinate. Può essere scritta come prodotto di ψ, dette funzioni d'onda a singola particella:

$$\boxed{\Psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_Z) = \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_1)\psi_{\alpha_2}(\vec{r}_2)\ldots\psi_{\alpha_Z}(\vec{r}_Z)}$$

Queste nuove ψ differiscono da quelle del problema idrogenoide

La notazione di queste funzioni ψ è la stessa notazione usata a livello di singola particella, o meglio a livello di modello idrogenoide. Nel caso del modello idrogenoide gli α erano le collezioni dei tre numeri interi quantici.
Allora è chiaro che a livello efficace/a livello medio un elettrone che orbita attorno al nucleo, non sente solo il potenziale attrattivo nucleare (come sarebbe dell'atomo idrogeno), ma in realtà sente mediamente anche l'effetto di tutti gli altri elettroniche gli stanno intorno. Ovvero sente l'effetto della distribuzione di carica elettronica di tutti gli altri Z elettroni.
Questo vuol dire che queste funzioni di singola particella ψ dovranno essere necessariamente diverse rispetto a quelle dell'atomo idrogenoide.
Si può pensare ad un effetto di schermo → se si considera un generico elettrone e si valuta la risultante delle forze elettrostatiche su di esso → la forza attrattiva che legherebbe l'elettrone al nucleo atomico è

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 85 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 87 di 210

proprio il potenziale di correlazione V^c.
Questo potenziale può essere scritto come la somma dei potenziali che agiscono sul generico elettrone i-esimo ad opera del generico elettrone i'-esimo.

$$\boxed{V^c_{ii'}(\vec{r}_i) = \int d^3 r_{i'} \frac{e^2 |\psi_{\alpha_{i'}}(\vec{r}_{i'})|^2}{4\pi\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|}}$$

Naturalmente il principio di sovrapposizione dell'Elettromagnetismo dice che il potenziale totale è la somma dei potenziali individuali.
Quindi si può scrivere il potenziale risultate dall'interazione dell'elettrone di riferimento con la nuvola di carica, utilizzando una formula classica.
Se si riprende quello che si fa a livello di elettrostatica di una distribuzione continua di cariche → il potenziale generato da una distribuzione continua di carica è dato dall'integrale di una distribuzione di carica divisa per la distanza (con opportuni coefficienti dovuti al sistema di unità di misura).

La densità di carica elettronica associata al generico elettrone i' può essere scritta come la carica elementare moltiplicata per il modulo quadro della funzione d'onda.

Questo metodo combina la descrizione di tipo classico della funzione d'onda in termini della sua distribuzione di carica elettronica. Va a collegare la distribuzione di carica elettronica alla funzione d'onda tramite il modulo quadro della funzione d'onda.
Perché la carica elementare dell'elettrone è pari ad e. Questa carica elementare è spalmata in tutto lo spazio in ragione del modulo quadro della funzione d'onda.
Se si fa l'integrale su tutto lo spazio del modulo quadro della funzione d'onda e se quest'ultima è stata opportunamente normalizzata → l'integrale è unitario.

Queste equazioni sono equazioni accoppiate → l'equazione agli autovalori permette di calcolare la ψ, se è noto il potenziale di V^c, ma per conoscere il potenziale di correlazione si dovrebbe già conoscere come sono fatte le funzioni d'onda. Ma le funzioni d'onda sono le incognite che si vogliono trovare → per risolvere il problema si utilizza un approccio di tipo iterativo.
Si parte da un insieme di funzioni d'onda ψ (di prova) che si considerano ragionevoli. Tramite queste ψ di prova si calcola il potenziale di correlazione. Si inserisce questo potenziale di correlazione della generica equazione.
Si risolve l'equazione agli autovalori → si calcolano le ψ e le si sostituiscono nuovamente nel potenziale di correlazione. Questo potenziale è nuovamente inserito nell'equazione agli autovalori. Si risolve l'equazione agli autovalori e si ripete il procedimento. Si itera questa soluzione accoppiata della generica equazione di autovalori con l'equazione che permette di trovare il potenziale di correlazione in termini delle autofunzioni.
Si procede finché le differenze, sia a livello di funzione d'onda di singola particella che a livello di autovalore , non risultano trascurabili passando da un'interazione alla successiva.

Questo schema iterativo permette di ottenere dei dati non accuratissimi. Funziona bene a patto di assumere come ipotesi (al momento non giustificata) che ognuno degli orbitali elettronici sia occupato al massimo da due elettroni. Se così avviene→ i risultati ottenuti dal metodo di Hartree e quelli ottenuti sperimentalmente dalla spettroscopia atomica sono comparabili.
Per giustificare questa ipotesi bisogna riconsiderare il momento di spin.

<u>Sistemi di particelle identiche:</u>
Per affrontare il problema in modo più generale si considera un sistema costituito da N particelle identiche.
Questo sistema ha in comune con il sistema di elettroni per il fatto che entrambi sono costituiti da particelle identiche.
Si suppone di poter utilizzare di nuovo una pittura di singola particella. È un procedimento simile a quello della trattazione di Hartree: per ogni elettrone si forniva il potenziale di correlazione e così si poteva trattare il problema come uno a singola particella.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 87 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 89 di 210

sua evoluzione dinamica).
A livello quantistico si può solo dire qual è la probabilità di avere una particella in un certo stato, ma non si può mai sapere di che particella si tratta.

Se è vero che le etichette delle particelle sono irrilevanti→ deve essere vero che se si prendono due generiche particelle e le si scambia → dal punto di vista fisico non ci si dovrebbe accorgere di nulla.
Ma la fisica è collegata al modulo quadro della funzione d'onda. La funzione d'onda è sempre definita a meno di un fattore di fase, quindi quando si decide di scambiare tra loro le coordinate della particella generica i e della particella generica j → la funzione d'onda cambia di un fattore di fase.
Ci sono altre considerazioni di simmetria molto elaborate nei termini delle quali questo fattore di fase viene ulteriormente limitato.
Quindi tutte le volte che si ha a che fare con particelle identiche (e di conseguenza a livello della meccanica quantistica, assolutamente indistinguibili) si può solo dire che in un certo stato c'è una certa probabilità di trovare una delle n particelle.
In altri termini, questo si realizza andando ad imporre che la funzione d'onda per effetto dello scambio di coordinate i e j può al più cambiare di segno (o cambia di segno oppure rimane uguale a se stessa).
Le uniche funzioni d'onda di un sistema formato da n particelle identiche devono essere tali per cui queste ultime sono simmetriche o antisimmetriche. È possibile mostrare che le funzioni d'onda che devono essere anti simmetriche sono quelle dotate di spin semi-intero (ovvero i fermioni). Mentre quelle invece che rimangono uguali a se stesse, cioè che sono simmetriche per scambio delle generiche coordinate sono quelle che corrispondono ai bosoni, alle particelle con spin intero.

<u>Caso degli elettroni:</u>
In questo caso la funzione d'onda deve essere anti simmetrica.
Si può già scrivere la funzione d'onda in modo da garantire che sia antisimmetrica.

Caso due elettroni:
Si prende in esame il caso più semplice, ovvero quello in cui le particelle siano solo due elettroni.
Il primo elettrone ha coordinate (r1,σ1), mentre il secondo (r2, σ2). Si costruisce una combinazione lineare di funzioni d'onda di singola particella.
Si scrive la funzione Ψ, che dipende dai due numeri quantici compatti ($\bar{\alpha}, \bar{\beta}$) ed è una funzione delle coordinate degli elettroni. Viene scritta come un prefattore di normalizzazione (= $\frac{1}{\sqrt{2}}$) moltiplicato per la differenza dei prodotti di due funzioni di singola particella.

Questa particolare funzione d'onda che fa riferimento al caso più semplice di due fermioni può essere scritta in questo modo:

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

è antisimmetrica per scambio simultaneo delle coordinate orbitali e di spin

La caratteristica più importante di questa funzione è che se per un istante si pone $\bar{\alpha} = \bar{\beta}$ (i due stati quantici coincidono) → è possibile scrivere la funzione d'onda in cui entrambe le particelle sono nello stato $\bar{\alpha}$.
Si ottiene 0, perché se i due stati coincidono → i contributi che si sottraggono sono uguali.

→ Ponendo $\bar{\beta} = \bar{\alpha}$ otteniamo:

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

la funzione d'onda corrispondente a due elettroni entrambi nello stato $\bar{\alpha}$ è identicamente nulla

Si utilizza l'interpretazione della scuola di Copenaghen: la probabilità di trovare un certo sistema fisico in un certo Stato è proporzionale al modulo quadrato della funzione d'onda totale. Facendo il modulo quadro della funzione d'onda totale in questo caso si ottiene zero.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 89 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 91 di 210

Inoltre per com'è costruito questo potenziale può avere anche valori complessi → la sua natura non è classica (non è necessariamente una quantità reale a cui attribuire un significato fisico in meccanica).

Riassumendo:
Il metodo di Hartree funzionava a patto che uno imponesse sempre il principio di Pauli. Questo perché a livello di stato quantistico microscopico (spin compreso), non di può mai andare a ospitare più di un elettrone in un certo stato di spin. Questo vuol dire che se si trascura lo spin in ogni orbitale elettronico → può essere che ci sia o un solo elettrone o due elettroni. Ma se ci sono due elettroni → questi elettroni sono elettroni con spin opposto.

Quando si deve costruire la sequenza energetica per rendere conto di come sono fatti i vari livelli energetici nei vari elementi della tavola periodica → il principio di Pauli è l'ingrediente principale.
La trattazione di Hartree-Fock tiene conto del fatto che per effetto di questa interazione colombiana (sia di correlazione che di scambio) → i livelli che nel modello idrogenoide erano energeticamente degeneri, adesso non lo sono più. Per cui c'è una naturale sequenza che parte da 1s, 2s, 2p,3s,3p,3d,3f…

Questa sorta di ruolo centrale del principio di Pauli nel capire la sequenza energetica della tavola periodica, si rivedrà anche nello studio degli stati elettronici delle molecole, perché anche degli orbitali molecolari la sequenza di riempimento di questi stati elettronici dipende in modo radicale dall'imporre correttamente il principio di Pauli.

Finora è stato discusso lo stato fondamentale dell'atomo, cioè quello che corrisponde al suo stato di minima energia. Ora bisogna capire come poter estendere questo discorso al caso in cui l'atomo sia in contatto con l'ambiente circostante, quindi quando si scambia calore e/o particelle.

Il primo punto ha a che fare con le proprietà statistiche delle particelle identiche. È importante che le particelle siano identiche, perché le particelle identiche sono per loro natura, in meccanica quantistica sono particelle indistinguibili. Si tratta di capire come risultato precedente possa essere di fatto esteso al caso in cui il sistema sia in contatto termodinamico con una riserva di calore e/o particelle.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 91 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 93 di 210

dell'occupazione non può essere < 0 o >1.
Quindi anche questa funzione f^0 incorpora il principio di Pauli, prescrivendo che l'occupazione sia comunque sempre minore di uno.
L'occupazione dipende in modo cruciale dal solito rapporto: differenza tra l'energia dello Stato e il corrispondente potenziale chimico / energia termica (ovvero K di Boltzmann moltiplicata per la temperatura).

Nel grafico precedente è riportata la Fermi-Dirac in funzione dell'energia, misurata in funzione del potenziale chimico.
Si prende un intervallo che va da -50 meV a +50 meV.
Incidentalmente a temperatura ambiente KT, ovvero l'energia di riferimento vale grosso modo 25 meV.
Quindi questa scala in ascisse, se letta a T ambiente è come se andasse da -2KT a +2KT.

A prescindere dal valore della temperatura si hanno sempre delle curve che sono minori di 1.

La curva in rosso è il limite di T. per T=0 si ritrova la distribuzione che governa lo stato fondamentale del sistema di particelle identiche. Nel caso dell'atomo, questo vuol dire che fino al potenziale chimico tutti gli stati sono completamente occupati e immediatamente dopo tutti gli stati sono nulli.

Se progressivamente si scalda il sistema.
Alla T =77 K (curva blu) si osserva già un gradino più smussato.
L'andamento meno repentino diventa ancora più pronunciato a T ancora maggiori.
Di solito si confronta, la temperatura ambiente, che viene approssimata tipicamente col valore di 300, con la temperatura di 77 K che è una temperatura tecnologicamente molto importante, ovvero la temperatura dell'elio liquido (refrigerante, che viene prevalentemente usato in molti degli esperimenti di laboratorio).

Quindi questo tipo di risultato conferma pienamente:

- la validità e la presenza del principio di Pauli
- il fatto che a temperatura nulla si osserva il comportamento previsto già in precedenza. Si ha un riempimento progressivo degli stati fino a un valore del potenziale chimico, detto energia di Fermi.

Tutte le volte che si tratta di capire qual è l'effetto termico, si tratta sempre di confrontare qual è la distanza dell' energia dello stato dal potenziale chimico e confrontarla con KT.
Quando ci si allontana per 2,3 o 4 KT → a sinistra del potenziale chimico si può approssimare il risultato con 0, mentre a destra con 1.

Quindi la distribuzione Fermi-Dirac è quella che governa i fermioni e quindi il caso particolare, ma di molto interesse, degli elettroni.

<u>Caso dei bosoni:</u>
Si prendono in considerazione i bosoni massivi, ovvero particelle vere e proprie dotate di massa.

Se non si considera il principio di Pauli, che vale solo per i fermioni → la funzione di distribuzione, ovvero il numero medio di occupazione di uno stato da parte di un bosone non è più vincolato tra zero e uno, perché non è più soggetto al principio di esclusione di Pauli.

La funzione di Bose-Einstein è praticamente molto simile a quella di Fermi-Dirac, cambia solo per un segno al denominatore. Questo cambiamento è essenziale, perché il denominatore può diventare anche molto minore di uno → tecnicamente tenderà a zero, il che vuol dire che la frazione come tale può diventare infinitamente grande.

$$n^\circ(\epsilon_{\bar{\alpha}}) \equiv \overline{n}^{\mathrm{B.E.}}_{\bar{\alpha}} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_{\bar{\alpha}}-\mu}{k_B T}}-1}, \qquad \mu < \epsilon_{\bar{\alpha}}$$

La prima differenza è che questa distribuzione vale unicamente per valori del potenziale chimico minori di tutti i livelli energetici, quindi $\mu < \varepsilon_{\bar{\alpha}}$.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 93 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 95 di 210

FISICA MOLECOLARE

Gli unici elementi fortemente stabili da un punto di vista chimico sono quelli dell'ottava colonna, i cosiddetti gas nobili. Questi atomi sono quelli con shell atomica esterna completamente occupata. Tutti gli altri, con una certa gradualità tendono a combinarsi per realizzare una minimizzazione dell'energia totale del sistema.
I vari gruppi della tavola periodica sono sostanzialmente in relazione con il grado di occupazione della shell elettronica esterna. Il modello a guscio/a shell raggruppa gli stati della fisica atomica in termini del numero quantico principale n; fissato n si possono avere ancora possibili valori di l e di ml.
Dal punto di vista della chimica, vuol dire che l'orbitale più esterno ha una certa capacità di contenere un numero di elettroni → quindi si può parlare di un livello di occupazione dell'orbitale più esterno.

Se si prendono elementi del settimo gruppo → tutti gli stati tranne uno sono occupati → si parla di elementi elettronegativi. Gli elementi del primo gruppo sono invece elettropositivi. Questi elementi tendono a formare quello che in chimica si chiama legame di valenza.
Un'analisi dettagliata mostra che di fatto gli elementi elettropositivi, cioè quelli dei primi gruppi, tendono a legarsi con quelli degli ultimi. Nel farlo si realizza una sorta di trasferimento o condivisione di elettroni che occupano la shell più esterna (a seconda del grado di elettronegatività/elettro positività.
In questa narrazione si ragiona come se la shell esterna non fosse in contatto con quelle più interne. Questa trattazione è sostanzialmente corretta, a meno di pochi casi.
Quindi succede che gli elementi chimici instabili della tavola periodica tendono a combinarsi, compensando il loro livello di elettronegatività/elettropositività. Lo fanno in modo tale che ogni atomo che forma una potenziale molecola risulti avere la shell più esterna completamente piena.

Alla fine, si può avere:

- Una molecola, ovvero un aggregato neutro e finito di atomi.
- Un solido
  Può succedere che la procedura di legame venga iterata su un numero macroscopico di atomi, questo porta alla creazione di un solido. Il solido può essere cristallino o amorfo. In ogni caso quando si parla di solido si fa riferimento ad un legame chimico di natura macroscopica. In un'aggregazione macroscopica il numero dei costituenti è dell'ordine del numero di Avogadro 10^{22}- 10^{23}.

TIPI DI LEGAME

A seconda del grado di elettronegatività, si possono avere due tipi di legame:

- Legame ionico
  L'atomo marcatamente elettropositivo cede uno o più elettroni all'elettronegativo. Si chiama ionico perché quando l'elettrone si trasferisce dall'atomo elettropositivo a quello elettronegativo i due atomi non sono più neutri. Sono legami tra due elementi ionici.
  La carica viene trasferita da una regione dello spazio all'altra, si ha un chiaro sbilanciamento di carica.
  Es: NaCl → Na+ e Cl-.
- Legame covalente
  Se il grado di elettronegatività ed elettropositività degli elementi è confrontabile (se si opera con elementi che si trovano al centro della tavola periodica) → non si ha un trasferimento di carica, ma una condivisione di elettroni → si ha una delocalizzazione spaziale dell'elettrone sui due atomi. Si crea una delocalizzazione del legame, si può pensare al generico elettrone delle shell più esterne degli atomi partecipanti come un elettrone che trascorre una frazione di tempo su un atomo e una frazione di tempo sull'altro. Se il legame è covalente puro → l'elettrone trascorre lo stesso tempo su ogni atomo.
  Quando si ha una condivisione di elettroni si parla di legame covalente, che può essere puro oppure polare.
  Il legame covalente è puro quando è tra atomi dello stesso tipo. Se invece gli stomi sono diversi → si parla di legame covalente polare.

  Es: H_2O (polare) e H_2 (puro).
  Gli atomi di H nella molecola d'acqua hanno necessità di condividere gli elettroni con l'atomo di

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 95 di 210

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 97 di 210

- Il terzo termine si riferisce all'accoppiamento. Fa riferimento all'attrazione tra elettrone e nucleo ed è quello che tiene insieme la molecola.

Per una generica molecola la prima linea contiene i contributi elettronici, la seconda linea contiene i contributi nucleari e la terza linea contiene l'accoppiamento. La parola accoppiamento sottintende che è l'accoppiamento tra la dinamica elettronica e la dinamica nucleare. Scrivendo in questo modo l'hamiltoniana si è messo in evidenza il fatto che si hanno due sottosistemi, uno elettronico e uno nucleare, che comunicano tra loro attraverso la mutua interazione.

Continua a valere una sorta di disaccoppiamento tra dinamica degli elettroni e la dinamica dei nuclei. Questo è dovuto al fatto che il peso dei nuclei atomi è tipicamente almeno tre ordini di grandezza maggiore del peso degli elettroni. Allora oggetti più leggeri viaggiano più rapidamente, oggetti più pesanti viaggiano più lentamente. Quando questa differenza è molto pronunciata si può pensare di vedere una delle due parti come infinitamente lenta rispetto all'altra. Dalla prospettiva opposta, l'altra risulta infinitamente veloce rispetto alla prima. Questo disaccoppiamento è noto come approssimazione adiabatica o di Born-Oppenheimer.
Grazie a questo disaccoppiamento è possibile calcolare le proprietà elettroniche, I livelli energetici del sottosistema elettronico e i corrispondenti livelli nucleari in modo separato gli uni dagli altri.
Non c'è una totale separazione: i due problemi sono in qualche modo accoppiati. Ma la scala energetica associata alle coordinate elettroniche, sarà molto maggiore rispetto a quella associata alle coordinate nucleari.

In virtù del fatto che i nuclei si muovono su una scala temporale molto più lenta rispetto agli elettroni → si può riscrivere l'hamiltoniana precedente imponendo che i nuclei siano congelati. Si ottiene l'hamiltoniana efficace a nuclei fissi:

$$\hat{H}_e^{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_\circ |\vec{r} - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_\circ |\vec{r} - \vec{R}_B|}$$

Se i nuclei sono fissi → tutta la seconda linea dell'hamiltoniana generale non dev'essere più considerata. Perché se i nuclei sono fissi → l'energia cinetica (sia del protone A sia del protone B) è ovviamente nulla. Se sono fissi anche la loro repulsione coulombiana corrisponde ad uno shift rigido dell'energia → non è una variabile dinamica del problema.

L'hamiltoniana efficace relativa al sottosistema elettronico (pedice e si riferisce a questo) contiene solo tre contributi: il termine cinetico relativo all'unico elettrone e i due termini attrattivi relativi al protone A e al protone B. Inoltre, questa hamiltoniana dipende dalla sola coordinata r dell'elettrone.

Prima differenza col caso atomico: il potenziale somma di questi due potenziali (uno centrato su A e l'altro centrato su B) non è un potenziale di tipo centrale.

Corrispondente problema agli autovalori:

$$\hat{H}_e^{\text{eff}}\, \psi_e(\vec{r}) = \epsilon_e(R_{AB})\, \psi_e(\vec{r})$$

$\epsilon_e(R_{AB}) \rightarrow$ *autovalore elettronico in funzione della distanza internucleare* $R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$

Lo spettro energetico è una funzione della posizione relativa dei due protoni, identificata dal parametro R_{AB}. La funzione d'onda è indicata con la lettera ψ minuscola perché si ha a che fare con un solo elettrone.
In modo conseguente, con la notazione già utilizzata per gli atomi anche la corrispondente energia è indicata con la ε minuscola.

Questo problema si risolve analiticamente. Ma per poi poter avere uno schema più generale (ovvero estendibile anche a molecole più complicate) è utile introdurre già per questo sistema un importante schema approssimato.

© Proprietà riservata dell'autore - Digitalizzazione e distribuzione a cura del CENTRO APPUNTI - Corso Luigi Einaudi, 55/B - Torino / Pagina 97 di 210