

---

# Fisica moderna

---

## MECCANICA QUANTISTICA

ANNO ACCADEMICO 2017-2018

# Contents

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Radiazione di corpo nero</b>	<b>5</b>
2.1	Trattazione termodinamica . . . . .	9
2.2	Rayleigh-Jeans e la catastrofe ultravioletta . . . . .	10
2.2.1	Radiazione cosmica di fondo . . . . .	18
2.3	Effetto fotoelettrico . . . . .	18
2.4	Esperimento di Young . . . . .	20
2.5	Effetto Compton . . . . .	21
2.6	Raggi X e radiazione di bremsstrahlung . . . . .	22
2.7	Diffrazione a raggi X: radiazione di Bragg . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Modelli atomici</b>	<b>24</b>
3.1	Atomo di Thompson . . . . .	24
3.2	Esperimento di Rutheford . . . . .	25
3.2.1	Atomo di Thompson . . . . .	25
3.2.2	Atomo di Rutheford . . . . .	27
3.3	Teoria atomica di Bohr . . . . .	31
3.4	Esperimento di Franck-Hertz . . . . .	33
3.5	Quantizzazione di Sommerfield . . . . .	35
3.6	Atomo di Sommerfield . . . . .	36
3.7	Principio di corrispondenza . . . . .	36
3.8	I problemi della old quantum theory . . . . .	37
3.9	Moseley e picchi nei raggi X . . . . .	38
3.10	Laser . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Meccanica quantistica</b>	<b>41</b>
4.1	Idea di de Broglie . . . . .	41
4.2	Pacchetti d'onda . . . . .	42
4.3	Principio di indeterminazione di Heisenberg . . . . .	44
4.4	Esperimenti mentali . . . . .	46
4.4.1	Microscopio . . . . .	46
4.5	L'equazione di Schrodinger . . . . .	47
4.5.1	Valori attesi e operatori . . . . .	49
4.6	Autovalori e autofunzioni . . . . .	50
4.6.1	Ordine degli operatori . . . . .	51
4.7	Equazione di Schrodinger: caso indipendente dal tempo . . . . .	51
4.8	Buca infinita unidimensionale . . . . .	52
4.9	Buca infinita tridimensionale . . . . .	55
4.10	Modello quantistico dell'atomo di idrogeno . . . . .	56
4.11	Momento angolare . . . . .	59
4.12	Transizioni tra orbitali . . . . .	61
4.13	Regole di selezione . . . . .	62
4.14	Esperimento di Zeeman . . . . .	63
4.15	Esperimento di Stern e Gerlach . . . . .	65
4.16	Spin e struttura fine dell'idrogeno . . . . .	67
4.17	Momento angolare totale . . . . .	68
4.18	Principio di esclusione di Pauli (forma debole) . . . . .	69

4.19 Principio di esclusione di Pauli (forma forte) . . . . .	71
4.19.1 Legge di Hund . . . . .	71
<b>5 Bibliografia</b>	<b>72</b>

# Introduzione

Buonsalve!

In questo documento ho cercato di riordinare gli appunti di Meccanica Quantistica tratti dal corso di Fisica Moderna tenuto dal professor Flavio Seno presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Padova nel corso del secondo semestre del 2018.

Potrebbero esserci errori di formattazione, parentesi saltate, o peggio, coefficienti/esponenti/segni errati in giro (ma non dovrebbero essere tanti). Se ne sgamate qualcuno, fatemi sapere. Ditemi anche (se avete tempo e non vi scoccia) se ci sono passaggi non chiari.

Per il resto ho anche intenzione (tempo permettendo) di aggiungere qualche immagine carina in qua e in là, per cui ogni tanto potrei aggiornare questo documento. Le modifiche che farò saranno sintetizzate nella tabella in questa pagina.

Prima di iniziare, ultimo disclaimer (che dovrebbe essere scontato dato che non ho una laurea): questi appunti non sono da intendere come sostituzione delle lezioni, o di altre dispense già presenti.

Buon viaggio! :)

*Francesco Manzali, 14/07/2018*

## Aggiornamenti

Data	Aggiunte	Errata corrige	Commenti
<b>14/07/2018</b>	Prima pubblicazione		

Table 1: Cronologia di modifiche/aggiornamenti agli appunti

# 1 Introduzione

Quali sono le grandi domande alla radice delle più moderne teorie fisiche? Si potrebbe pensare a questioni come la complessità del moto dei pianeti, o l'origine dell'universo, o la natura del tempo. Ma la realtà non è vincolata alle nostre aspettative, e a volte anche faccende apparentemente semplici e *pratiche* possono nascondere grandi sorprese.

Avvenne così verso la fine dell'800, in Germania, quando l'Istituto Imperiale di Fisica Tecnica affrontò il problema di illuminare le strade di Berlino. Qual era, senza dubbio, il sistema più efficiente?

Per stabilirlo erano necessarie misure accurate, eseguite con nuovi strumenti e standard originali. E così, nello studio della radiazione emessa da un corpo riscaldato, ci si accorse che le formule finora trovate in fisica classica producevano risposte assurde. Dal tentativo di correzione emerse una nuova teoria, più completa e del tutto rivoluzionaria: la meccanica quantistica.

## 2 Radiazione di corpo nero

Sperimentalmente ci si era accorti già da tempo che la quantità di radiazione emessa da un corpo è correlata con quella assorbita: un buon emettitore è anche un buon assorbitore di energia.

Detta  $\Delta\mathcal{E}$  l'energia scambiata da un corpo di superficie  $S$  in un tempo  $\Delta t$ , si ha che:

$$\Delta\mathcal{E}_{\text{emessa}} = \epsilon S \Delta t; \quad \Delta\mathcal{E}_{\text{ass.}} = A \mathcal{E}_{\text{incidente}}$$

dove  $\epsilon$  è detto **potere emissivo** (o emittanza) e  $A$  è il **parametro di assorbimento**. In particolare, il *potere emissivo* è pari alla quantità di energia emessa da un corpo per unità di superficie e unità di tempo, e perciò si misura in  $Jm^{-2}s^{-1}$  (o  $W/m^2$ ). D'altro canto  $A$  è un coefficiente adimensionale, in quanto è il rapporto (in un dato  $\Delta t$ ) tra energia assorbita ed energia incidente. Chiaramente  $A$  va da 0 (corpo riflettente) a 1 (corpo completamente assorbente), mentre  $\epsilon$  può assumere anche valori maggiori di 1.

Tali costanti dipendono chiaramente dal tipo di materiale utilizzato, ma anche dalla frequenza  $\nu$  della radiazione:

$$\Delta\mathcal{E}_{\text{emessa}}(\nu) = \epsilon(\nu) S \Delta t; \quad \Delta\mathcal{E}_{\text{ass.}}(\nu) = A(\nu) \mathcal{E}_{\text{incidente}}$$

Kirchhoff scoprì che, riscaldato un corpo di un materiale qualsiasi  $M$  ad una temperatura fissata  $T$ , all'equilibrio termico il rapporto tra il potere emissivo e il parametro di assorbimento è dato da una funzione *universale* della sola frequenza  $\nu$  della radiazione e temperatura  $T$ . In formule:

$$\frac{\epsilon^M(\nu, T)}{A^M(\nu, T)} = F(\nu, T)$$

Ciò significa che se consideriamo un ipotetico oggetto con  $A = 1$ , la funzione  $F(\nu, T)$  è pari al potere emissivo di tale oggetto, che è detto **corpo nero**.

È immediato notare che il potere emissivo di qualsiasi altro corpo sarà una frazione di quello del corpo nero:

$$\epsilon^M(\nu, T) = A^M(\nu, T) F(\nu, T) = A^M(\nu, T) \epsilon^{\text{Nero}}(\nu, T)$$

*Potere emissivo  
e parametro  
d'assorbimento*

*Teorema  
di Kirchhoff*

*Def. corpo nero*

visto che  $A$  è compreso tra 0 e 1.

Il rapporto tra la potenza emessa per unità di superficie del corpo (ossia il suo potere emissivo) e quella emessa dal corrispondente corpo nero alla stessa temperatura è detto **emissività**. Dalla relazione appena vista si ha, immediatamente, che il parametro di assorbimento e l'emissività di ogni oggetto sono uguali (all'equilibrio termico!).

*Emissività*

**Dimostrazione** L'idea di base è che un oggetto, all'equilibrio termico, emette tanta energia quanta ne assorbe (per ogni frequenza fissata). Se così non fosse, potremmo mettergli vicino un altro oggetto alla stessa temperatura, e vi sarebbe un passaggio di calore, fra i due, che potremmo sfruttare per compiere del lavoro, violando il secondo principio della termodinamica.

*Dim. Kirchhoff*

L'uguaglianza deve valere per ogni lunghezza d'onda, sennò basta un semplice filtro per isolare la frequenza sbilanciata e ottenere il trasferimento di calore proibito.

Basta allora considerare un corpo nero in equilibrio termico con un corpo di un qualsiasi materiale ad una temperatura  $T$ . Tale corpo dovrà assorbire dell'energia e rimetterla *mantenendo* la distribuzione energetica del corpo nero. Se quest'ultimo emette  $\epsilon^0(\nu, T)$  allora il corpo arbitrario assorbirà  $A^M(\nu, T)\epsilon^0(\nu, T)$  e rimetterà la stessa quantità di energia, ossia:

$$\epsilon^M(\nu, T) = \epsilon^0(\nu, T)A^M(\nu, T)$$

Tutti i corpi neri seguono la stessa distribuzione d'energia, indipendentemente dal materiale (o potremmo metterne due vicini e sfruttare il trasferimento di calore per opportune frequenze). Segue allora che il rapporto tra  $\epsilon^M(\nu, T)$  e  $A^M(\nu, T)$  è una funzione universale della sola frequenza  $\nu$  e temperatura  $T$ , come si voleva dimostrare.

*Corpo nero è indep. dal materiale*

In parole povere, è il teorema di Kirchhoff a far sì che un cubetto nero e un cubetto bianco, posti in un calorimetro, all'equilibrio termico non cambino di temperatura, poiché nonostante il cubetto nero assorba molta più energia di quello bianco, allo stesso tempo ne emette di più.

Serve ora un modo per misurare  $F(\nu, T)$ , o  $\epsilon^0(\nu, T)$ . Un'idea è realizzare un corpo nero e misurare la radiazione che emette.

*Radiazione di cavità*

Un buon modo per farlo è tramite una cavità riscaldata, in cui viene fatto un piccolo foro. La radiazione emessa all'interno ha una probabilità molto ridotta di uscire dalla cavità, e perciò tende a rimanere confinata all'interno, dove viene assorbita dopo un certo numero di riflessioni consecutive. Per questo spesso si usa il termine **radiazione di cavità** per riferirsi alla radiazione emessa da un corpo nero.

Possiamo immaginare la cavità come piena di un "gas di fotoni" di densità energetica costante, ricavata dalle formule dell'elettromagnetismo:

$$u = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2 \xrightarrow{\text{c.g.s.}} \frac{1}{8\pi} (E^2 + B^2)$$

(ricordando che nel passaggio al cgs si ha  $1/(4\pi\epsilon_0) = 1$ , e sia  $E$  che  $B$  hanno la stessa unità di misura). In particolare,  $u$  dipende solo da  $\nu$  e  $T$ , e non da forme<sup>1</sup> e materiali (i corpi neri sono tutti equivalenti tra loro).

Data  $u$ , qual è l'intensità misurata all'uscita della cavità?

Nel caso più semplice di **radiazione collimata** che incide normalmente contro

*Radiazione collimata in incidenza normale*

<sup>1</sup>Un'idea a riguardo consiste nel considerare le possibili frequenze che circolano nella cav-

una parete con un foro di area  $\Delta S$ , in un tempo  $\Delta t$  la radiazione che esce è quella contenuta in un cilindro di volume  $(\Delta S)(c\Delta t)$

L'intensità è allora data dalla potenza per unità di superficie:

$$I = \frac{\Delta \mathcal{E}}{\Delta S \Delta t} = \frac{u \tau}{\Delta t \Delta S} = \frac{u(c\Delta t \Delta S)}{\Delta t \Delta S} = uc$$

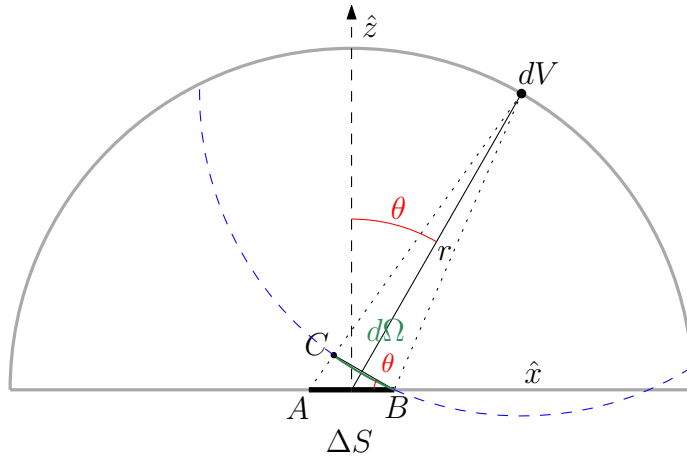


Fig. 1: Cavità semisferica

Nel caso di una **cavità semisferica** (modello di corpo nero), invece, il conto è un po' più complesso. Fissiamo innanzitutto un sistema di coordinate sferiche. Si ponga l'apertura  $\Delta S$  sul piano  $xy$ , per cui  $\hat{z}$  è normale ad essa. Dato un punto qualsiasi nella cavità, la sua distanza dal centro di  $\Delta S$  è  $r$ , mentre l'angolo con la normale  $z$  è dato da  $\theta$ , e  $\varphi$  rappresenta l'angolo con il semiasse positivo delle  $x$ . Consideriamo inoltre  $\Delta S$  piccolo rispetto alle dimensioni della cavità.

Il sistema è rappresentato in sezione in figura 1 (l'angolo  $\varphi$  è quello che si ottiene ruotando la figura attorno a  $\hat{z}$ ).

In queste coordinate l'elemento di volume è dato (dal determinante dello jacobiano del cambiamento di base) da  $dV = r^2 \sin \theta d\theta dr d\varphi$ .

Se la cavità è all'equilibrio termico allora in essa è presente una densità di energia  $u$  costante. L'energia contenuta in un volumetto  $dV$  sarà perciò  $d\mathcal{E}' = u dV$ . Tale energia è irradiata uniformemente in tutte le direzioni, come indicato dall'arco circolare tratteggiato in blu. Solo la parte in  $d\Omega$ , tuttavia, "punta" verso l'apertura.

L'energia che raggiunge l'uscita sarà perciò:

$$d\mathcal{E} = \frac{d\Omega}{4\pi} d\mathcal{E}'$$

dove  $d\Omega$  è l'angolo solido sotteso da  $\Delta S$  visto da  $dV$ . Visto che  $\Delta S$  è piccolo,

ità. La maggior parte delle onde non è risonante, e perciò si smorza velocemente. Ci saranno però frequenze di risonanza che corrispondono alle *onde stazionarie* della cavità. Tuttavia l'energia di queste ultime cresce con la frequenza, e perciò la maggior parte dell'energia sarà nelle armoniche più alte, la cui lunghezza d'onda è piccola rispetto a qualsiasi sistema macroscopico. Ciò significa che cavità di diversa forma sono - almeno macroscopicamente - equivalenti.

*Cavità  
semisferica*

possiamo approssimare  $d\Omega$  con la corda  $BC$ , che sarà pari a  $\Delta S \cos \theta$ .<sup>2</sup> Il raggio del cerchio tratteggiato in blu è circa  $r$  (specialmente se  $\Delta S$  è piccolo), e quindi per ottenere l'angolo solido  $d\Omega$  basta dividere l'area sottesa per  $r^2$ :

$$d\Omega = \frac{\Delta S \cos \theta}{r^2}$$

Mettendo tutto insieme si ottiene:

$$d\mathcal{E} = \frac{u\Delta S \cos \theta}{4\pi} \frac{1}{r^2} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \frac{u\Delta S \cos \theta \sin \theta}{4\pi} dr d\theta d\varphi$$

Escludendo il termine di volume,  $u\Delta S \cos \theta / (4\pi r^2)$  è la densità di energia di  $dV$  vista dall'apertura. In altre parole, misurando l'energia che attraversa il foro partendo da  $dV$  in una cavità emisferica con densità energetica  $u$  costante si ottiene lo stesso risultato che considerando una radiazione di densità  $u\Delta S \cos \theta / (4\pi r^2)$  che incide perpendicolarmente contro l'apertura.

Per ottenere l'energia totale che passa attraverso la fenditura in un tempo  $\Delta t$  basta quindi integrare all'interno del volume di una semisfera di raggio  $c\Delta t$ :

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E} &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \int_0^{c\Delta t} dr \frac{u\Delta S}{4\pi} \cos \theta \sin \theta = \frac{(2\pi)(c\Delta t)u\Delta S}{4\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta \cos \theta d\theta \\ &= \frac{uc\Delta S\Delta t}{2} \left[ \frac{\sin^2 \theta}{2} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{uc\Delta S\Delta t}{4} \end{aligned}$$

Da cui l'intensità è data da:

$$I = \frac{\Delta\mathcal{E}}{\Delta t \Delta S} = \frac{1}{4} uc$$

*Intensità  
all'uscita di una  
cavità emisferica*

Anche in questo caso, perciò,  $I$  è proporzionale alla densità energetica  $u$  presente all'interno della cavità, che dipende a sua volta solo da  $\nu$  e da  $T$ .

Resta ora da comprendere l'esatta dipendenza funzionale di  $u$  da  $\nu$  e  $T$ . Misurando l'intensità di cavità a diversa temperatura si notano sperimentalmente due importanti fatti:

1. **Legge di Stefan-Boltzmann** L'intensità totale emessa dalla cavità lungo tutto lo spettro di frequenze (ossia l'integrale della curva di  $I$  in funzione di  $\lambda$ ) aumenta con la quarta potenza della temperatura:

*Legge di Stefan-Boltzmann*

$$I_{tot} = \sigma T^4; \quad \sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2}$$

2. **Legge di Wien** La frequenza di massima emissione è direttamente proporzionale alla temperatura della cavità (equivalentemente, la relativa lunghezza d'onda è inversamente proporzionale alla temperatura):

*Legge di Wien*

$$\lambda_{max} T = 2.898 \cdot 10^{-3} mK$$

---

<sup>2</sup> $CB$  è perpendicolare a  $OdV$ , dove  $O$  è il centro di  $\Delta S$ , e  $AB$  è perpendicolare alla verticale. Perciò  $CBA$  è l'angolo ottenuto dalle perpendicolari a due rette che formano un angolo  $\theta$  tra loro, e quindi sarà anch'esso pari a  $\theta$ . In approssimazione di  $\Delta S$  piccolo possiamo considerare  $ABC$  rettangolo.



Da considerazioni termodinamiche, si giunge alla seguente espressione funzionale per  $u(\nu, T)$ <sup>3</sup>:

$$u(\nu, T) = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

dove  $F(\nu/T)$  è una funzione che dipende solo dal rapporto tra  $\nu$  e  $T$ , e non dai valori assoluti delle due grandezze.

Tale espressione è perfettamente compatibile con i due risultati sperimentali appena visti. Infatti, differenziando per cercare i punti critici:

$$\frac{du}{d\nu} = 3\nu^2 F\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu^3}{T} F'\left(\frac{\nu}{T}\right) = \nu^2 \left[ 3F\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu}{T} F'\left(\frac{\nu}{T}\right) \right] = \nu^2 G\left(\frac{\nu}{T}\right)$$

dove  $G$  è una certa funzione del rapporto tra  $\nu/T$ . Ma se  $G = 0$  per  $\nu_1/T_1 = a$ , allora  $G$  sarà nulla anche per tutti gli altri rapporti uguali  $a = \nu_2/T_2 = \nu_3/T_3 \dots$ , da cui si giunge a:

$$\nu = aT$$

ossia la legge di Wien. D'altro canto, integrando  $u$ :

$$\int u(\nu, T) d\nu = \int \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right) d\nu \xrightarrow{\nu/T=x} T^4 \int x^3 F(x) dx$$

e si ottiene la legge di Stefan.

## 2.1 Trattazione termodinamica

Proviamo a ricavare più dettagli su  $u$  analizzando la termodinamica del problema. Cerchiamo di determinare, in primo luogo, la pressione generata dalla radiazione di densità  $u$  all'interno di una cavità.

Se una radiazione collimata incide perpendicolarmente su una parete piana, la quantità di moto della radiazione incidente sarà data da:

$$p_x^I = \frac{\Delta\mathcal{E}}{c} = \frac{u(c\Delta t\Delta S)}{c} = u\Delta t\Delta S$$

dove la quantità di moto è pari a  $\Delta\mathcal{E}/c$  per le formule della relatività (essendo i fotoni senza massa).  $\Delta\mathcal{E}$  è data a sua volta dall'energia contenuta in un cilindro di base  $\Delta S$  e altezza  $c\Delta t$ .

La radiazione urta contro la parete, e la sua quantità di moto cambia di segno alla riflessione. L'impulso della radiazione è perciò dato da:

$$\Delta p_x^{\text{rad}} = p_x^f - p_x^i = (-u\Delta t\Delta S) - (u\Delta t\Delta S) = -2u\Delta t\Delta S$$

e la parete subirà un impulso opposto pari a  $\Delta p_x^{\text{par}} = 2u\Delta t\Delta S$ . Ma allora la forza media esercitata sulla parete sarà l'impulso diviso il tempo della riflessione, e la pressione sarà la forza per unità d'area:

$$F_x = \frac{\Delta p_x^{\text{par}}}{\Delta t} = 2u\Delta S \Rightarrow P = \frac{F_x}{\Delta S} = 2u$$

Se però la radiazione incide obliquamente su  $\Delta S$ , come quando parte dalle

*Pressione di radiazione contro una superficie piana*

*Pressione di radiazione generata da una cavità semisferica*

<sup>3</sup>Espressione funzionale per  $u$

pareti curve di una cavità emisferica, sarà necessario proiettare l'impulso lungo la verticale:

$$\Delta p_z = \underbrace{\frac{2d\mathcal{E}}{c}}_{\Delta p} \cos \theta; \quad d\mathcal{E} = \frac{u\Delta S \cos \theta \sin \theta}{4\pi} dr d\theta d\varphi$$

Integrando sulla semisfera si trova l'impulso totale:

$$\Delta p_z^{tot} = \frac{u}{4\pi} \frac{2}{c} \Delta S \int_0^{c\Delta t} dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \frac{r^2 \sin \theta \cos^2 \theta}{r^2} = \frac{1}{3} u \Delta t \Delta S$$

e quindi la pressione sarà pari a  $\Delta p_z^{tot}/(\Delta t \Delta S) = \frac{1}{3}u$ . Perciò si può passare da una cavità a densità energetica  $u$  ad un sistema equivalente in cui radiazione collimata a densità di energia  $u/3$  incide una parete piana, e la pressione sulla parete sarà la stessa.

Considerando quest'ultima parete piana come un pistone mobile, e nell'approssimazione di una trasformazione quasistatica, vale il primo principio della termodinamica:

*Trattazione termodinamica*

$$\delta Q = dU + PdV$$

dove l'energia interna  $U$  è pari a  $uV$ , e la pressione  $P$  è quella calcolata, ossia  $u/3$ :

$$\delta Q = d(uV) + \frac{u}{3}dV = duV + u dV + \frac{u}{3}dV = \frac{4}{3}u dV + V \frac{du}{dT}dT$$

La variazione infinitesima dell'entropia è  $dS = \delta Q/T$ , perciò:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{4}{3} \frac{u}{T}\right) dV + \left(\frac{V}{T} \frac{du}{dT}\right) dT; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3} \frac{u}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{T} \frac{du}{dT}$$

Derivando ulteriormente le due derivate, la prima rispetto a  $T$  e la seconda rispetto a  $V$ , si ottengono due derivate seconde che devono essere uguali per Schwarz:

$$-\frac{4}{3} \frac{u}{T^2} + \frac{4}{3} \frac{1}{T} \frac{du}{dT} = \frac{1}{T} \frac{du}{dT} \Rightarrow \frac{1}{3} \frac{1}{T} \frac{du}{dT} = \frac{4}{3} \frac{u}{T^2} \Rightarrow \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T}$$

Integrando entrambi i membri si ottiene  $u = AT^4$ , compatibile con la legge di Stefan (in quanto l'intensità, che è proporzionale a  $u$  come già osservato, varia con la quarta potenza della temperatura).  $A$  è una costante che non può essere determinata usando solo la termodinamica.

## 2.2 Rayleigh-Jeans e la catastrofe ultravioletta

Proviamo a determinare un'espressione più completa per  $u$  applicando direttamente le equazioni di Maxwell.

Consideriamo come cavità un cubo di lato  $L$  con pareti metalliche (che quindi riflettono la radiazione). Utilizziamo delle coordinate cartesiane.

Poiché il cubo non contiene cariche o correnti, le equazioni di Maxwell (nel sistema cgs) sono date da:

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \end{cases} \wedge \begin{cases} \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E} \end{cases}$$

Si ricavano immediatamente le derivate temporali di  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{E} = c \vec{\nabla} \times \vec{B}; \quad \frac{\partial}{\partial t} \vec{B} = -c \vec{\nabla} \times \vec{E}$$

Derivando ancora rispetto al tempo:

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

Dalla relazione vettoriale  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}$  si ottiene:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = -c^2 (\underbrace{\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E})}_{=0} - \nabla^2 \vec{E}) \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = c^2 \nabla^2 \vec{E}$$

ossia l'**equazione delle onde**, le cui componenti hanno la forma:

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2}(x, y, z, t) = c^2 \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} E_x + \frac{\partial^2}{\partial y^2} E_x + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_x \right]$$

Sia  $\psi(x, y, z, t)$  una soluzione, che perciò verifica  $\partial^2 \psi / \partial t^2 = c^2 \nabla^2 \psi$ . Cerchiamo  $\psi$  in forma **separabile**:

*Equazione delle onde nella cavità*

$$\psi(x, y, z, t) = \phi(x, y, z) f(t)$$

Sostituendo nell'equazione differenziale si ottiene:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x, y, z, t) = c^2 \nabla^2 \psi(x, y, z, t) \Rightarrow \phi(x, y, z) \frac{\partial^2}{\partial t^2} f(t) = c^2 f(t) \nabla^2 \phi(x, y, z) \Rightarrow \frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dt^2} = c^2 \frac{\nabla^2 \phi}{\phi}$$

Poiché l'uguaglianza vale per ogni  $x, y, z$  e  $t$ , allora inevitabilmente i due membri devono essere uguali ad una costante, che diciamo  $-\omega^2$ . (4)

Otteniamo perciò:

$$\frac{d^2 f}{dt^2} + \omega^2 f = 0; \quad \nabla^2 \phi = -\frac{\omega^2}{c^2} \phi$$

La prima equazione è quella di un oscillatore armonico, e un integrale generale è dato da  $f(t) = A e^{i(\omega t + \delta)}$ .

Per la seconda, procediamo scomponendo  $\phi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ . Sostituendo nell'equazione si ottiene:

$$\ddot{X}(x)Y(y)Z(z) + X(x)\ddot{Y}(y)Z(z) + X(x)Y(y)\ddot{Z}(z) = -\frac{\omega^2}{c^2} X(x)Y(y)Z(z)$$

e dividendo tutto per  $XYZ$  si giunge a:

$$\underbrace{\frac{\ddot{X}}{X}}_{-k_x^2} + \underbrace{\frac{\ddot{Y}}{Y}}_{-k_y^2} + \underbrace{\frac{\ddot{Z}}{Z}}_{-k_z^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} \Rightarrow \frac{\ddot{X}}{X} = -\frac{\omega^2}{c^2} - \frac{\ddot{Y}}{Y} - \frac{\ddot{Z}}{Z} = -k_x^2 \quad (1)$$

<sup>4</sup>Poiché  $\omega$  è complesso, effettivamente questa forma è generica. Considerare proprio  $-\omega^2$  fa sì che ad  $\omega$  reale corrispondano le soluzioni ondulatorie che ci interessano maggiormente, e quindi semplifica la forma. In questo caso, se  $\omega$  è immaginario puro, si può osservare che le soluzioni sono esponenziali decrescenti.

Poiché l'uguaglianza vale per ogni  $x, y, z$  allora l'espressione è costante: basti infatti selezionare un certo valori per  $y$  e  $z$  e  $\ddot{X}/X$  sarà pari ad una costante  $\forall x$ . Reiterando il ragionamento si ha che anche  $\ddot{Y}/Y$  e  $\ddot{Z}/Z$  sono costanti, e rispettivamente pari a  $-k_y^2$  e  $-k_z^2$ . Tali costanti  $k_x, k_y$  e  $k_z$  sono dette **costanti di disaccoppiamento**.

Possiamo ora giungere ad una soluzione:

$$\begin{cases} \frac{\ddot{X}}{X} = -k_x^2 \\ \frac{\ddot{Y}}{Y} = -k_y^2 \\ \frac{\ddot{Z}}{Z} = -k_z^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \ddot{X} + k_x^2 X = 0 \\ \ddot{Y} + k_y^2 Y = 0 \\ \ddot{Z} + k_z^2 Z = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} X(x) = X_0 \sin(k_x x + \alpha) \\ Y(y) = Y_0 \sin(k_y y + \beta) \\ Z(z) = Z_0 \sin(k_z z + \gamma) \end{cases}$$

Mettendo insieme tutte le soluzioni, si ha che  $\psi(x, y, z, t) = \phi(x, y, z)f(t) = X(x)Y(y)Z(z)f(t)$ , ossia:

*Soluzioni  
ondulatorie*

$$\begin{cases} E_x(x, y, z, t) = E_1 \sin(k_x x + \alpha_1) \sin(k_y y + \beta_1) \sin(k_z z + \gamma_1) \sin(\omega t) \\ E_y(x, y, z, t) = E_2 \sin(k_x x + \alpha_2) \sin(k_y y + \beta_2) \sin(k_z z + \gamma_2) \sin(\omega t) \\ E_z(x, y, z, t) = E_3 \sin(k_x x + \alpha_3) \sin(k_y y + \beta_3) \sin(k_z z + \gamma_3) \sin(\omega t) \end{cases}$$

Bisogna ora imporre le **condizioni al contorno**. Per prima cosa, le pareti del cubo sono metalliche, per cui le componenti del campo parallele ad esse si annullano sulle pareti.

*Condizioni al  
contorno: pareti*

Per esempio, per le pareti  $y = 0$  e  $z = 0$  si ha  $E_x = 0$ . Imponendolo:

$$\begin{aligned} y = 0 &\Rightarrow E_x = (\dots) \sin(\beta_1)(\dots) = 0 \Rightarrow \beta_1 = 0 \\ z = 0 &\Rightarrow E_x = (\dots)(\dots) \sin(\gamma_1) = 0 \Rightarrow \gamma_1 = 0 \end{aligned}$$

Analogamente,  $E_y = 0$  per  $x = 0$  e  $z = 0$ , e quindi si ha  $\alpha_2 = \gamma_2 = 0$ , mentre da  $E_z = 0$  per  $x = 0$  e  $y = 0$  si ha  $\alpha_3 = \beta_3 = 0$ .

Considerando anche le pareti distanti  $L$  dall'origine, si ha che  $E_x = 0$  per  $y = L$ , da cui:

$$E_x = (\dots) \sin(k_y L)(\dots) = 0 \Rightarrow k_y L = n_y \pi; \quad n_y \in \mathbb{N}$$

ossia l'onda deve avere un numero intero di periodi tra  $x = 0$  e  $x = L$ .

Reiterando per le altre facce si trovano altre condizioni:

$$\begin{cases} k_x = n_x \frac{\pi}{L} \\ k_y = n_y \frac{\pi}{L} \\ k_z = n_z \frac{\pi}{L} \end{cases}$$

Sostituendo in (1) si ottiene:

$$(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\omega^2}{c^2} \Rightarrow \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\omega^2}{c^2}$$

Bisogna poi imporre l'assenza di cariche interne:  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ , da cui:

*Condizioni al  
contorno: assenza  
di cariche* 12

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = 0$$

Inserendo le soluzioni e calcolando:

$$0 = k_x E_1 \cos(k_x x + \alpha_1) \sin(k_y y) \sin(k_z z) + \\ k_y E_2 \sin(k_x x) \cos(k_y y + \beta_2) \sin(k_z z) + \\ k_z E_3 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z + \gamma_3)$$

poiché l'uguaglianza deve valere per ogni  $x, y, z$ , i tre termini devono "oscillare in fase", ossia  $\alpha_1 = \beta_2 = \gamma_3 = \pi/2$ , in modo che  $\cos(k_x + \alpha_1) = \sin(k_x x)$  e così via. A questo punto il termine periodico si può semplificare e si ottiene la condizione:

$$0 = -(k_x E_1 + k_y E_2 + k_z E_3) \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \Rightarrow k_x E_1 + k_y E_2 + k_z E_3 = 0$$

Sostituendo tutte le condizioni al contorno nella soluzione, si ottiene:

$$\begin{cases} E_x = E_1 \sin(k_x x + \pi/2) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \sin(\omega t) \\ E_y = E_2 \sin(k_x x) \sin(k_y y + \pi/2) \sin(k_z z) \sin(\omega t) \\ E_z = E_3 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z + \pi/2) \sin(\omega t) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} E_x = E_1 \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \sin(\omega t) \\ E_y = E_2 \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z) \sin(\omega t) \\ E_z = E_3 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z) \sin(\omega t) \end{cases}$$

con

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L}; k_y = n_y \frac{\pi}{L}; k_z = n_z \frac{\pi}{L}; k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

*Equazioni dei modi normali*

Queste sono le **equazioni dei modi normali**.

Ad ogni scelta di  $k_x, k_y$  e  $k_z$  corrisponde un vettore d'onda  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ , ossia un'onda che si propaga in tale direzione con lunghezza d'onda data da:

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}$$

Fissata la direzione  $\vec{k}$ , una generica onda è data dalla combinazione lineare di *due onde* di polarizzazione perpendicolare tra loro. Ciascuna di queste possibilità è detta **modo** di oscillazione della cavità di partenza<sup>5</sup>.

Vogliamo ora contare il numero di modi tra una frequenza  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ , assegnare a ciascuno di essi un'energia e trovare quindi un'espressione per  $u(\nu, T)$ .

Partiamo rappresentando la situazione nello spazio. Possiamo visualizzare i modi come punti di coordinate  $k_x, k_y, k_z$  (ricordando che ad ogni punto corrispondono *due* modi, per quando detto sulle polarizzazioni). Quanti modi vi sono tra  $k$  e  $k + dk$ ?

Osserviamo che la distanza tra un modo e quello adiacente è  $\Delta k = \pi/L$ , da cui:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\pi}{L} \frac{\lambda}{2\pi} = \frac{\lambda}{2L} \ll 1$$

<sup>5</sup>Matematicamente, lo si nota dal fatto che, fissati  $k_x, k_y, k_z$ , c'è solo una condizione sui valori di  $E_1, E_2, E_3$ , ossia quella data da  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ . Vi sono quindi due gradi di libertà nella scelta dei valori di  $E_i$ , che corrispondono alle due polarizzazioni possibili. Qui con "gradi di libertà" si intende una scelta di valori linearmente indipendenti tra loro: es.  $E_1 = 1, E_2 = 0$ , oppure  $E_1 = 0$  e  $E_2 = 1$  (ed  $E_3$  univocamente determinato in entrambi i casi). Tutte le situazioni possibili sono combinazioni lineari di questi due vettori "base" fondamentali.

ossia a valori di  $\lambda$  usuali (l'infrarosso corrisponde a  $\lambda$  tra 700nm e 1mm) corrispondono  $k$  molto grandi, cosa che corrisponde a considerare una sfera molto ampia centrata sull'origine dello spazio dei modi. Variando di  $dk$  il raggio di questa sfera, la sua superficie varia come  $k^2$  (numero enorme) per cui essa ingloba molti modi. Tutto ciò giustifica una discussione *continua*, anche se normalmente i modi sono punti (e quindi discreti).

In definitiva, il numero di modi tra  $k$  e  $k + dk$  è dato dal volume "spazzato" dalla sfera di raggio  $k$  che si espande fino a  $k + dk$ , pari a  $4\pi k^2 dk$ , diviso per il "volume elementare" di ogni modo, pari a  $\Delta k^3 = (\pi/L)^3$ :

$$N(k)dk = 2 \frac{4\pi}{8} k^2 dk \frac{1}{(\pi/L)^3} = L^3 \frac{k^2}{\pi^2} dk = V \left( \frac{k}{\pi} \right)^2 dk$$

I coefficienti aggiuntivi sono dati dal fatto che  $k_x, k_y, k_z$  assumono solo valori positivi, e quindi ci si riduce ad un ottante della sfera (volume va diviso per 8), e che ogni punto in questo spazio corrisponde a 2 modi (per le polarizzazioni). Effettuiamo quindi un cambio di variabile per passare alla frequenza:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{c} \nu; \quad dk = \frac{2\pi}{c} d\nu \Rightarrow N(\nu)d\nu = \underbrace{\frac{V}{\pi^2} \left( \frac{2\pi}{c} \right)^3}_{k^2 dk} \nu^2 d\nu = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 d\nu \quad (2)$$

Qual è l'energia di ogni modo?

Per prima cosa, ciascun modo ha lo stesso numero di gradi di libertà di un oscillatore armonico unidimensionale, nel senso che in entrambi i casi l'energia è la somma di due contributi (uno elettrico e uno magnetico nel caso elettromagnetico, uno potenziale e uno cinetico nel caso armonico), con due variabili indipendenti (ampiezza e fase nel caso elettromagnetico, costante elastica e allungamento in quello armonico)<sup>6</sup>.

*Energia di ogni modo*

A tal proposito, il **principio di equipartizione dell'energia**, già usato efficacemente in termodinamica per predire i calori specifici dei gas, associa ad ogni grado di libertà un'energia media pari a  $\frac{1}{2}k_B T$ . Perciò, ad ogni modo elettromagnetico (che corrisponde a 2 gradi di libertà) è associata un'energia media pari a  $k_B T$ .

*Principio di equipartizione dell'energia*

L'idea dietro a ciò è che modi a frequenze più elevate hanno più energia, ma avvengono anche con una probabilità minore.

Tale risultato deriva dall'applicazione della statistica di Boltzmann. Rappresentiamo i modi come oscillatori armonici, ossia "particelle" che oscillano attorno ad una posizione d'equilibrio, come in un gas all'equilibrio. La probabilità  $P(\mathcal{E})$  che tale sistema abbia complessivamente un'energia compresa tra  $\mathcal{E}$  e  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$  è data dalla funzione di Boltzmann:

*Giustificazione della ripartizione dell'energia*

$$P(\mathcal{E}) = \frac{g(\mathcal{E})e^{-\beta\mathcal{E}}}{Z(T)}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}; \quad Z(T) = \int g(\mathcal{E})e^{-\beta\mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

dove  $g(\mathcal{E})$  è il numero di stati possibili con energia tra  $\mathcal{E}$  e  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ , e  $e^{-\beta\mathcal{E}}$  rappresenta la probabilità che ciascuno di questi stati venga occupato, mentre  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K$  è detta *costante di Boltzmann*.  $Z(T)$ , detta **funzione di ripartizione**, funge invece da costante di normalizzazione (per far sì che

<sup>6</sup>Il che è sensato dato che la radiazione in una cavità (corpo nero) è prodotta da elettroni che oscillano sulle sue pareti.

$\int P(\mathcal{E})d\mathcal{E} = 1$  come ci si aspetta da una probabilità).

Nel caso in esame,  $g(\mathcal{E})$  è una costante. Infatti, fissata  $E = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{p_x^2}{2m}$ , vogliamo contare tutti i modi possibili per scegliere  $k_x$  e  $p_x$  senza cambiare il risultato. Possiamo rappresentare questi due gradi di libertà come gli assi di un piano cartesiano, in cui l'espressione per  $E$  si traduce in un'ellisse di semiassi:

$$x_m = \sqrt{\frac{2E}{k}}; \quad p_m = \sqrt{2mE}$$

Immaginiamo che un quadratino  $dx dp_x$  in questo piano contenga  $c$  stati, con  $c$  che rappresenta quindi la "densità di stati", che per ora lasciamo come parametro. Allora il numero di stati  $S(\mathcal{E})$  ad energia  $\mathcal{E}$  è dato dall'area dell'ellisse moltiplicata per  $c$ :

$$S(\mathcal{E}) = c\pi x_m p_m = c\pi \sqrt{\frac{2E}{k}} \sqrt{2mE} = 2c\pi E \sqrt{\frac{m}{k}}$$

Per trovare il numero di stati tra  $\mathcal{E}$  e  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$  (ossia  $g(\mathcal{E})$ ) basta allora differenziare:

$$g(\mathcal{E}) = \frac{dS(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} = 2c\pi \sqrt{\frac{m}{k}} = \text{cost}$$

Poiché  $g(\mathcal{E})$  è costante, possiamo portarlo fuori dagli integrali al numeratore e al denominatore di  $P(\mathcal{E})$  e semplificarlo. L'espressione per  $P(\mathcal{E})$  diventa quindi:

$$P(\mathcal{E}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{E}}}{\int_0^{+\infty} e^{-\beta\mathcal{E}} d\mathcal{E}}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

L'energia media di ciascuna particella/oscillatore è data dal valore atteso della distribuzione di probabilità:

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{\int_0^{+\infty} \mathcal{E} e^{-\beta\mathcal{E}} d\mathcal{E}}{\int_0^{+\infty} e^{-\beta\mathcal{E}} d\mathcal{E}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \int_0^{+\infty} e^{-\beta\mathcal{E}} d\mathcal{E}$$

Calcolando l'integrale:

$$\int_0^{+\infty} e^{-\beta\mathcal{E}} d\mathcal{E} = -\frac{1}{\beta} [e^{-\beta\mathcal{E}}]_0^{+\infty} = \frac{1}{\beta}$$

e perciò:

$$\bar{\mathcal{E}} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left( \frac{1}{\beta} \right) = \frac{\partial}{\partial\beta} \ln \beta = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

che corrisponde all'energia di ogni modo nel caso elettromagnetico.

Avendo già calcolato il numero di modi in (2), possiamo finalmente ottenere l'energia per unità di volume  $u(\nu, T)$  cercata moltiplicando per l'energia di ogni modo  $\bar{E}$  :

$$u(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 k_B T d\nu$$

*Densità u  
secondo  
Rayleigh-Jeans*

Tale risultato è assurdo: la densità di energia cresce quadraticamente con la frequenza, e perciò diverge per  $\nu$  alte. Ciò significa che riscaldando una cavità essa si riempie di energia infinita: cosa insensata, e ovviamente in completo

disaccordo con gli esperimenti, dove si osserva chiaramente che l'intensità del corpo nero ha un massimo che dipende dalla temperatura (Wien). Da qui l'origine del nome "**catastrofe ultravioletta**".

Il problema è che nei ragionamenti fatti finora non sembra esserci alcun errore. Da una parte si hanno le equazioni di Maxwell, per cui si hanno numerosissime verifiche sperimentali. Dall'altra il principio di equipartizione dell'energia, che deriva dalla termodinamica, anch'essa una teoria fisica completa e ben verificata.

L'idea chiave per risolvere il problema sta nel notare che tale risultato assurdo deriva dall'ipotesi che l'energia possa assumere qualsiasi valore tra 0 e  $+\infty$ , in maniera continua.

Ma potrebbe esistere, come suggerito da Planck, un'energia minima  $\mathcal{E}_0$ , per cui ogni possibile valore di  $\mathcal{E}$  è un multiplo di  $\mathcal{E}_0$ :  $\mathcal{E}_n = n\mathcal{E}_0$ . Allora nel calcolo dell'energia media di ogni modo bisogna sostituire all'integrale una sommatoria:

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} \mathcal{E}_n e^{-\beta \mathcal{E}_n}}{\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta \mathcal{E}_n}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta \mathcal{E}_n}$$

La sommatoria converge (è una serie geometrica):

$$\sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta \mathcal{E}_n} = 1 + e^{-\beta \mathcal{E}_0} + (e^{-\beta \mathcal{E}_0})^2 + \dots = \sum_{n=0}^{+\infty} (e^{-\beta \mathcal{E}_0})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta \mathcal{E}_0}}$$

E ciò porta ad un'energia media pari a:

$$\bar{\mathcal{E}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta \mathcal{E}_0}} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 - e^{-\beta \mathcal{E}_0}) = \frac{\mathcal{E}_0 e^{-\beta \mathcal{E}_0}}{1 - e^{-\beta \mathcal{E}_0}} = \frac{\mathcal{E}_0}{e^{\beta \mathcal{E}_0} - 1}$$

Moltiplicando per il numero di stati si giunge ad una nuova espressione per la densità energetica:

$$u(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\mathcal{E}_0}{e^{\beta \mathcal{E}_0} - 1} d\nu$$

Ma dalla termodinamica si sa che  $u(\nu)$  deve essere della forma  $\nu^3 F(\nu/T)$ . Perciò  $\mathcal{E}_0$  deve essere proporzionale a  $\nu$ , da cui  $\mathcal{E}_0 = h\nu$ , con  $h$  da determinare sperimentalmente:

$$u(\nu) d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu$$

Notiamo che  $\bar{\mathcal{E}}$  tende a  $kT$  per  $\nu \rightarrow 0$ , e a 0 per  $\nu \rightarrow +\infty$ , come desiderato. Inoltre  $\bar{\mathcal{E}}$  ha un massimo per  $\mathcal{E} = 1/\beta$ , rispettando le osservazioni sperimentali (legge di Wien).

Perciò il modello classico (e l'equazione di Rayleigh-Jeans) vale solo per  $\nu \rightarrow 0$ , mentre il modello quantistico di Planck funziona più in generale.

Per illustrare il funzionamento del modello, prendiamo  $\mathcal{E}_0 = 2k_B T$ . Nel caso classico,  $\mathcal{E}$  può assumere tutti i valori tra 0 e  $+\infty$ , e quindi in un sistema di oscillatori avremo numerose particelle con energie tra 0 e  $2k_B T$ , e perciò l'energia media del sistema sarà alta. Nel modello quantistico, invece, ogni oscillatore può avere energia pari a 0 o a multipli di  $2k_B T$ . Ma la probabilità che una particella abbia energia alta è ridotta, e quindi la maggior parte

*Ipotesi di Planck*

*Densità  $u$   
secondo Planck*

*Intuizione  
sull'ipotesi di  
Planck*



delle particelle avrà (in questo caso) energia nulla, abbassando drasticamente la media generale.

Tramite un opportuno cambio di variabile, si può riscrivere la formula in termini di  $\lambda$ . Da  $c = \lambda\nu$  si ricava  $\nu = c/\lambda$  e  $d\nu/d\lambda = -c/\lambda^2$ . Bisogna poi tenere conto che  $u(\lambda)d\lambda = -u(\nu)d\nu$ , in quanto a un  $d\nu$  positivo corrisponde un  $d\lambda$  negativo (se la frequenza sale la lunghezza d'onda cala), e vogliamo mantenere  $u$  positiva. Si ottiene perciò:

$$u(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}$$

Proviamo ora a determinare la costante  $\sigma$  della legge di Stefan  $I = \sigma T^4$  dal modello di Planck. Per farlo basta integrare l'espressione trovata per  $u$  in modo da considerare tutte le frequenze:

*Costante di Stefan-Boltzmann*

$$u = \int_0^{+\infty} u(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{+\infty} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

Effettuando un cambio di variabile:

$$\frac{h\nu}{kT} = x \Rightarrow \nu = \frac{kT}{h} x \Rightarrow d\nu = \frac{kT}{h} dx$$

si giunge a:

$$u = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \underbrace{\int_0^{+\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx}_{\rightarrow \pi^4/15} = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} T^4$$

E l'intensità della radiazione del corpo nero, data da  $I = uc/4$  come calcolato è pari a:

$$I = \frac{2}{15} \frac{\pi^5}{c^2 h^3} k^4 T^4$$

Confrontando con la legge di Stefan, per cui  $I = \sigma T^4$ , si ottiene:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$$

Possiamo anche determinare la costante  $c$  di "densità degli stati" nel piano  $(x, p_x)$ . Dalle considerazioni fatte in precedenza si ha che tra  $\mathcal{E}$  e  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$  vi sono  $2c\pi\sqrt{m/k}d\mathcal{E}$  stati. Equivalentemente, poiché l'energia di ogni stato è multipla di  $\mathcal{E}_0$ , tra  $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$  vi saranno  $d\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$  possibili stati. Ponendo  $\mathcal{E}_0 = h\nu$  e uguagliando:

*Densità degli stati*

$$2c\pi\sqrt{\frac{m}{k}}d\mathcal{E} = \frac{d\mathcal{E}}{h\nu} \Rightarrow \frac{1}{h\nu} = \frac{2c\pi}{2\pi\nu} \Rightarrow c = \frac{1}{h}$$

dove si è usato  $\sqrt{m/k} = \omega = 2\pi\nu$ . Questo significa che vi è una distanza minima tra gli stati nello spazio delle fasi di un oscillatore armonico:  $x$  e  $p_x$  non assumono valori continui, ma quantizzati.

### 2.2.1 Radiazione cosmica di fondo

Secondo la teoria del Big Bang, l'universo ha avuto origine in uno stato a temperatura elevatissima, per poi raffreddarsi espandendosi. Modellizzando la materia come un gas perfetto, risulta che dopo circa 400 mila anni dal principio, l'universo raggiunse una temperatura di 3000K, per cui divenne trasparente alla radiazione elettromagnetica. Dovremmo perciò osservare un segnale di corpo nero proveniente da ogni direzione.

Per l'espansione dell'universo, le lunghezze sono da allora variate di un fattore  $F$ , e i volumi di  $F^3$ , con  $F \sim 1092$ .

### 2.3 Effetto fotoelettrico

Un altro esperimento che conferma la natura quantistica della luce è dato dall'effetto fotoelettrico, il cui setup è visibile in figura 2.

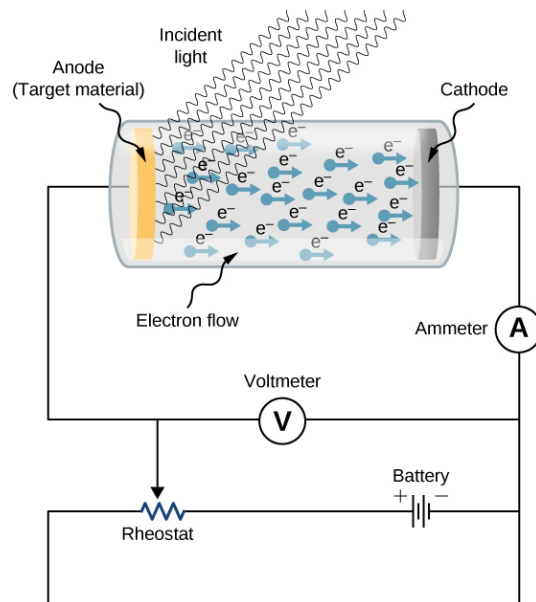


Fig. 2: Schema del setup per l'effetto fotoelettrico

Si osserva che illuminando una lamina in un tubo a vuoto, alcuni degli elettroni che si muovono liberamente sulla superficie metallica vengono liberati. Ponendo un'altra lamina vicino alla prima si osserva allora una debole corrente tra i due elettrodi, che viene misurata da un amperometro.

Si può misurare l'energia degli elettroni liberati applicando alle due lamine una differenza di potenziale che si opponga al loro moto. Se al **potenziale d'arresto**  $\Delta V_0$  non si rileva alcuna corrente, l'energia massima degli elettroni sarà data  $e\Delta V$ .

L'effetto sembra compatibile con la teoria classica: la luce raggiunge la lamina, ed è possibile che parte dell'energia che viene trasmessa in tale modo si trasformi in energia cinetica per qualche elettrone, che riesce così a uscire dalla superficie metallica e dirigersi verso l'altro elettrodo.

Questa spiegazione, tuttavia, non torna con gli esperimenti. Classicamente ci si aspetterebbe:

1. un intervallo di tempo misurabile tra l'accensione della luce e l'emissione dei fotoelettroni (necessario affinché la lamina assorba sufficiente energia)
2. una proporzionalità tra intensità e  $\Delta V_0$ . Usando una luce più intensa, infatti, la lamina assorbe più energia, e quindi la velocità dei fotoelettroni dovrebbe aumentare, modificando il valore del  $\Delta V_0$  necessario a fermarli completamente.

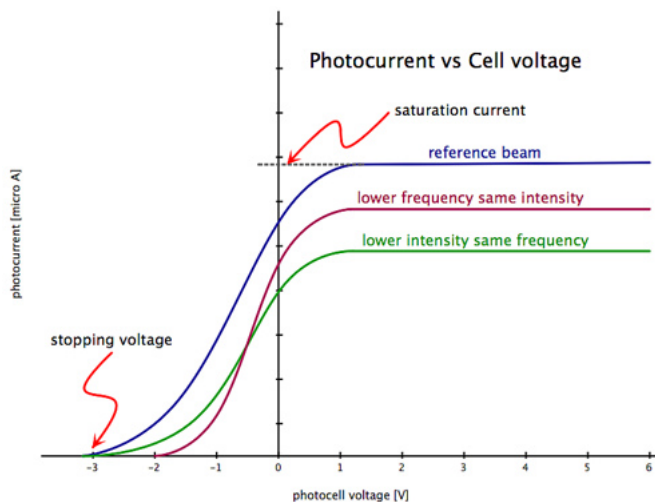


Fig. 3: Risultati sperimentali per l'effetto fotoelettrico

Tuttavia, gli esperimenti rivelano che:

1. Non c'è alcun intervallo di tempo tra assorbimento della radiazione ed emissione dei fotoelettroni entro l'accuratezza di  $10^{-9}$ s, compatibilmente con l'idea che l'emissione avvenga contemporaneamente all'assorbimento della luce.  
Ciò non torna nemmeno dal punto di vista energetico. Illuminando una lamina monoatomica di sodio con un'intensità di  $10^{-6}$ W/m<sup>2</sup> è possibile misurare una corrente tra le due lamine. Tuttavia una lamina monoatomica di 1m<sup>2</sup> di sodio ha  $10^{19}$  atomi, e ci si aspetta che la radiazione incidente si divida equamente su ciascuno di essi: ogni atomo riceve perciò  $10^{-25}$ W. Per arrivare agli eV necessari a liberare un elettrone sarebbero quindi necessari tempi nell'ordine dei mesi.
2. Aumentando l'intensità della luce aumenta la corrente misurata, ma non varia il potenziale d'arresto  $\Delta V_0$ . L'unico modo per variare  $\Delta V_0$  consiste invece nel modificare la **frequenza** della luce incidente: aumentandola gli elettroni sono in media più energetici. In particolare, sotto una certa frequenza  $\nu_0$ , specifica del materiale, nessun elettrone viene mai emesso, indipendentemente dall'intensità della radiazione.

Einstein, riprendendo l'idea di Planck di quantizzazione dell'energia, ipotizza che anche la luce sia composta da pacchetti discreti, detti *fotoni*, ciascuno di energia  $h\nu$ :

$$\mathcal{E} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1240eV \text{ nm}}{\lambda}$$

In questo modo:

1. L'emissione avviene istantaneamente non appena il fotone viene assorbito dall'elettrone. L'energia non è più distribuita sull'intero fronte d'onda (che spazia tutta la superficie del materiale), ma è concentrata in singoli pacchetti.
2. Aumentare l'intensità della sorgente significa aumentare il numero di fotoni, ma non l'energia di ciascuno di essi (che dipende dalla frequenza). Perciò l'energia massima degli elettroni liberati rimane sempre la stessa: al più sarà possibile liberare più elettroni, sviluppando una corrente maggiore.
3. A frequenze più alte corrispondono fotoni più energetici, che possono cedere una maggiore energia agli elettroni e quindi riescono ad accelerarli maggiormente.

Sia  $\phi$  la minima energia necessaria per liberare un elettrone da un particolare materiale. Allora ad essa è associata la frequenza minima  $\nu_0$  necessaria perché un fotone possa liberare un elettrone:

$$\phi = h\nu_0$$

Se un fotone di frequenza  $\nu$  libera un certo elettrone, per conservazione dell'energia si avrà:

$$h\nu = E_k^{max} + \phi$$

dove  $E_k^{max}$  è l'energia cinetica massima disponibile all'elettrone, che sarà quindi pari a  $e\Delta V_0$ , con  $\Delta V_0$  il potenziale d'arresto.

L'energia minima  $\phi$  può essere determinata sperimentalmente facendo ricorso ad un altro esperimento: l'**effetto termoionico**. Si osserva che scaldando un metallo alcuni dei suoi elettroni di superficie vengono sbalzati via. È possibile allora determinare la minima energia necessaria per liberare un elettrone, e si trova che tale energia è molto vicina a quella determinata nell'effetto fotoelettrico.

## 2.4 Esperimento di Young

La spiegazione corpuscolare della luce contrasta con l'esito di alcuni esperimenti, che suggeriscono un comportamento prettamente ondulatorio. Uno di questi è dato dall'esperienza delle due fenditure di Young.

Illuminando di luce monocromatica due fenditure strette e vicine tra loro si proietta su uno schermo una figura d'interferenza, caratteristica di un'interazione di tipo ondulatorio.

Si potrebbe suggerire che la luce sia comunque composta da particelle che si comportano "come onde" quando sono in gruppo (come le molecole sulla superficie di uno specchio d'acqua). Tuttavia, riducendo l'intensità della sorgente al punto da emettere singoli fotoni alla volta si osserva lo stesso una figura d'interferenza.

In tal caso, porre di fronte ad una delle due fenditure un rivelatore per determinare il percorso dei singoli fotoni modifica irreversibilmente il sistema e distrugge l'interferenza.

Siamo così di fronte a due comportamenti distinti e contraddittori - uno corpuscolare e uno ondulatorio - dello stesso oggetto - la luce - che non sono mai

osservabili contemporaneamente. Tale idea costituisce il cosiddetto **principio di incompatibilità** di Bohr.

*Principio di incompatibilità di Bohr*

## 2.5 Effetto Compton

Un'altra conferma della natura particellare della luce deriva dall'effetto Compton.

Un fascio collimato di raggi X con una specifica lunghezza d'onda  $\lambda$  viene fatto incidere su un bersaglio di grafite, e si misurano intensità e lunghezza d'onda del fascio deviato a vari angoli.

Classicamente, ci si aspetta che il campo elettrico oscillante dei raggi X faccia vibrare gli elettroni del bersaglio, che a loro volta generano un'onda elettromagnetica della stessa frequenza iniziale.

Sperimentalmente, invece, per angoli di deviazione  $\neq 0$  si osservano due picchi di intensità, uno a  $\lambda$  e uno a  $\lambda' > \lambda$ .

Compton spiegò tale risultato ipotizzando che i fotoni urtassero elasticamente contro gli elettroni del bersaglio<sup>7</sup>, cedendo quindi parte della loro energia al materiale. In tal modo i fotoni riflessi hanno minor energia, e quindi una lunghezza d'onda maggiore.

Analizziamo quantitativamente il fenomeno. Un fotone di momento iniziale  $\vec{p}_0$  urta, lungo l'asse  $x$ , con un  $e^-$  inizialmente fermo nel sistema di riferimento del laboratorio. Dopo l'urto il fotone viene deviato ad un angolo  $\theta$  con un momento  $\vec{p}_1$ , e l' $e^-$  ad un angolo  $\varphi$  con un momento  $\vec{p}_2$ .

Per conservazione del momento si ha  $\vec{p}_0 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ . Proiettando sugli assi si ha:

$$\begin{cases} p_0 = p_1 \cos \theta + p_2 \cos \varphi \\ p_1 \sin \theta = p_2 \sin \varphi \end{cases}$$

Per semplificare le equazioni eleviamo al quadrato e sommiamo membro a membro:

$$\begin{cases} (p_0 - p_1 \cos \theta)^2 = p_2^2 \cos^2 \varphi \\ p_1^2 \sin^2 \theta = p_2^2 \sin^2 \varphi \end{cases} \Rightarrow p_0^2 + p_1^2 \cos^2 \theta - 2p_0 p_1 \cos \theta + p_1^2 \sin^2 \theta = p_2^2$$

$$\Rightarrow p_0^2 + p_1^2 - 2p_0 p_1 \cos \theta = p_2^2 \quad (3)$$

Applichiamo ora la conservazione dell'energia. Sia  $\mathcal{E} = cp_0$  l'energia del fotone  $\gamma$  prima dell'urto, e  $\mathcal{E}' = cp_1$  quella dopo l'urto. Allora otteniamo:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} + m_e c^2 &= \mathcal{E}' + \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 p_2^2} \Rightarrow c(p_0 - p_1) + m_e c^2 = \sqrt{m_e^2 c^4 + c^2 p_2^2} \\ &\xrightarrow{x^2} \cancel{c^2} (p_0 - p_1)^2 + \cancel{m_e^2 c^4} + 2m_e c^3 (p_0 - p_1) = \cancel{m_e^2 c^4} + \cancel{c^2} p_2^2 \\ &\Rightarrow p_2^2 = (p_0 - p_1)^2 + 2m_e c (p_0 - p_1) \end{aligned} \quad (4)$$

<sup>7</sup>Sperimentalmente si osserva che  $\lambda'$  non dipende dal materiale utilizzato come bersaglio. Compton ipotizzò quindi che gli urti coinvolgessero elettroni liberi. In effetti l'energia dei raggi X è molto superiore a quella della radiazione visibile, che è circa sufficiente a liberare un  $e^-$  da una superficie metallica.

Uguagliando (3) e (4) si ottiene:

$$(p_0 - p_1)^2 + 2m_e c(p_0 - p_1) = p_0^2 + p_1^2 - 2p_0 p_1 \cos \theta \quad (5)$$

$$\Rightarrow p_0^2 + p_1^2 - 2p_0 p_1 + 2m_e c(p_0 - p_1) = p_0^2 + p_1^2 - 2p_0 p_1 \cos \theta$$

$$\Rightarrow m_e c(p_0 - p_1) = p_0 p_1 (1 - \cos \theta) \quad (6)$$

Dividendo per  $m_e c p_0 p_1$  si ottiene:

$$\frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_0} = \frac{1}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

Da  $p = \mathcal{E}/c = h\nu/c = h/\lambda$  possiamo sostituire  $1/p_1 = \lambda'/h$  e  $1/p_0 = \lambda/h$  giungendo a:

$$\lambda' - \lambda = \Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

Lo *shift* della lunghezza d'onda dovuto allo scattering di Compton dipende perciò solo dall'angolo di deviazione, e non dal materiale o dalla lunghezza  $\lambda$  iniziale.

Tali considerazioni, tuttavia, spiegano solo il secondo picco di intensità rilevato (quello centrato attorno a  $\lambda'$ ), ma sperimentalmente si osserva un picco anche attorno alla lunghezza d'onda  $\lambda$  originale.

La spiegazione è che alcuni fotoni interagiscono con elettroni degli orbitali interni molto legati al nucleo, e non possiedono quindi abbastanza energia per liberarli. L'urto è come se avvenisse *contro l'intero nucleo atomico*, che ha una massa equivalente molto maggiore di quella di un singolo elettrone libero (per il carbonio  $M \sim 22'000m_e$ ). La stessa formula restituisce quindi un  $\Delta\lambda \sim 0$ , non osservabile sperimentalmente.

In effetti, tale fenomeno di scattering che non modifica la lunghezza d'onda della radiazione incidente, è già pienamente spiegato classicamente come l'effetto del campo elettrico oscillante che accelera gli elettroni del materiale, che a loro volta producono un'altra radiazione. L'effetto è detto **scattering di Rayleigh**, è prevalente per radiazioni radio, infrarosse e nel visibile (ossia per  $\lambda$  alte), ed è uno dei casi in cui predizioni classiche e quantistiche coincidono. È per  $\lambda$  piccole, indicativamente per raggi X e gamma, che lo scattering Compton, di natura prettamente quantistica, si fa rilevante.

## 2.6 Raggi X e radiazione di bremsstrahlung

La natura quantistica della luce si osserva anche nel fenomeno di produzione di raggi X. In un tubo a vuoto si riscalda un elettrodo metallico, in modo da estrarre da esso elettroni per effetto termoionico. Tali elettroni sono poi accelerati da una grande differenza di potenziale (dell'ordine delle decine di  $kV$ ), e impattano contro l'anodo, decelerando improvvisamente. Nella decelerazione vengono emessi fotoni ad alta energia, con picchi di intensità nei raggi X, detti "**bremsstrahlung**" (radiazione di frenata), in una sorta di effetto

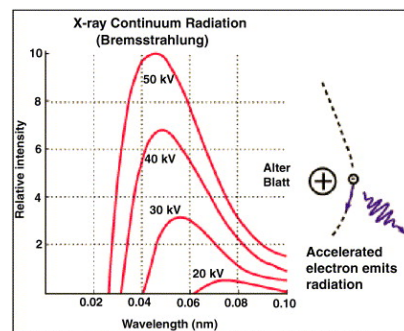


Fig. 4: Bremsstrahlung

Compton al contrario.

Classicamente ci si aspetta che la distribuzione delle lunghezze d'onda emesse sia continua, senza alcuna lunghezza d'onda minima. D'altro canto, sperimentalmente si osserva che esiste una  $\lambda_{min}$  emessa, che dipende solo dal potenziale di accelerazione (esistono anche delle linee di emissione specifiche ad alta intensità, che per ora ignoriamo).

Di nuovo, la spiegazione quantistica risolve il problema. Ogni fotone deve essere emesso dalla decelerazione di un singolo elettrone. Normalmente un elettrone rallenta con varie interazioni, e perciò la radiazione emessa sarà di varie frequenze, come osservato. Il caso limite è quello di un  $e^-$  che si arresta dopo un singolo urto, cedendo l'intera sua energia al fotone prodotto. Si avrà così:

$$e\Delta V = h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} \Rightarrow \lambda_{min} = \frac{hc}{e\Delta V} = \frac{1.240 \cdot 10^{-6}Vm}{\Delta V}$$

## 2.7 Diffrazione a raggi X: radiazione di Bragg

Un esperimento che manifesta invece la natura ondulatoria della luce è dato dal fenomeno della radiazione di Bragg.

Si consideri un fascio di raggi X di una certa lunghezza d'onda  $\lambda$  che incide su un cristallo. Quest'ultimo non è altro che un insieme di atomi che assumono una configurazione tridimensionale ordinata.

Se la radiazione incidente è coerente, possiamo trattarla come un'onda piana. Quando il campo elettrico oscillante dell'onda giunge agli atomi del cristallo, le cariche in essi contenuti oscillano in risposta, irradiando onde (sferiche) lungo tutte le direzioni, tranne che sul piano di oscillazione. Se la luce è non polarizzata, allora i "piani di oscillazioni" degli atomi sono casuali, e perciò è come se ogni atomo generasse onde sferiche in risposta all'onda piana iniziale, mantenendo la stessa frequenza.

Poiché la struttura atomica in un cristallo ha un ordinamento geometrico preciso, in determinate condizioni le onde rimesse dagli atomi interferiscono costruttivamente, e generano quindi un segnale rilevabile.

Pensiamo agli atomi di un cristallo come ordinati uniformemente su piani, detti **piani di Bragg**, che sono posti ad una distanza  $d$  regolare uno dall'altro, come mostrato in figura 5.

Se la radiazione incide con un angolo  $\theta$  rispetto alla normale al piano di Bragg, la condizione per l'interferenza costruttiva è che l'onda riflessa nel primo piano e quella riflessa nel successivo emergano in fase, ed è soddisfatta se la differenza tra i due percorsi è un multiplo intero della lunghezza d'onda:

$$2d \sin \theta = n\lambda; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

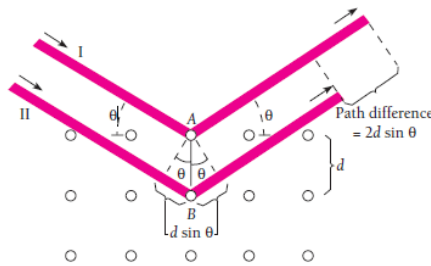


Fig. 5: Radiazione di Bragg

### 3 Modelli atomici

Sperimentalmente si osserva che facendo passare della luce attraverso un gas freddo vengono a mancare alcune determinate frequenze nella radiazione risultante.

Analogamente, riscaldando lo stesso gas ed esaminando lo spettro della radiazione emessa si osservano intensità molto grandi in corrispondenza delle stesse specifiche lunghezze d'onda. Si parla allora di **righe di emissione** (o assorbimento)<sup>8</sup>.

Nel caso dell'idrogeno è possibile trovare formule sperimentali che generano le righe osservate. Un esempio è la serie di Balmer, che restituisce le righe nel visibile:

$$\lambda_n = 3645.6 \left( \frac{n^2}{n^2 - 4} \right) \cdot 10^{-10} m; \quad n \in \mathbb{N}$$

Altre formule simili furono trovate da Lyman e Paschen, e sintetizzate in un'unica formula generale da Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right); \quad n, m \in \mathbb{N}; \quad m \geq n + 1; \quad R_H = 109677.581 \text{ cm}^{-1}$$

che per  $n = 1$  restituisce la serie di Lyman, per  $n = 2$  quella di Balmer e per  $n = 3$  quella di Paschen.

#### 3.1 Atomo di Thompson

Già da tempo si sapeva che gli atomi contengono cariche negative, gli elettroni, e un ugual numero di cariche positive ben più massive, i protoni, in modo da formare un corpuscolo normalmente neutro. Non si sapeva molto, invece, sulla loro disposizione.

Thompson ipotizzò un modello semplice, il cosiddetto "atomo a panettone", costituito da una carica positiva distribuita sfericamente, in cui sono confinati gli elettroni, che raggiungono delle posizioni di equilibrio ben definite a seguito della loro repulsione.

Dando energia ad un atomo è possibile far "oscillare" gli elettroni attorno alle loro posizioni di equilibrio, ottenendo quindi l'emissione di radiazione. Tuttavia, le lunghezze d'onda previste da tale modello per le righe d'emissione non coincidono con quelle osservate sperimentalmente.

Consideriamo un atomo di idrogeno. Nel modello di Thompson vi è una carica positiva distribuita uniformemente in una sfera di raggio  $a$  tale da bilanciare la carica dell'elettrone:

$$V\rho = e \Rightarrow \frac{4}{3}\pi a^3 \rho = e \Rightarrow \rho = \frac{3}{4} \frac{e}{\pi a^3}$$

Su un elettrone posto a distanza  $r$  dal centro dell'atomo agisce perciò un'interazione coulombiana data da:

$$F = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} e \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{3}{4} \frac{e}{\pi a^3} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} = -kr$$

---

<sup>8</sup>In realtà, ad ogni riga di assorbimento corrisponde una riga di emissione, ma in un dato momento non tutte le righe di emissione corrispondono a righe di assorbimento, e quest'ultima corrispondenza varia a seconda della temperatura del gas nell'esperimento di assorbimento.



Se perciò l'elettrone non si trova inizialmente nella configurazione d'equilibrio ( $r = 0$ ) inizierà ad oscillare attorno ad essa, ad una frequenza che è data da:

$$k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \approx 2.3 \cdot 10^2 \frac{N}{m} \rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \Rightarrow \lambda \approx 1200 \text{Å}$$

Il modello di Thompson non spiega perciò le numerose linee di emissione osservate per l'idrogeno.

## 3.2 Esperimento di Rutheford

Per indagare sulla struttura interna dell'atomo, Rutheford effettuò un esperimento in cui esaminò gli angoli di deviazione di particelle  $\alpha$  (nuclei di  $He$ ) all'impatto con una sottile lamina d'oro. L'esito, fortemente in disaccordo con la previsione del modello di Thompson, portò alla nascita di un nuovo modello atomico.

### 3.2.1 Atomo di Thompson

Poiché la velocità delle particelle  $\alpha$  all'impatto è dell'ordine di  $2 \cdot 10^7$  m/s, è possibile trattare l'esperimento tramite le formule della meccanica classica. Quantifichiamo, utilizzando il modello di Thompson, la deviazione delle particelle attesa nell'esperimento.

Detto  $Z$  il numero atomico dell'oro, ogni atomo contiene una carica positiva distribuita sfericamente, con densità data da:

$$\frac{4}{3}\pi\rho a^3 = Ze \Rightarrow \rho = \frac{3}{4}\frac{Ze}{\pi a^3}$$

Una particella  $\alpha$ , di carica  $+2e$ , al passaggio all'interno di un atomo alla distanza  $r < a$  dal suo centro subisce una forza (per interazione coulombiana) data da:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} (2e) \left( \frac{4}{3}\pi r^3 \right) \left( \frac{3}{4}\frac{Ze}{\pi a^3} \right) = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{a^3} r = Cr$$

In prima approssimazione, schematizziamo la traiettoria della particella all'interno dell'atomo con una retta. Sia allora  $b$  la distanza minima tra tale retta e il centro dell'atomo, e  $\theta$  l'angolo tra la normale alla traiettoria passante per il centro e il raggio che congiunge il centro alla posizione ad un dato istante della particella. Si ha allora  $b = r \cos \theta$ .

La forza trasversa si ottiene proiettando  $F$  sulla normale:

$$F_{\perp} = F \cos \theta = Cr \cos \theta = Cb$$

e l'impulso associato è dato da:

$$\Delta p_{\perp} = \int_0^T F_{\perp} dt = F_{\perp} T$$

dove  $T$  è l'intervallo temporale che la particella trascorre all'interno dell'atomo. Ipotizzando che la velocità di  $\alpha$  resti approssimativamente costante si ha:

$$T = \frac{2\sqrt{a^2 - b^2}}{v_{\alpha}} = \frac{2m_{\alpha}}{p_{\alpha}} \sqrt{a^2 - b^2}$$

dove  $v_\alpha$  è la velocità iniziale della particella.  
Sostituendo nell'espressione di sopra:

$$\Delta p_\perp = (Cb) \frac{2m_\alpha}{p_\alpha} \sqrt{a^2 - b^2}$$

L'angolo di deviazione è quindi dato da:

$$\theta \sim \tan \theta = \frac{\Delta p_\perp}{p_\alpha} = Cb \frac{2m_\alpha}{p_\alpha^2} \sqrt{a^2 - b^2} = \frac{Cb}{E_k} \sqrt{a^2 - b^2}$$

dove  $E_k$  è l'energia cinetica della particella  $\alpha$ . Osserviamo che per  $b = 0$ , o per  $b = a$  (corrispondenti alla particella che attraversa l'atomo lungo un diametro, o lo "sfiora" con una traiettoria tangente) la corrispondente deviazione è nulla (come ci si aspetta).

Calcolando la derivata rispetto a  $b$  si può trovare che la deviazione massima corrisponde quando la particella incide sull'atomo con un  $b = a/\sqrt{2}$ . Nel caso di atomi d'oro, con  $Z = 79$ ,  $C = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{a^3} \approx 36500$  (con  $a \sim 10^{-10}$ ). Se l'energia cinetica delle particelle  $\alpha$  è di 5MeV si ha che la deviazione massima di un  $\alpha$  dopo una sola interazione con un atomo è dell'ordine di  $10^{-4}$ rad.

Durante l'attraversamento della lamina, tuttavia, ogni particella interagisce con molti atomi. Se a ciascuna interazione viene deviata di un angolo medio  $\theta_i$ , la deviazione totale all'uscita, dopo  $N$  interazioni, sarà data da:

$$\theta_{tot} = \sum_{i=1}^N \theta_i$$

Ad ogni interazione la deviazione sarà di un certo  $\theta_M$  verso l'alto o il basso. Dopo molte interazioni, perciò, ci si aspetta che la deviazione totale sia attorno a 0:

$$\langle \theta_{tot} \rangle = 0$$

Una stima della dispersione degli angoli di deviazione è data dallo scarto quadratico medio:

$$\theta_{tot}^{q.m.} = \sqrt{\langle \theta_{tot}^2 \rangle - \langle \theta_{tot} \rangle^2}$$

dove:

$$\langle \theta_{tot}^2 \rangle = \left\langle \sum_i \theta_i \sum_j \theta_j \right\rangle = \left\langle \sum_{ij} \theta_i \theta_j \right\rangle = \left\langle \sum_i \theta_i^2 + \underbrace{\sum_{i \neq j} \theta_i \theta_j}_{\rightarrow 0} \right\rangle = \left\langle \sum_i \theta_i^2 \right\rangle = N \theta_M^2$$

Poiché  $\theta$  assume valori pari a  $+\theta_M$  e  $-\theta_M$  con ugual probabilità, si ha che il prodotto  $\theta_i \theta_j$  sarà il 50% delle volte positivo e il 50% delle volte negativo: il suo valor atteso sarà perciò nullo.

Nel caso di una lamina sottile il numero di atomi attraversati da ogni particella  $\alpha$  è dell'ordine di  $10^4$ , e la dispersione è perciò:

$$\theta_{tot}^{q.m.} = \sqrt{N} \theta_M \sim 10^{-2} rad = 0.6^\circ$$

Ci si aspetta perciò che il fascio di particelle venga solo leggermente deviato. La deviazione massima, che si ha nel caso una particella venga deviata sempre nella stessa direzione, è dell'ordine di  $N \theta_M \sim 1 rad \sim 60^\circ$ , e avviene

con una probabilità di  $(1/2)^N \sim 10^{-3000}$ . Per confronto, il numero di atomi nell'universo osservabile è stimato tra  $10^{78}$  e  $10^{82}$ .

Sperimentalmente, tuttavia, si rilevano deviazioni molto alte con una probabilità significativa, ossia dei risultati completamente incompatibili con quanto previsto dal modello di Thompson.

### 3.2.2 Atomo di Rutheford

Per spiegare le ampie deviazioni rilevate dall'esperimento, Rutheford propose un nuovo modello atomico, in cui l'intera carica positiva è concentrata in una regione sferica molto ristretta (il **nucleo**), e le cariche negative (elettroni) vi ruotano attorno, come in una specie di sistema planetario in miniatura.

Esaminiamo allora, quantitativamente, quale sia la deviazione attesa per le particelle  $\alpha$  in questo caso.

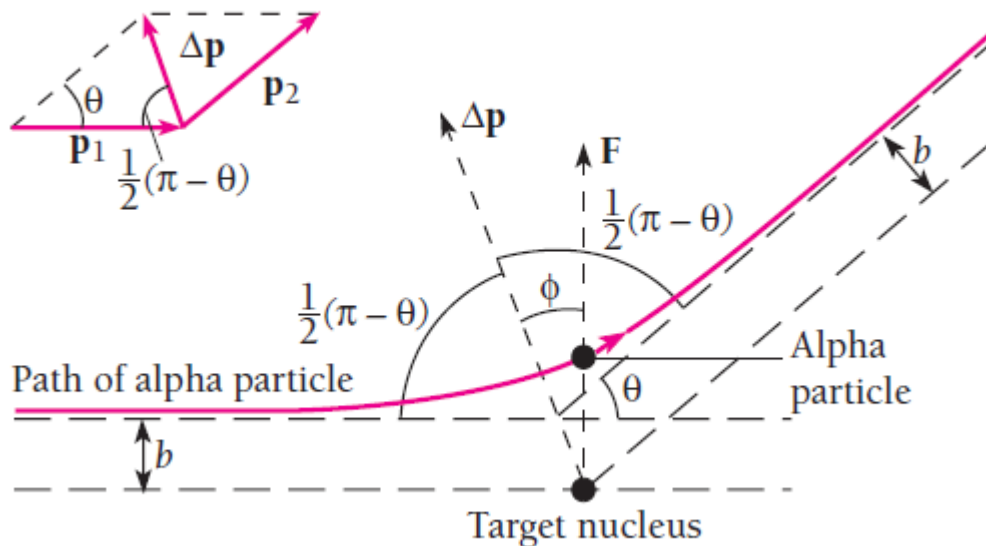


Fig. 6: Esperimento di Rutheford

Uno schema di una singola interazione è presentato in figura 6. L'atomo d'oro si trova all'origine di un sistema di riferimento cartesiano, e una particella  $\alpha$  di carica  $+2e$  con velocità iniziale  $\vec{v} = v\hat{x}$ , inizialmente a distanza  $b \geq 0$  (parametro d'urto) dall'asse  $\hat{x}$ , giunge da molto lontano e interagisce in modo coulombiano con il nucleo atomico, subendo una deviazione di un angolo  $\theta$ .

Consideriamo le seguenti semplificazioni:

- L'atomo centrale rimane completamente fermo nel sistema di riferimento del laboratorio nel corso di tutta l'interazione (giustificata dal fatto che  $M_{\text{nucleo}} \gg m_{\alpha}$ )
- L'energia delle particelle  $\alpha$  incidenti è sufficientemente bassa da consentire la trattazione tramite la meccanica classica

- Le particelle giungono sufficientemente vicino al nucleo, ossia  $b$  è vicino a 0. In questo modo possiamo ignorare la presenza degli elettroni che circondano l'atomo d'oro, e le cui cariche negative schermano parzialmente la carica positiva centrale.

L'interazione è schematizzabile come un urto elastico. Detta  $v$  la velocità prima dell'urto e  $v'$  quella dopo, per conservazione dell'energia si ha:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv'^2 \Rightarrow v' = v$$

Si conserva anche il momento angolare rispetto all'origine (posizione dell'atomo d'oro):

$$mvb = mv'b' = m\omega r^2 \Rightarrow \omega = \frac{vb}{r^2}$$

dove  $\omega$  è la velocità angolare della particella, ossia  $d\varphi/dt$  per una qualsiasi coordinata angolare  $\varphi$  rispetto all'origine.

Prima dell'urto il momento è  $\vec{p}_1 = p_1\hat{x}$ , mentre dopo è  $\vec{p}_2$ , di stesso modulo  $|\vec{p}_1| = |\vec{p}_2| = p$  (in quanto  $v' = v$ ), ma ad angolo  $\theta$  rispetto a  $+\hat{x}$ . Ricavando l'impulso  $\Delta\vec{p}$  per regola del parallelogramma (CFR figura 6) si ha che il triangolo di lati  $p_1$ ,  $p_2$  e  $\Delta p$  è isoscele sulla base  $\Delta p$ , e l'angolo al vertice (tra  $p_1$  e  $p_2$ ) è pari a  $\theta$ . Perciò  $\Delta\vec{p}$  forma un angolo di  $(\pi - \theta)/2$  con  $-\hat{x}$ . Applicando il teorema dei seni:

$$\frac{\Delta p}{\sin \theta} = \frac{p}{\sin\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right)} \Rightarrow \Delta p = \frac{mv \sin \theta}{\sin\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right)} \stackrel{(*)}{=} \frac{2mv \sin\frac{\theta}{2} \cos\frac{\theta}{2}}{\cos\frac{\theta}{2}} = 2mv \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (7)$$

Dove in (\*) si è usata la relazione goniometrica:

$$\sin\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right) = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}\right) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (8)$$

Dalla dinamica si ha che:

$$\Delta p = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{F} dt \right|$$

dove  $\vec{F}$  è la forza derivante dall'interazione coulombiana. Per svolgere l'integrale proiettiamo il modulo di  $F$  lungo la direzione di  $\Delta\vec{p}$ . Sia  $\varphi$  l'angolo tra  $\Delta\vec{p}$  e il raggio vettore che congiunge l'origine alla posizione della particella  $\alpha$  ad un dato istante. Nel corso dell'interazione si ha allora che  $\varphi$  assume valori compresi tra  $-\frac{\pi-\theta}{2}$  e  $+\frac{\pi-\theta}{2}$ . Passando quindi alla variabile angolare  $\varphi$  all'interno dell'integrale:

$$\Delta p = \int_{-\infty}^{+\infty} F \cos \varphi dt = \int_{-\frac{\pi-\theta}{2}}^{\frac{\pi-\theta}{2}} F \cos \varphi \frac{dt}{d\varphi} d\varphi$$

dove  $\frac{dt}{d\varphi} = (d\varphi/dt)^{-1} = \omega^{-1} = r^2/vb$  (come ricavato dalla conservazione del momento angolare).

$F$  ha poi l'espressione della forza di Coulomb, ed è quindi pari a  $2Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r^2)$ . Sostituendo tutto nell'integrale si giunge a:

$$\Delta p = \int_{-\frac{\pi-\theta}{2}}^{\frac{\pi-\theta}{2}} \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \frac{r^2}{vb} \cos \varphi d\varphi = \frac{Ze^2}{2\pi\epsilon_0 vb} [\sin \varphi]_{\frac{\pi-\theta}{2}}^{\frac{\pi-\theta}{2}} = \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 vb} \sin\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right) \quad (9)$$

Uguagliando i risultati ottenuti in (7) e (9) si giunge a:

$$2mv \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 vb} \sin\left(\frac{\pi - \theta}{2}\right) \Rightarrow \frac{2\pi\epsilon_0}{Ze^2} mv^2 b \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \sin\left(\frac{\pi - \theta}{2}\right) \quad (10)$$

Facendo uso della relazione goniometrica ricavata in (8), sostituendo in (10) e dividendo entrambi i membri per  $\sin(\theta/2)$  si giunge a:

$$\cot\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2 \cdot 2\pi\epsilon_0}{Ze^2} \frac{mv^2}{2} b = \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} E_k b \Rightarrow b = \frac{Ze^2 \cot\frac{\theta}{2}}{4\pi\epsilon_0} E_k \quad (11)$$

Abbiamo quindi ottenuto una relazione tra il parametro di impatto  $b$  e l'angolo  $\theta$  di deviazione risultante. Esaminando la funzione si nota che  $\theta$  diviene molto alto per  $b$  particolarmente piccoli, e ciò potrebbe spiegare le osservazioni sperimentali.

Consideriamo ora l'interazione con l'intera lamina. Poiché le deviazioni ampie sono relativamente rare, possiamo lavorare nell'ipotesi che ogni particella  $\alpha$  interagisca al più con un solo atomo lungo la sua traiettoria. Tale assunzione sarà giustificata a posteriori dal fatto che il nucleo atomico è molto più piccolo delle dimensioni utilizzate, per esempio, nel modello di Thompson.

Abbiamo visto che se una particella raggiunge un atomo con un parametro d'impatto  $b$  sarà deviata ad un angolo  $\theta$ . Tutte le particelle che entrano nell'atomo con un  $b$  minore, ossia le cui traiettorie intersecano un cerchio di raggio  $b$  centrato sull'atomo, saranno allora deviate ad un  $\bar{\theta} > \theta$ .

Rappresentiamo quindi la lamina come una superficie rettangolare su cui sono disposti uniformemente i "cerchi di interazione" di ogni atomo. Se una particella in arrivo colpisce l'interno di uno di questi cerchi sarà deviata ad un angolo maggiore di  $\theta$ , e la probabilità che ciò succeda è pari al rapporto tra l'area totale dei cerchi e l'area della lamina stessa.

Detta  $n$  la densità atomica della lamina, ossia il numero di atomi per unità di volume, in una lamina di superficie  $A$  e spessore  $t$  vi saranno  $n(At)$  atomi. Sia ora  $\sigma$  l'area di ogni "cerchio di interazione" (di raggio  $b$ ). La frazione  $f_{>\theta}$  di urti che portano ad una deviazione maggiore di  $\theta$  (ossia degli urti che colpiscono i cerchi) è quindi:

$$f_{>\theta} = \frac{nAt\sigma}{A} = nt\sigma = nt(\pi b^2)$$

Ricavando  $b$  dalla (11) e sostituendolo nell'espressione sopra si ottiene:

$$f_{>\theta} = nt\pi \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{E_k^2} \cot^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (12)$$

ossia un'espressione per la frazione di particelle che vengono deviate ad un angolo maggiore di  $\theta$  in funzione dell'angolo  $\theta$  stesso.

**Esempio numerico** Per  $E_k = 7.7\text{MeV}$ ,  $t = 3 \cdot 10^{-7}\text{m}$  e  $\rho = 1.93 \cdot 10^4 \text{kg/m}^3$ ,  $Z = 79$ , si ottiene  $n = \rho/m_{\text{atomo}} = 5.9 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$ , da cui  $f_{>45^\circ} \approx 7 \cdot 10^{-5} = 0.007\%$ : la probabilità di deviazioni grandi è perciò significativa, diversamente dal caso di Thompson.

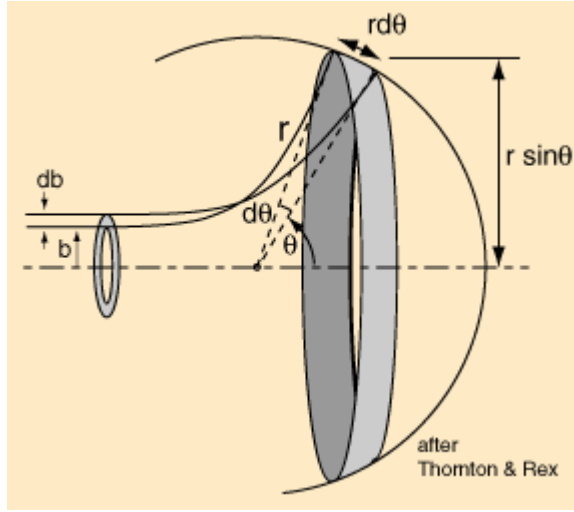


Fig. 7: Sezione trasversa differenziale

Troviamo ora una relazione differenziale che dia la frazione di particelle tra un angolo  $\theta$  e  $\theta + d\theta$ . Per trovare la frazione di particelle che vengono deviate tra  $\theta$  e  $\theta + d\theta$  basta differenziare la (12):

$$df = -nt\pi \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{E_k^2} 2 \cot \left( \frac{\theta}{2} \right) \frac{1}{\sin^2 \frac{\theta}{2}} \frac{d\theta}{2} = -nt\pi \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{E_k^2} \frac{\cos \frac{\theta}{2}}{\sin^3 \frac{\theta}{2}} d\theta$$

e prenderne il valore assoluto<sup>9</sup>.

Se lo schermo (sferico) del rivelatore è posizionato a distanza  $r$  dall'origine, allora l'area su cui tali particelle si distribuiscono è quella evidenziata in figura 7, pari a:

$$dS = (2\pi r \sin \theta)(rd\theta) = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta = 4\pi r^2 \sin \left( \frac{\theta}{2} \right) \cos \left( \frac{\theta}{2} \right)$$

Se inizialmente vengono lanciate  $N_i$  particelle, allora il numero (medio) di particelle *per unità d'area* che colpiscono il rivelatore tra  $\theta$  e  $\theta + d\theta$ , dopo aver superato una lamina di spessore  $t$  con una densità  $n$  di atomi di numero atomico  $Z$  è dato da:

$$\frac{N(\theta)}{A} = N_i \frac{|df|}{dS} = \frac{ntN_i}{r^2} \left( \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{E_k^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

Il numero di particelle per steradiante (unità d'angolo solido) si ottiene dividendo  $|df|$  per  $d\Omega = dS/r^2$ , ed è pari a:

$$\mathcal{N}(\theta) = N_i \cdot (nt) \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}; \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{E_k^2} \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

dove  $nt$  può essere visto come il numero di atomi per unità d'area sulla lamina, mentre  $d\sigma/d\Omega$  è detta **sezione trasversa differenziale**<sup>10</sup>.

<sup>9</sup>Il segno negativo nel differenziale compare poiché all'aumentare dell'angolo di deviazione la probabilità cala - come ci si aspetta

<sup>10</sup>Sui testi inglesi: *differential cross-section*

La distribuzione così trovata è in perfetto accordo con i dati sperimentali per  $E_k$  sufficientemente bassa (per cui si possono trascurare gli effetti relativistici). Tuttavia vengono osservate deviazioni dalla teoria anche per valori non relativistici, specialmente nel caso di nuclei leggeri come bersaglio<sup>11</sup>.

Nel dettaglio, sia  $R_{min}$  la distanza di minimo avvicinamento al nucleo, che si ottiene nel caso di impatto diretto (con deviazione di  $180^\circ$ , per cui la particella lanciata torna completamente indietro). A  $R_{min}$  l'energia cinetica di  $\alpha$  è nulla, e si è convertita completamente in energia potenziale elettrostatica:

$$E_k = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R_{min}} \Rightarrow R_{min} = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 E_k}$$

L'accordo tra teoria ed esperimento è quantificato da  $N(\theta)_{th.}/N(\theta)_{sper.}$ . Graficando tale rapporto in funzione di  $R_{min}$  (che è dato dall'energia cinetica utilizzata per le particelle incidenti), ci si accorge che il valore è prossimo a 1 (ottimo accordo) fino a  $10^{-14}$ m. Per raggi minori si rilevano invece deviazioni significative.

La spiegazione è data dal fatto che il modello considera interazioni puramente elettrostatiche: se però le particelle  $\alpha$  sono sufficientemente energetiche possono verificarsi casi in cui esse entrano nella regione nucleare, dove agiscono forze di interazione differenti. L'esperimento di Rutherford, perciò, consente di dare anche una stima della grandezza del nucleo atomico, corrispondente al primo valore al quale si verificano deviazioni dalla teoria.

Osservando che la dimensione del nucleo è di 4 ordini di grandezza più piccola del raggio atomico si giustifica l'ipotesi che ogni particella  $\alpha$  interagisca con al più un atomo durante la sua traiettoria.

Il modello di Rutherford non è però esente da problemi: se gli elettroni ruotano attorno al nucleo allora devono emettere radiazione, in quanto cariche elettriche accelerate. Ma allora devono perdere energia, e quindi spiraleggiare verso il nucleo, rendendo gli atomi instabili. Se il modello di Rutherford fosse vero, perciò, tutta la materia si dovrebbe disintegrare nel giro di una frazione di secondo, cosa che è evidentemente inesatta.

È per risolvere questo problema che Bohr sviluppò un nuovo modello, in cui anche il momento angolare degli elettroni è quantizzato, e perciò sono possibili solo certe orbite e non tutte.

*Problemi*

### 3.3 Teoria atomica di Bohr

Il modello di Bohr parte dalle seguenti ipotesi:

1. Gli elettroni si muovono attorno al nucleo in orbite **circolari stabili**, sotto l'influsso dell'interazione coulombiana e obbedendo alle leggi della meccanica classica (l'approssimazione  $v \ll c$  è considerata valida).
2. **Quantizzazione** Non tutte le orbite sono possibili, ma solo quelle con certi valori del momento angolare orbitale  $L = n\hbar$ ,  $n \in \mathbb{N}$  e  $\hbar = h/(2\pi)$ .
3. Ogni elettrone, pur essendo in costante accelerazione, non emette radiazione, e perciò la sua energia  $\mathcal{E}$  rimane costante. Ciò è motivato dal fatto che si osserva sperimentalmente la stabilità degli atomi

---

<sup>11</sup>Anche dopo aver riadattato la formula a questo caso, che non è attualmente previsto nelle nostre ipotesi in quanto il nucleo viene supposto sempre fermo.

4. Se un elettrone passa da un'orbita a energia  $\mathcal{E}_i$  a una con energia  $\mathcal{E}_f$  in maniera discontinua (con un "salto", in quanto i valori intermedi non sono permessi) allora emetterà un fotone ad una frequenza  $\nu = (\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f)/h$ . Ciò deriva dal lavoro di Einstein sull'effetto fotoelettrico.

Nell'approssimazione che la massa degli elettroni sia molto minore di quella del nucleo (generalmente valida), si può considerare il nucleo completamente fisso<sup>12</sup>. Allora la forza di Coulomb agisce da forza centripeta:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} = mv^2 r \quad (13)$$

con  $m$  la massa dell'elettrone.

Dalla condizione di quantizzazione si ricava che non tutte le velocità sono ammesse:

$$mvr = n\hbar \Rightarrow v = \frac{n\hbar}{mr}$$

Sostituendola nella (13) si ottiene:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} Ze^2 = \frac{mn^2\hbar^2}{m^2 r^2} r \Rightarrow r_n = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2\hbar^2}{mZe^2}; \quad v_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{n\hbar}$$

Per  $Z = 1$  si ottiene  $r_1 = 5.3 \cdot 10^{-11} \text{m} \approx 0.5 \text{\AA}$ , in accordo con le stime sperimentali. Per la velocità si ha  $v_1 \approx 2.2 \cdot 10^6 \text{m/s}$ , pari a meno dell'1% di  $c$ : si giustifica quindi l'approssimazione della meccanica classica. Infatti:

$$\frac{v_1}{c} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \alpha \sim \frac{1}{137}$$

dove  $\alpha$  è la **costante di struttura fine**, una costante adimensionale importante in fisica teorica.

Chiaramente, per valori di  $Z$  alti le velocità entrano nel regime relativistico, e il modello di Bohr non può più essere applicato.

Fissata a 0 l'energia dell'elettrone quando è posto a distanza infinita dal nucleo, a distanza  $r$  si ha:

$$V = - \int_r^\infty \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

L'energia cinetica per l'orbita che passa per  $r$  si ricava da (13) dividendo entrambi i membri per  $2r$ :

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} = mv^2 r \Rightarrow \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0} = \frac{1}{2} mv^2 = K$$

L'energia totale dell'elettrone è perciò:

$$\mathcal{E} = V + K = - \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} = -K$$

E sostituendo  $r$  al suo interno si giunge a:

$$\mathcal{E}_n = - \frac{mZ^2 e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

<sup>12</sup>In realtà i due dovrebbero "orbitare" attorno al loro centro di massa, come nel caso di Terra e Sole



Perciò quantizzare il momento angolare dell'elettrone conduce a quantizzare anche la sua energia.

Quando un elettrone passa da un livello  $n_i$  a un livello  $n_f$ , con  $n_i \neq n_f$ , si ha l'emissione di un fotone ad una certa frequenza  $\nu$ , che sarà data da:

$$\nu_{i \rightarrow f} = \frac{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f}{h} = \frac{mZ^2e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2h} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Per l'idrogeno  $Z = 1$  e si ha:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu_{i \rightarrow f}}{c} = \frac{m e^4}{2hc (4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{c^2}{c^2} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = \frac{c \alpha^2 m}{2h} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

si ottiene cioè la formula di Rydberg, da cui:

$$R_h = \frac{c\alpha^2 m}{2h}$$

Se per  $m$  si usa semplicemente la massa dell'elettrone si ottiene tuttavia un valore leggermente diverso da quello sperimentale:

$$R_h^{th.} = 109'737.268 \text{ cm}^{-1}; \quad R_h^{sper.} = 109'677.581 \text{ cm}^{-1}$$

ma basta usare la massa ridotta del sistema  $\mu = mM/(m + M)$ , con  $M$  massa del nucleo, (rimuovendo l'approssimazione di nucleo stazionario) per ridurre la discrepanza e ottenere  $R_h^{th'} = 109'677.531 \text{ cm}^{-1}$  in perfetto accordo con gli esperimenti.

La formula trovata da Bohr spiega ottimamente lo spettro dell'idrogeno e di sostanze leggere nello stato in cui hanno un solo elettrone (come nel caso di un gas di elio ionizzato  $He^+$ ), ma non quelle di atomi più pesanti (dove vi sono fenomeni di interazione tra gli elettroni che non sono qui modellizzati).

Infatti, un atomo di idrogeno può assorbire un fotone solo se la sua frequenza è tale da garantire il passaggio di un elettrone ad uno dei livelli superiori: vi è quindi solo un discreto numero di possibilità. Inoltre, se si illumina un gas di idrogeno freddo, la maggior parte degli elettroni sarà allo stato più basso (con  $n = 1$ ) e perciò si osserveranno solo le righe che corrispondono a stati di partenza  $n_i = 1$ . Riscaldando il gas, gli urti tra atomi diversi hanno la possibilità di spingere elettroni a stati più elevati, e si possono quindi osservare transizioni da  $n_i > 1$ .

### 3.4 Esperimento di Franck-Hertz

Una conferma diretta della quantizzazione dell'energia degli elettroni nell'atomi è data dall'esperimento di Franck-Hertz, il cui setup è visibile in figura 8.

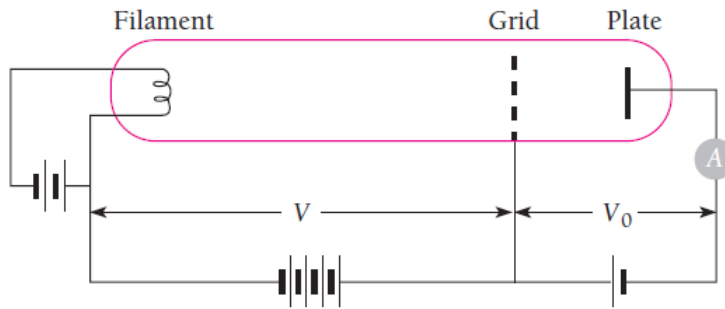


Fig. 8: Esperimento di Franck-Hertz

In un tubo contenente gas di mercurio a bassa pressione sono posizionati due elettrodi, tra i quali viene impostata una differenza di potenziale  $\Delta V$ . Riscaldando il primo elettrodo vengono liberati degli elettroni, che sono accelerati dalla differenza di potenziale verso l'anodo, su cui sono praticati dei fori. Alcuni elettroni passano quindi attraverso il secondo elettrodo ed entrano in una regione in cui si ha una differenza di potenziale opposta, che li rallenta. Un terzo elettrodo raccoglie gli elettroni in grado di superare quest'ultimo potenziale, e tramite un amperometro si misura la corrente così generata.

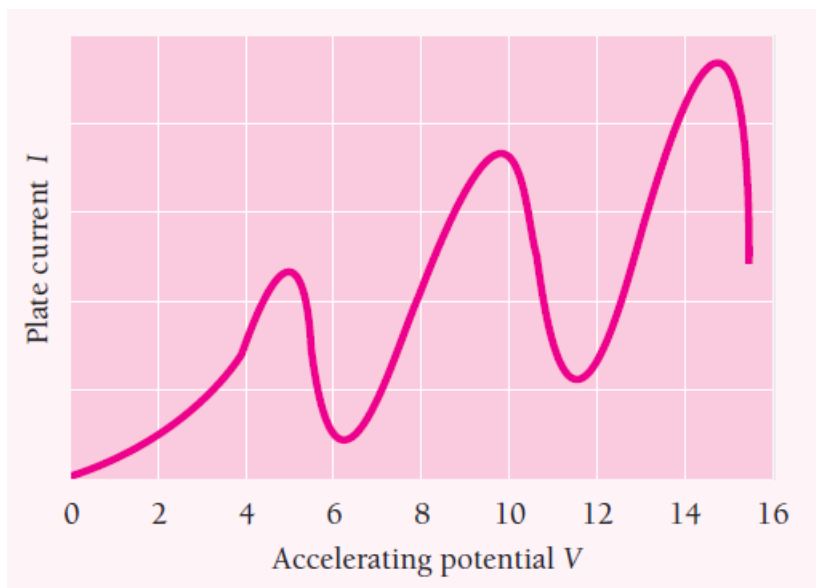


Fig. 9: Risultati dell'esperimento di Franck-Hertz

Aumentando la  $\Delta V$  di accelerazione inizialmente aumenta anche la corrente misurata. Quando però  $\Delta V$  raggiunge i 4.9V la corrente cala di colpo, per poi tornare a salire man mano che si continua ad aumentare  $\Delta V$ . La spiegazione di ciò sta nel fatto che gli atomi di mercurio possono assorbire energia solo in "pacchetti fissati". Solo gli elettroni con la giusta energia possono perciò eccitare gli atomi di  $Hg$ , cedendo la loro energia cinetica nel processo.

Osservando lo spettro del mercurio si nota poi la comparsa di una riga di emissione solo quando  $\Delta V$  è appena oltre a 4.9V, e non prima. Tale linea è poi compatibile con fotoni di energia pari a 4.9eV, in pieno accordo con il modello

di Bohr.

Se si continua ad aumentare  $\Delta V$  è possibile osservare ulteriori momenti in cui la corrente si annulla, corrispondenti a multipli di  $4.9V$  (per cui gli elettroni possono urtare un  $Hg$  e guadagnare abbastanza energia per urtarne un altro), oppure ad altre energie che possono essere assorbite dal mercurio (corrispondenti a salti tra  $n_i = 1$  e  $n_f > 2$ ).

### 3.5 Quantizzazione di Sommerfield

Qual è la relazione tra la quantizzazione del momento angolare introdotta da Bohr e quella dell'energia delle onde stazionarie dovuta a Planck?

Nel 1916 Wilson e Sommerfield definirono un insieme di regole per la quantizzazione di sistemi fisici, da cui si potevano derivare le formule di Bohr e Planck come casi speciali.

L'idea è che per ogni sistema fisico le cui coordinate sono funzioni periodiche del tempo, esiste una *condizione di quantizzazione* per ciascuna delle coordinate  $q$ , della forma di:

Quantizzazione

$$\oint p_q dq = n_q h$$

dove  $p_q$  è il momento associato a quella coordinata,  $n_q$  è un numero intero e l'integrazione è intesa su un intero periodo della coordinata  $q$ .

Nel caso di un oscillatore armonico, l'energia totale è:

$$E = K + V = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \Rightarrow \frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1$$

Rappresentando questa relazione su un piano cartesiano con assi  $(x, p_x)$  (detto spazio delle fasi) si ottiene un'ellisse di semiassi  $a = \sqrt{2E/k}$  e  $b = \sqrt{2mE}$ . Un punto su questo piano corrisponde ad uno stato di un sistema in un dato istante. Durante una completa oscillazione il punto percorre nello spazio delle fasi una traiettoria ellittica.

Osservando che l'integrale della condizione di quantizzazione equivale all'area dell'ellisse si ha:

$$\oint p_x dx = \pi ab = \frac{2\pi E}{\sqrt{k/m}}$$

Sostituendo  $\sqrt{k/m} = 2\pi\nu$  (frequenza di un oscillatore armonico) ed uguagliando alla condizione di quantizzazione:

$$\oint p_x dx = \frac{E}{\nu} = n_x h \Rightarrow E = nh\nu$$

Si ottiene perciò la quantizzazione di Planck.

Se invece consideriamo un elettrone che percorre un'orbita circolare di raggio  $r$  a momento angolare costante, si ha che la coordinata angolare  $\theta$  è periodica (va da 0 a  $2\pi$  e poi ricomincia da capo). Applicando allora la condizione di quantizzazione:

$$\oint p_q dq = n_q h \Rightarrow \oint L d\theta = nh$$

dove

$$\oint L d\theta = L \int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi L$$

e perciò:

$$2\pi L = nh \Rightarrow L = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar$$

ossia la quantizzazione di Bohr.

### 3.6 Atomo di Sommerfield

Osservazioni sperimentali di precisione consentono di determinare che le righe della serie dell'idrogeno (e di tutti gli altri elementi) non sono in realtà *singole*, ma *doppie* o *multiple*, con una separazione tra di esse di  $10^4$  volte inferiore rispetto a quella tra una riga "principale" e la successiva. Tali righe "sdoppiate" fanno parte della cosiddetta **struttura fine** dello spettro atomico.

Ciò significa che quello che prima si pensava essere un singolo stato è in realtà composto da più stati di energie molto simili tra loro. Sommerfield ipotizzò che le orbite degli elettroni attorno al nucleo fossero ellittiche e non circolari. Usando coordinate polari  $r$  e  $\theta$  si hanno due condizioni di quantizzazione, una sul momento angolare (corrispondente a  $\theta$ ) e una, non presente nel caso di Bohr in cui  $r$  è costante, sul momento radiale. Si hanno quindi due numeri quantici:  $n_r$  e  $n_\theta$ .

Detto  $n = n_r + n_\theta$ , l'analisi di Sommerfield porta ai seguenti valori per i semiassi delle orbite e per la loro energia:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2} = r_n; \quad b = a \frac{n_\theta}{n}; \quad E = - \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} = E_n$$

Fissato  $n$ ,  $n_r$  può assumere valori tra 0 e  $n$ , e  $n_\theta$  tra 1 e  $n$ . Se  $n_r = n$  l'orbita è circolare, come nell'atomo di Bohr. Per ogni  $n$ , tuttavia, vi sono  $n$  possibili orbite, che hanno tutte la stessa energia (e per questo vengono dette *degeneri*). Per produrre la piccola differenza di energia tra tali stati, in modo da spiegare la struttura fine dell'idrogeno, è necessario utilizzare le formule della relatività, abbandonando la semplificazione della meccanica classica.

Così facendo, Sommerfield ottenne una formula capace di spiegare con buona accuratezza gli esperimenti. Tale modello, tuttavia, prevede transizioni che non vengono mai osservate: è necessario quindi inserire un'ulteriore condizione, per cui un elettrone può passare ad un altro livello se e solo se  $n_{\theta i} - n_{\theta f} = \pm 1$ . Tale restrizione è detta **regola di selezione**.

### 3.7 Principio di corrispondenza

Bohr giustificò la comparsa di regole di selezione con il **principio di corrispondenza**:

1. Le predizioni della meccanica quantistica devono corrispondere a quelle della fisica classica nel limite in cui i numeri quantici che specificano lo stato del sistema diventano grandi.
2. Una regola di selezione deve valere sempre: sia per  $n$  grandi (limite classico) che per  $n$  piccoli (limite quantistico).

L'idea dietro al primo principio sta dietro al caso della radiazione di corpo nero, per cui la formula di Rayleigh-Jeans (puramente classica) approssima

fedelmente gli esperimenti per  $\nu \rightarrow 0$ . Infatti in questo caso  $\mathcal{E} = nh\nu \rightarrow kT = \text{const.}$ , per cui abbassando  $\nu$ ,  $n \rightarrow +\infty$ . Si può quindi considerare la corrispondenza numeri quantici alti  $\rightarrow$  sistema si comporta "classicamente".

Il principio di corrispondenza è soddisfatto completamente da sistemi semplici, come un pendolo carico che compie un moto armonico<sup>13</sup>.

Proviamo ad applicarlo nel caso dell'analisi dello spettro di un atomo di idrogeno. Dall'elettromagnetismo classico si ha che un elettrone in moto circolare emette una radiazione di frequenza pari a quella di rivoluzione. Dalle formule trovate per l'atomo di Bohr si ha quindi:

$$\nu_0 = \frac{v}{2\pi r} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{me^4}{2\pi(n\hbar)^3} = -\frac{2\mathcal{E}_1}{h n^3}; \quad \mathcal{E}_1 = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2}; \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Nel caso quantistico, come già ricavato, si ha:

$$\nu_{i \rightarrow f} = \frac{mZ^2e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) = -\frac{\mathcal{E}_1}{h} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

Considerando una transizione da  $(n-p) \rightarrow n$ :

$$\nu_{\Delta p} = -\frac{\mathcal{E}_1}{h} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n-p)^2}\right) = -\frac{\mathcal{E}_1}{h} \frac{p(p-2n)}{n^2(n-p)^2}$$

Nel limite per  $n \rightarrow +\infty$ , in approssimazione al primo termine si ha:

$$\nu_{\Delta p} \approx -\frac{2n\mathcal{E}_1p}{hn^4} = -\frac{2\mathcal{E}_1p}{hn^3}$$

che equivale al caso classico se imponiamo  $p = 1$ , ossia limitando le transizioni possibili a quelle tra un livello e il livello appena superiore. Questa diviene quindi una **regola di selezione**.

Ci aspettiamo che tale restrizione valga sia nel caso classico che in quello quantistico. Tuttavia, sperimentalmente, si osservano transizioni con  $\Delta n > 1$  per  $n$  bassi. Nel caso dell'atomo di idrogeno il principio di corrispondenza non è perciò sufficiente a garantire il pieno accordo tra teoria e realtà, neanche considerando i tentativi di Sommerfield.

*Problemi del modello di Bohr*

### 3.8 I problemi della old quantum theory

I modelli di Bohr e Sommerfield, nonostante grandi successi sperimentali, presentano delle significative incompletezze:

- Non sono capaci di spiegare pienamente le regole di selezione nel caso dell'idrogeno, nemmeno introducendo il principio di corrispondenza.
- Funzionano in buona approssimazione solo per atomi ad un solo elettrone (idrogeno, metalli alcalini,  $He^+ \dots$ )
- Pur prevedendo le energie di transizione non dicono nulla sulla loro effettiva probabilità, ossia non è possibile calcolare dal modello di Bohr l'intensità relativa tra diverse righe di emissione.

La ricerca di una soluzione generale a questi problemi portò al superamento della cosiddetta "old quantum theory" (Bohr e Sommerfield) e allo sviluppo di una nuova teoria: la meccanica quantistica (Schrodinger).

<sup>13</sup>Una dimostrazione discorsiva è data a pag. 117 dell'Eisberg-Resnick, al capitolo 4-11.

### 3.9 Moseley e picchi nei raggi X <sup>14</sup>

Nella radiazione  $X$  emessa dall'impatto di elettroni veloci contro un elettrodo si osserva la presenza, oltre di una componente continua denominata bremsstrahlung, di alcuni "picchi" di intensità notevole, corrispondenti a lunghezze d'onda ben definite, come visibile in figura 10.

Moseley spiegò questo fenomeno in termini del modello di Bohr. L'idea è che un elettrone incidente, durante l'urto con un atomo del bersaglio, porti via uno degli elettroni dei livelli interni. Uno degli elettroni restanti, allora, spontaneamente si muove ad occupare il posto lasciato libero, e nel farlo emette energia ad una specifica frequenza:

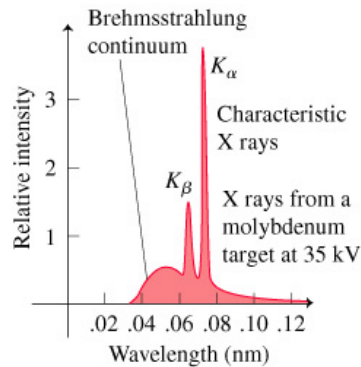


Fig. 10: Picchi dello spettro a raggi X

$$h\nu = \mathcal{E}_1 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) Z^2 \Rightarrow \nu = \underbrace{\frac{\mathcal{E}_1}{h}}_{\nu_0} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) Z^2$$

A tale formula bisogna aggiungere una correzione dovuta all'effetto schermo degli elettroni rimanenti. Se per esempio consideriamo la transizione  $n_i = 2 \rightarrow n_f = 1$ , è già presente un elettrone al primo livello, e quindi la carica del nucleo "appare" come se fosse  $Z - 1$ . Più in generale si avrà  $Z - s$ :

$$\nu = \nu_0 (Z - s)^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Per una transizione da  $3 \rightarrow 2$ , per esempio, si ha  $s = 7$ .

La formula di Moseley oltre a spiegare il fenomeno delle righe  $K$  dell'idrogeno (righe di emissione ai raggi  $X$ ), fornisce un modo per misurare il numero atomico di un elemento. Basta infatti invertire la formula:

$$Z = A\sqrt{\nu_\alpha} + s; \quad A = \left[ \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \nu_0 \right]^{-1}$$

dove  $\nu_\alpha$  è la frequenza corrispondente alla linea di emissione osservata.

### 3.10 Laser<sup>15</sup>

Laser sta per "light amplification by stimulated emission of radiation" e consiste in un metodo per generare sorgenti di luce monocromatica, coerente, con pochissima divergenza e forte intensità, che può essere spiegato direttamente dal modello atomico di Bohr.

Consideriamo le transizioni possibili tra due livelli di energia  $\mathcal{E}_0$  e  $\mathcal{E}_1$  in un

<sup>14</sup>Pag. 254 Beiser

<sup>15</sup>Pag. 145 Beiser

certo atomo. Un elettrone può passare da  $\mathcal{E}_0$  a  $\mathcal{E}_1$  assorbendo un fotone che fornisca la differenza di energia necessaria  $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0 = h\nu$ . Tale fenomeno prende il nome di **assorbimento stimolato**.

Se l'elettrone si trova già in  $\mathcal{E}_1$  può trasferirsi, spontaneamente, a  $\mathcal{E}_0$ , emettendo un fotone della medesima energia di quello che avrebbe assorbito per la transizione inversa. Questo fenomeno prende il nome di **emissione spontanea**.

Einstein ipotizzò una terza possibilità: l'**emissione stimolata**. Un elettrone che si trova  $\mathcal{E}_1$  viene forzato a passare a  $\mathcal{E}_0$  da un fotone di passaggio della giusta frequenza, e nel farlo emette un altro fotone perfettamente in fase col primo. La probabilità che un fotone causi un'emissione stimolata se l'elettrone è in  $\mathcal{E}_1$  è pari a quella che il fotone venga assorbito quando l'elettrone è a  $\mathcal{E}_0$ . Einstein dimostrò questo risultato da ragionamenti termodinamici. Consideriamo un sistema all'equilibrio. Il numero complessivo di elettroni allo stato  $\mathcal{E}_0$  o  $\mathcal{E}_1$  segue la distribuzione di Boltzmann:

$$N_1 = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_1}{k_B T}\right); \quad N_2 = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_2}{k_B T}\right)$$

dove:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) = \text{const.}$$

Poiché il rapporto tra il numero di elettroni allo stato 1 e allo stato 2 è costante all'equilibrio, allora il numero di elettroni che effettuano la transizione  $1 \rightarrow 2$  deve essere pari a quello relativo alla transizione inversa  $2 \rightarrow 1$ :

$$N_{1 \rightarrow 2} = N_{2 \rightarrow 1}$$

La prima transizione è possibile solo per assorbimento stimolato (non può avvenire spontaneamente perché richiede energia), con una probabilità data da:

$$p_{1 \rightarrow 2}^{st.} = B_{1 \rightarrow 2} u(\nu)$$

dove  $B_{1 \rightarrow 2}$  è una costante specifica dei due livelli energetici coinvolti, e  $u(\nu)$  è la densità di energia, ossia il numero di fotoni disponibili a interagire con l'atomo ed essere assorbiti.

D'altro canto, la transizione  $2 \rightarrow 1$  può avvenire spontaneamente con una probabilità:

$$p_{2 \rightarrow 1}^{sp.} = A_{2 \rightarrow 1}$$

con  $A_{2 \rightarrow 1}$  costante specifica dei due livelli, ma può avvenire anche in maniera stimolata, secondo l'ipotesi di Einstein, con una probabilità che sarà data da:

$$p_{2 \rightarrow 1}^{st.} = B_{2 \rightarrow 1} u(\nu)$$

simmetricamente al caso dell'assorbimento. Vogliamo ora mostrare che  $B_{1 \rightarrow 2} = B_{2 \rightarrow 1}$ .

Il numero di particelle che effettuano una transizione è pari al numero di particelle iniziali moltiplicato per la probabilità della transizione:

$$N_{1 \rightarrow 2} = N_1 p_{1 \rightarrow 2}^{st.}; \quad N_{2 \rightarrow 1} = N_2 (p_{2 \rightarrow 1}^{sp.} + p_{2 \rightarrow 1}^{st.})$$

Ma  $N_{1 \rightarrow 2} = N_{2 \rightarrow 1}$  all'equilibrio, e quindi:

$$N_1 B_{1 \rightarrow 2} u(\nu) = N_2 A_{2 \rightarrow 1} + N_2 B_{2 \rightarrow 1} u(\nu) \Rightarrow u(\nu) [N_1 B_{1 \rightarrow 2} - N_2 B_{2 \rightarrow 1}] = N_2 A_{2 \rightarrow 1}$$

$$\Rightarrow u(\nu) = \frac{A_{2 \rightarrow 1}}{\frac{N_1}{N_2} B_{1 \rightarrow 2} - B_{2 \rightarrow 1}} = \frac{A_{2 \rightarrow 1}}{B_{1 \rightarrow 2} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) - B_{2 \rightarrow 1}}$$

dove si è usata la relazione trovata per  $N_1/N_2$ .

Esaminiamo il risultato ottenuto. Se  $T \rightarrow +\infty$ , il primo termine al denominatore tende a 1. Se non ci fosse allora  $B_{2 \rightarrow 1}$  a creare un asintoto verticale, sarebbe impossibile che  $u(\nu) \sim T^4$  come osservato sperimentalmente.

Inoltre, poiché  $u(\nu)$  è data da:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

deve essere necessariamente  $B_{1 \rightarrow 2} = B_{2 \rightarrow 1} = B$ , in modo che:

$$\frac{A_{2 \rightarrow 1}}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

Abbiamo quindi dimostrato che i due processi sono completamente simmetrici. Si può sfruttare il meccanismo dell'**emissione stimolata** per costruire un dispositivo in grado di amplificare coerentemente la luce in ingresso. Tuttavia, ciò può avvenire in maniera efficiente solamente se  $N_2 > N_1$ , ossia se si ha una "**inversione di popolazione**" (visto che, in generale, gli elettroni tendono a stare al livello meno energetico). In questo modo si hanno molti elettroni disponibili per emettere fotoni.

Normalmente, tuttavia, l'emissione spontanea avviene in tempi dell'ordine di  $10^{-8}$ s, quindi anche riuscendo ad invertire la popolazione è difficile mantenere tale stato sufficientemente a lungo.

Fortunatamente esistono livelli energetici "metastabili" per cui le transizioni impiegano un tempo decisamente più lungo (nell'ordine di  $10^{-3}$ s).

Il sistema più semplice è costituito dal **laser a 3 livelli**. Gli elettroni vengono portati dallo stato  $\mathcal{E}_0$  allo stato  $\mathcal{E}_2$  ad alta energia grazie ad una luce intensa della giusta frequenza (**pompaggio ottico**). Dopodiché, per emissione spontanea gli elettroni scendono al livello  $\mathcal{E}_1$ , che è metastabile. Se il pompaggio ottico è sufficientemente potente, è possibile ottenere un'inversione di popolazione tra i livelli  $\mathcal{E}_1$  e  $\mathcal{E}_2$ , che si può sfruttare per amplificare una luce della giusta frequenza.

**Nota:** non è possibile utilizzare solo due livelli, di cui uno metastabile. Se così fosse la luce utilizzata per il pompaggio ottico avrebbe la frequenza necessaria per scatenare l'emissione stimolata, con l'effetto di portare al livello più alto lo stesso numero di elettroni che fa scendere. Non sarebbe quindi possibile ottenere l'inversione di popolazione richiesta per il laser.

Un modello più efficiente utilizza addirittura 4 livelli:  $\mathcal{E}_0$  di base,  $\mathcal{E}_3$  raggiunto con il pompaggio ottico,  $\mathcal{E}_2$  metastabile e  $\mathcal{E}_1$  intermedio (non metastabile). In questo modo si genera immediatamente una inversione di popolazione tra i livelli  $\mathcal{E}_2$  e  $\mathcal{E}_1$ , senza necessità di una forte luce di partenza.



## 4 Meccanica quantistica

### 4.1 Idea di de Broglie

Nel 1923, ispirato dai risultati sperimentali che mostravano i comportamenti corpuscolari della radiazione luminosa, Louis de Broglie suggerì che anche la materia potesse avere proprietà ondulatorie.

In particolare, visto che un fotone di energia  $\mathcal{E} = h\nu$  ha momento  $p = \mathcal{E}/c = h/\lambda$ , de Broglie suggerì che ogni particella di momento  $p$  debba avere una "lunghezza d'onda associata"  $\lambda$  data dalla relazione inversa:

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

Alternativamente, visto che un fotone di energia  $\mathcal{E} = h\nu = hc/\lambda$  ha una lunghezza d'onda  $\lambda = hc/\mathcal{E}$ , potrebbe essere questa la formula. Tuttavia, generalmente si ha  $\mathcal{E} \neq p$  per particelle di massa non nulla, e quindi queste due definizioni non sono equivalenti. De Broglie mostrò che la prima è quella potenzialmente giusta, in quanto coerente con la relatività ristretta.

Assumiamo che nel sistema riferimento in cui una particella è a riposo ad essa sia associata una "vibrazione interna" di frequenza  $\nu'$ , tale che:

$$\mathcal{E}' = mc^2 = h\nu'$$

Lo "spostamento" associato a questa vibrazione è quindi dato da:

$$\psi = A \sin(2\pi\nu't')$$

Nel sistema di riferimento del laboratorio, rispetto al quale la particella si muove a velocità  $v$ , lo spostamento si ottiene per trasformazione di Lorentz:

$$t' = \gamma \left( t - \frac{v}{c^2}x \right) \Rightarrow \psi = A \sin \left( 2\pi\nu'\gamma \left( t - \frac{v}{c^2}x \right) \right) = A \sin \left( 2\pi \left( \nu'\gamma t - \frac{\gamma v\nu'x}{c^2} \right) \right)$$

Ma  $\psi$  mantiene la forma di una generica oscillazione:

$$\psi = A \sin \left( 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right) \right)$$

Uguagliando i coefficienti si giunge quindi a:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\gamma v\nu'}{c^2}$$

Sostituendo ora la relazione iniziale  $h\nu' = mc^2 \Rightarrow \nu' = mc^2/h$  si giunge a:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\gamma v mc^2}{hc^2} = \frac{\gamma mv}{h} = \frac{p}{h} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$$

Se ad ogni particella è associata una "vibrazione interna", perciò, essa rispetta la relatività speciale se la sua lunghezza d'onda è data da  $\lambda = h/p$ .

L'ipotesi di de Broglie ha il pregio di dare una giustificazione al postulato di Bohr delle orbite stabili: la lunghezza dell'orbita percorsa da un elettrone attorno al nucleo ad uno dei raggi ammessi è infatti un multiplo intero della

lunghezza d'onda di de Broglie associata all'elettrone stesso.

In formule:

$$n\lambda = 2\pi r \Rightarrow n \frac{h}{p} = 2\pi r \Rightarrow \frac{n h}{2\pi} = pr = L \Rightarrow L = n \hbar$$

Ossia imponendo che dopo un giro attorno al nucleo l'onda "si ricongiunga in fase" in modo da autosostenersi, si ottiene direttamente la quantizzazione del momento angolare ipotizzata da Bohr.

Una verifica sperimentale dell'ipotesi di de Broglie fu effettuata nel 1927 dai fisici Davisson e Germer, che misurarono lo scattering di elettroni accelerati contro una superficie metallica, trovando i picchi caratteristici come nel caso della radiazione di Bragg. Vi sono quindi circostanze in cui particelle di materia si comportano come radiazione luminosa.

Portando avanti l'analogia tra onde di materia e onde di luminose, il modulo al quadrato di  $\psi$ , detta **funzione d'onda**, va interpretato come una densità di probabilità. La funzione d'onda, perciò, non è altro che "un'onda di probabilità".

L'idea dietro ciò deriva dalla *granularità* della radiazione luminosa. Si consideri una sorgente luminosa, osservata ad una certa distanza. La radiazione si diffonde in modo continuo, anche se la sua energia è concentrata in corpuscoli. Si può quindi pensare che i fotoni vengano emessi a caso, uniformemente in ogni direzione, e che l'intensità misurata in un punto (che deriva dal modulo quadrato del campo elettrico in quel punto) sia pari al numero *medio* di fotoni che raggiungono quel punto, che dipende dalla probabilità che un fotone sia emesso in quella direzione.

Come per le onde luminose, per le onde di materia deve valere il **principio di sovrapposizione**, per cui la funzione d'onda data dall'interazione di due particelle è la somma delle funzioni d'onda delle singole particelle:  $\psi = \psi_1 + \psi_2$ .

## 4.2 Pacchetti d'onda

De Broglie ipotizzò che la funzione d'onda associata ad una particella abbia la forma funzionale di un "pacchetto d'onda", ossia sia frutto della sovrapposizione di tante onde sinusoidali di frequenza definita. La velocità della particella corrisponde quindi alla *velocità di gruppo* dell'onda ad essa associata.

Ciò è necessario per evitare risultati assurdi. Per esempio, ad un'onda sinusoidale di frequenza e lunghezza d'onda  $\nu$  e  $\lambda$  date è associata una velocità "di fase" pari a:  $v = \nu\lambda$ . Se la particella ad essa associata ha come energia a riposo  $\mathcal{E}' = mc^2$ , la sua energia nel sistema di riferimento del laboratorio in cui si muove a  $v$  sarà:

$$\mathcal{E} = \gamma mc^2 = h\nu \Rightarrow \nu = \frac{\gamma mc^2}{h}$$

Utilizzando la relazione di de Broglie si ricava la lunghezza d'onda  $\lambda$ :

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

Ma questo risultato è assurdo, poiché la velocità che si ottiene è superluminale:

$$v = \lambda\nu = \frac{\gamma mc^2}{h} \frac{h}{\gamma mv} = \frac{c^2}{v} > c$$

Proviamo a considerare un pacchetto d'onde.  
Partendo dall'equazione di un'onda:

$$y = A \cos(2\pi\nu t)$$

si ponga  $x = v_f t$ , con  $v_f = \nu\lambda$  la velocità di fase, e  $t = \frac{x}{v_f}$ :

$$\begin{aligned} y(x, t) &= A \cos\left(2\pi\nu\left(t - \frac{x}{v_f}\right)\right) = A \cos\left(2\pi\left(\nu t - \frac{\nu x}{v_f}\right)\right) = \\ &= A \cos\left(2\pi\nu t - \frac{2\pi}{\lambda}x\right) = A \cos(\omega t - kx) \end{aligned}$$

dove si è posto

$$\omega = 2\pi\nu; \quad k = 2\pi/\lambda = 2\pi p/h \Rightarrow p = \hbar k \quad (14)$$

Consideriamo quindi la sovrapposizione di due onde con  $\omega$  e  $k$ <sup>16</sup>. molto simili:

$$y_1 = A \cos(\omega t - kx); \quad y_2 = A \cos((\omega + d\omega)t - (k + dk)x)$$

con  $dk \ll k$  e  $d\omega \ll \omega$ . Ricordando la formula di prostaferesi:

$$\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos\left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) \cos\left(\frac{\alpha - \beta}{2}\right)$$

si giunge a:

$$y_1 + y_2 = 2A \cos\left[\frac{(2\omega + d\omega)t}{2} - \frac{(2k + dk)x}{2}\right] \cos\left[\left(\frac{d\omega}{2}\right)t - \left(\frac{dk}{2}\right)x\right]$$

poiché  $dk \ll 2k$  e  $d\omega \ll 2\omega$  possiamo rimuoverli dal primo termine e ottenere:

$$y_1 + y_2 = 2A \cos(\omega t - kx) \cos\left[\left(\frac{d\omega}{2}\right)t - \left(\frac{dk}{2}\right)x\right]$$

La velocità di fase è data dal primo termine, ed è  $\omega/k$ , mentre la velocità di gruppo, ossia la velocità del "segnale modulato" che si propaga con l'onda, è data dal secondo termine, ed è quindi  $v_g = d\omega/dk$ .

Calcoliamola nel caso della particella precedentemente considerata. Nel sistema di riferimento del laboratorio essa si muove a velocità  $v$ , e ha energia  $\mathcal{E} = \gamma mc^2 = h\nu = h\omega/(2\pi) = \hbar\omega$ , da cui  $\lambda = h/p = h/(m\gamma v)$ . Perciò:

$$\omega = \frac{\gamma mc^2}{\hbar}; \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi m\gamma v}{h}$$

Differenziando rispetto alla velocità, ricordando che:

$$\frac{d\gamma}{dv} = \frac{v}{c^2} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \gamma^3 \frac{v}{c^2}$$

---

<sup>16</sup>Generalizzando al caso tridimensionale si otterrebbe  $y(\vec{r}, t) = A \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ , dove  $\vec{k}$  punta nella direzione di propagazione dell'onda e ha come modulo  $2\pi/\lambda$

Si giunge a:

$$\frac{d\omega}{dv} = \frac{\gamma^3 v m c^2}{c^2 \hbar} = \frac{m \gamma^3 v}{\hbar}; \quad \frac{dk}{dv} = \frac{2\pi m \gamma}{h} + \frac{\gamma^3 v 2\pi m v}{c^2 h} = \frac{2\pi m \gamma}{h} \underbrace{\left(1 + \frac{\gamma^2}{c^2} v^2\right)}_{=\gamma^2} = \frac{2\pi m \gamma^3}{h}$$

e la velocità di gruppo è quindi:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{mv\gamma^3}{h} \frac{h}{2\pi\gamma^3} \frac{2\pi}{m} = v$$

ossia la velocità della particella stessa.

### 4.3 Principio di indeterminazione di Heisenberg

La descrizione delle particelle come pacchetti d'onda fa sì che ad una particella non possa più essere associato un unico valore del momento o un'unica posizione, in quanto si ha l'ambiguità generata dalla sovrapposizione di un grande numero di onde.

Una conseguenza fondamentale di ciò è l'esistenza di un limite alla precisione con cui si possono conoscere contemporaneamente quantità di moto e posizione. Facciamo un esempio. Sia data la funzione d'onda  $\psi(x)$  nella forma:

$$\psi(x) = \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma^2}\right) e^{ik_0 x}$$

la cui parte reale corrisponde ad un pacchetto d'onda unidimensionale di forma gaussiana<sup>17</sup>, costante nel tempo. Non importa che  $\psi(x)$  sia una funzione complessa, poiché la densità di probabilità è data da  $|\psi(x)|^2$ , che è sempre reale. Per esempio, la probabilità che la particella sia rilevata all'interno dell'intervallo tra le posizioni  $[x_1, x_2]$  è pari a:

$$\int_{x_1}^{x_2} \psi^*(x)\psi(x) dx$$

Si ha poi:

$$|\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x)$$

dove  $\psi^*(x)$  è il complesso coniugato di  $\psi(x)$ . Nel nostro caso:

$$|\psi(x)|^2 = \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma^2}\right) e^{-ik_0 x} \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma^2}\right) e^{+ik_0 x} = \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$$

Il parametro  $\sigma$  è proporzionale alla "precisione" con cui si può conoscere la posizione della particella. Per  $\sigma \rightarrow 0$ , infatti, la gaussiana assume la forma di un picco molto stretto centrato attorno a  $x = 0$ . Confrontandola con la forma standard della gaussiana:

$$f(x|\mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

<sup>17</sup>Si può dimostrare con calcoli più avanzati che la gaussiana è la forma di un pacchetto "coerente", per cui si possono determinare momento e posizione con la massima precisione. Per altre forme di pacchetti d'onda la precisione consentita è peggiore.

detta  $\Delta x$  la deviazione standard di  $\psi(x)$  si ha  $\Delta x = \sigma$ .

$\psi(x)$  può essere ottenuta tramite la sovrapposizione di infinite onde sinusoidali, ciascuna con un certo  $k$ , e perciò un certo momento dato da  $p = \hbar k$ . L'ampiezza dell'onda di numero  $k$  che - assieme a tutte le altre - compone  $\psi(x)$  si ricava dalla trasformata di Fourier di  $\psi(x)$  stessa, che è definita come:

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx \Rightarrow \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{+ikx} dk$$

(La seconda relazione mostra come  $\psi(x)$  si possa ottenere da  $\phi(k)$  tramite l'antitrasformata di Fourier).

Calcoliamo  $\phi(k)$  nel caso in esempio:

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{4\sigma^2}\right) e^{i(k_0-k)x} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu^2} e^{B^2} dx$$

Per risolvere l'integrale basta completare il quadrato all'esponente, trovando un termine  $B$  tale che il doppio prodotto generato da  $-\mu^2 = -(x/(2\sigma) - B)^2$  sia esattamente pari a  $i(k_0 - k)x$ :

$$\frac{2xB}{2\sigma} = i(k_0 - k)x \Rightarrow B = i(k_0 - k)\sigma$$

e perciò:

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\sigma^2(k_0 - k)^2\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\left[\frac{x}{2\sigma} - B\right]^2\right) dx$$

Effettuando la sostituzione  $x/(2\sigma) - B = y$ ,  $dx = 2\sigma dy$  si giunge a:

$$\phi(k) = \frac{2\sigma}{\sqrt{2\pi}} e^{-\sigma^2(k_0-k)^2} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy}_{\sqrt{\pi}} = \sqrt{2}\sigma e^{-\sigma^2(k_0-k)^2}$$

Perciò la densità di probabilità sarà proporzionale al modulo quadro<sup>18</sup>:

$$|\phi(k)|^2 \propto \phi(k)^* \phi(k) = \exp\left(-2\sigma^2(k_0 - k)^2\right) = \exp\left(-\frac{(k_0 - k)^2}{1/(2\sigma^2)}\right)$$

che ha la forma funzionale di una gaussiana con deviazione standard  $\Delta k = 1/(2\sigma)$ .

Perciò:

$$\Delta x \Delta k = \sigma \frac{1}{2\sigma} = \frac{1}{2}$$

E ricordando che  $p = \hbar k$  si giunge a:

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}$$

Estendendo al caso di funzioni d'onda diverse di forma diversa dalla gaussiana l'incertezza sale:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

---

<sup>18</sup>Non è uguale in quanto il fattore moltiplicativo qui è rimosso, e la distribuzione andrebbe normalizzata.

Questa è l'espressione del principio di indeterminazione di Heisenberg: poiché il prodotto dell'incertezza sulla determinazione del momento e della posizione deve essere maggiore di una costante, al crescere della precisione di una delle due misure si conosce meno l'altra.

Ciò è dovuto al comportamento ondulatorio fondamentale della natura, e non a eventuali limiti tecnologici.

Nel caso delle onde, infatti, non è possibile definire contemporaneamente istante e frequenza: un'onda sinusoidale ha una frequenza definita, ma non presenta alcuna indicazione sul momento in cui avviene. Viceversa, un impulso strettissimo (tipo una delta di Dirac), ha un tempo perfettamente definito, ma non è possibile parlare di frequenza non potendo vedere neanche una porzione del suo periodo. Nel caso intermedio di un generico pacchetto d'onda: se vogliamo determinarne meglio la frequenza è necessario un segnale più lungo per poter osservare più periodi, ma così facendo le possibili posizioni rientrano in un intervallo più largo. Per localizzare il segnale, d'altro canto, bisogna necessariamente accontentarsi di vedere una manciata di periodi o meno.

Poiché la materia ha, su scale microscopiche, un comportamento ondulatorio, le stesse considerazioni valgono per grandezze fisiche "classiche" come posizione e quantità di moto.

## 4.4 Esperimenti mentali

È interessante verificare che non è effettivamente possibile elaborare un esperimento capace di superare il limite imposto dall'indeterminazione di Heisenberg.

### 4.4.1 Microscopio

Per esempio, nel caso di un microscopio, una lente di larghezza  $D$  è utilizzata per focalizzare la luce proveniente da un corpo che viene illuminato.

A seconda della lunghezza d'onda  $\lambda$  utilizzata per la radiazione luminosa vi è un limite alla "risoluzione angolare" della lente, ossia al minimo angolo che possono avere due punti distinti rispetto al centro della lente per apparire all'osservatore come corpi separati. Dall'elettromagnetismo si sa che  $\Delta\theta \sim \lambda/D$ .

Perciò, se l'oggetto esaminato si trova a distanza  $l$  dalla lente, si avrà un'incertezza sulla posizione  $\Delta x \sim l\Delta\theta = l\lambda/D$ , che può essere ridotta diminuendo la lunghezza d'onda (lanciando quindi fotoni "più energetici") o aumentando la grandezza della lente.

In principio nulla vieta di misurare la posizione  $x$  di un corpo e, dopo un certo tempo, il suo momento. Tuttavia l'uso della lente *cambia* necessariamente il momento del corpo esaminato: per ottenere un'osservazione, infatti, è necessario utilizzare una radiazione luminosa, che quindi interagisce con il corpo osservato. Al caso limite è necessario che un singolo fotone rimbalzi contro il corpo in esame. Tale fotone forma un angolo con la verticale compreso tra 0 e  $\Delta\phi$ , con  $\Delta\phi \approx \tan \Delta\theta = (D/2)/l$ . Il massimo momento del fotone lungo  $x$ , che corrisponde alla massima incertezza sul momento del corpo è quindi:

$$\Delta p = p\Delta\phi = \frac{h D}{\lambda 2l}$$

che si può ridurre diminuendo le dimensioni della lente o aumentando la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata, ossia facendo esattamente l'opposto

di quanto è necessario per ridurre  $\Delta x$ .

Ma allora:

$$\Delta p_x \Delta x = \frac{l\lambda hD}{D \lambda 2l} = \frac{h}{2} > \frac{\hbar}{2}$$

e quindi il principio di indeterminazione è rispettato.

**Nota:** qui stiamo ragionando in termini "semiclassici", come se il corpo osservato inizialmente avesse posizione e momento ben definiti, e l'incertezza fosse dovuta solamente all'inevitabile interazione data dalla misura. In realtà, come visto prima, l'indeterminazione è un qualcosa di fondamentale: un corpo non ha **mai** momento e posizione perfettamente definiti in un dato istante, esattamente come un'onda non può essere un impulso e una sinusoide infinita contemporaneamente o come il legno possa essere immerso in acqua e a fuoco allo stesso tempo.

## 4.5 L'equazione di Schrodinger

È chiaro che ogni teoria che ambisca a spiegare il comportamento microscopico della materia deve spiegarne gli aspetti ondulatori, e quindi incorporare il principio di indeterminazione.

Una teoria coerente in grande accordo con gli esperimenti è la **meccanica quantistica**.

In particolare, partiamo dall'ipotesi di de Broglie che ad ogni particella sia associata una funzione d'onda  $\psi$ , che generalmente è complessa, il cui modulo quadro  $|\psi|^2$  corrisponde alla probabilità che un esperimento rilevi la particella in un dato punto e ad un dato istante.

L'equazione che determina l'evoluzione delle funzioni d'onda è data dall'**equazione di Schrodinger**, e la sua validità è un postulato della meccanica quantistica.

È possibile infatti "costruirla", ma non derivarla da altro. Solo l'accordo sperimentale può giustificare, a posteriori, tale scelta, esattamente come nel caso della seconda legge di Newton<sup>19</sup>.

Consideriamo un'onda che si propaga liberamente nello spazio, la cui funzione d'onda è data da:

$$\psi = Ae^{-i(\omega t - kx)}$$

Dalla quantizzazione dell'energia  $\mathcal{E} = h\nu$  e dall'ipotesi di de Broglie  $\lambda = h/p$  ricaviamo:

$$\mathcal{E} = h\nu = \hbar 2\pi\nu = \hbar\omega \Rightarrow \omega = \frac{\mathcal{E}}{\hbar}; \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{h}p = \frac{p}{\hbar}$$

Sostituendo nella funzione d'onda si ottiene la scrittura:

$$\psi = A \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\mathcal{E}t - px)\right) \quad (15)$$

L'energia della particella associata è data da:

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} + V(x, t) \quad (16)$$

---

<sup>19</sup>In effetti, è possibile ricavare la seconda legge di Newton a partire dall'equazione di Schrodinger, a partire da considerazioni di tipo statistico, da cui si ottiene che la forza "media" agente su un corpo è proporzionale all'accelerazione "media" da esso subita.

Uniamo le due rappresentazioni moltiplicando entrambi i membri della (16) per la funzione d'onda ottenuta in (15):

$$\mathcal{E}\psi = \frac{p^2\psi}{2m} + V\psi \quad (17)$$

Il trucco sta ora nel riscrivere i termini  $\mathcal{E}\psi$  e  $p^2\psi$  in termini delle derivate di  $\psi$ . Derivando due volte rispetto a  $x$ :

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = +\frac{ip}{\hbar}\psi \Rightarrow \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi \Rightarrow p^2\psi = -\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} \quad (18)$$

e una volta rispetto al tempo  $t$ :

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -i\frac{\mathcal{E}}{\hbar}\psi \Rightarrow \mathcal{E}\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (19)$$

si ottengono le relazioni cercate, che, una volta sostituite in (17), conducono all'equazione di Schrodinger nella forma dipendente dal tempo:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}(x, t) + V(x, t)\psi(x, t) \quad (20)$$

**Nota:** la sostituzione appena effettuata dovrebbe valere in un caso molto particolare, ossia quello di una particella libera che viaggia in un potenziale costante. Sperimentalmente si verifica che l'equazione ottenuta è molto più generale, e vale anche per potenziali complessi, e funzioni d'onda generiche.

Una volta fissate le condizioni iniziali e le forze in gioco (tramite il potenziale), l'equazione di Schrodinger permette di calcolare la funzione d'onda  $\psi$  associata ad una certa particella, nella quale sono codificate tutte le proprietà conoscibili (compatibilmente con il principio di indeterminazione).

Per esempio, la probabilità di trovare la particella tra  $x$  e  $x + dx$  è  $P(x)dx = |\psi(x)|^2 dx$ .

Chiaramente, perché una funzione d'onda  $\psi$  possa generare un risultato "fisico" è necessario che rispetti alcune proprietà:

- Deve essere continua e a valore singolo ovunque. Ciò significa che  $\psi(x)$  deve essere una "funzione classica" e non una generica curva parametrica (come spesso succede risolvendo equazioni differenziali).
- $\psi(x)$  deve essere derivabile rispetto alle coordinate utilizzate, con derivate continue e a valori singoli su tutto il dominio.
- $\psi(x)$  deve essere normalizzabile, ossia deve essere possibile moltiplicarla per una costante in modo che l'integrale  $\int |\psi|^2 dx$  su tutto il dominio restituisca 1 (come necessario per una densità di probabilità). Ciò significa che  $\psi(x)$  deve tendere a 0 quando una qualsiasi delle coordinate tende a  $\pm\infty$ .

Vedremo che spesso ciò succede solo per alcuni valori dei parametri (per esempio  $\mathcal{E}$ ) in gioco. Ciò produce in maniera naturale il fenomeno della **quantizzazione**: solo certi stati "discreti" sono permessi, e ogni stato intermedio è vietato.



### 4.5.1 Valori attesi e operatori

A partire dalla funzione d'onda, la posizione "media" assunta dalla particella (determinabile dopo molti esperimenti) è data dal valore atteso:

$$\langle x \rangle = \frac{\int x |\psi(x, t)|^2 dx}{\int |\psi(x, t)|^2 dx} = \int x |\psi(x, t)|^2 dx.$$

Allo stesso modo si può determinare il valore atteso di una qualsiasi funzione di  $x$ <sup>20</sup>:

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x) |\psi|^2 dx$$

Per determinare il momento un'idea potrebbe essere:

$$\langle p \rangle = \int p(x) |\psi|^2 dx$$

ma ciò richiederebbe trovare una funzione  $p(x)$  che non può esistere: se  $x$  è determinata,  $p$  non lo è per principio di indeterminazione.

Si adotta così un altro metodo. Ritorniamo alle derivate calcolate in (18) e (19):

$$p\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi; \quad \mathcal{E}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Ciò suggerisce un'idea per come calcolare  $p$  ed  $\mathcal{E}$ . Definiamo gli operatori momento ed energia come: Operatori  $\hat{p}$  e  $\hat{\mathcal{E}}$

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}; \quad \hat{\mathcal{E}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

Allora il valore atteso del momento è:

$$\langle p \rangle = \int \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi dx$$

L'ordine relativo di  $\psi$  e  $\psi^*$  non è importante (il risultato sarà lo stesso, in quanto perché  $\psi$  sia "fisica" è necessario che  $\int \psi^* A \psi = \int \psi A \psi^*$ ), ma è necessario che l'operatore si trovi "in mezzo". Le altre possibilità portano infatti a risultati costanti o assurdi.

L'operatore momento può essere giustificato anche tramite l'integrale di Fourier. Consideriamo infatti la trasformata di  $\psi(x)$ :

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x') e^{-ikx'} dx'; \quad \phi(k)^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') e^{+ikx'} dx'$$

(nel calcolo del complesso coniugato si è usato il fatto che il coniugato di un prodotto è il prodotto dei coniugati, e  $(e^{-ikx})^* = e^{+ikx}$  come si può notare sviluppando in seno e coseno).

Utilizzando la relazione  $p = \hbar k$ , già vista in (14), e la linearità del valore atteso, si può calcolare  $p$  medio:

$$\langle p \rangle = \hbar \langle k \rangle = \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k)^* k \phi(k) dk = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') e^{ikx'} dx' \right) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} k \psi(x) e^{-ikx} dx \right)$$

<sup>20</sup>Ed eventualmente anche del tempo  $t$

Effettuando la sostituzione:

$$ke^{-ikx} = i \frac{\partial}{\partial x} (e^{-ikx})$$

giungiamo a:

$$\langle p \rangle = \frac{\hbar i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') e^{ikx'} dx' \right) \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} (e^{-ikx}) \psi(x) dx \right)$$

Espandendo l'integrale a destra per parti:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x} (e^{-ikx}) \psi(x) dx = [\psi(x) e^{-ikx}]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} e^{-ikx} dx$$

dove il primo termine si annulla, in quanto  $\psi(x) \rightarrow 0$  per  $x \rightarrow \pm\infty$  (in quanto una funzione d'onda "fisica" è per ipotesi normalizzabile), e l'esponenziale è un fattore oscillante. Sostituendo nel calcolo di  $\langle p \rangle$ :

$$\langle p \rangle = -\frac{\hbar i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) e^{ik(x-x')} dk dx' dx$$

Notiamo che l'unica quantità che dipende da  $k$  è l'esponenziale, che corrisponde ad una delle trasformate di Fourier notevoli<sup>21</sup> (la trasformata di 1):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(x-x')} dk = 2\pi \delta(x-x')$$

dove  $\delta$  è la funzione Delta di Dirac. L'integrale diviene perciò:

$$\langle p \rangle = -\hbar i \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x') \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \delta(x-x') dx dx'$$

Poiché  $\delta(x-x') \neq 0$  se e solo se  $x = x'$ , la sua presenza fa "fondere" le variabili di integrazione:

$$\langle p \rangle = -\hbar i \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) dx$$

Moltiplicando e dividendo per  $i$  si può rimuovere il segno iniziale e giungere alla forma dell'operatore  $\hat{p}$  vista prima:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \underbrace{\left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)}_{\hat{p}} \psi(x) dx$$

## 4.6 Autovalori e autofunzioni

L'utilizzo di operatori per "estrarre" informazione dalla funzione d'onda è una procedura generale in meccanica quantistica. Per ogni quantità osservabile  $\mathcal{A}$  si definisce un operatore  $\hat{A}$  per cui si scrive un'equazione agli autovalori:

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

<sup>21</sup>Vedere la tabella a pag. 11 di <http://materia.dfa.unipd.it/salasnich/dfl/dfl.pdf>

Tale equazione è soddisfatta se la funzione  $\psi$  è una **autofunzione** dell'operatore  $\hat{A}$  (non è sempre detto che ciò sia il caso).  $a$  è l'**autovalore** associato alla funzione  $\psi$ , ed è un numero reale che rappresenta un possibile risultato delle misure.

Un altro operatore è l'hamiltoniano (somma di energia cinetica e potenziale):

$$H = \frac{p^2}{2m} + V \Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V$$

In effetti, l'equazione di Schrodinger si può scrivere in termini di operatori:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi$$

#### 4.6.1 Ordine degli operatori

Poiché gli operatori contengono operazioni di derivazione, non è detto che il risultato sia indipendente dal loro ordine. In effetti, nel caso di posizione  $\hat{x}\psi = x\psi$  e momento  $\hat{p}\psi = \hbar/i\partial_x\psi$ , ciò non avviene:

$$\hat{x}\hat{p}\psi = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x}; \quad \hat{p}\hat{x}\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = \frac{\hbar}{i}\psi + \frac{x\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}\psi$$

La differenza tra i due casi è quindi:

$$[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p}\psi - \hat{p}\hat{x}\psi = (\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})\psi = -\frac{\hbar}{i}\psi = i\hbar$$

dove la notazione  $[\hat{x}, \hat{p}]$  che sottintende la differenza è detta **commutatore**. In particolare, due operatori commutano se il loro commutatore è nullo, e non commutano (come  $\hat{p}$  e  $\hat{x}$ ) altrimenti.

Due operatori che non commutano indicano due osservabili che **non** possono essere conosciuti contemporaneamente, per diretta conseguenza del principio di indeterminazione. Tale risultato, che abbiamo dimostrato nel caso specifico di  $\hat{x}$  e  $\hat{p}$  per cui sappiamo già che  $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ , è in realtà generale: condizione necessaria e sufficiente perché due osservabili siano determinabili contemporaneamente è che i due operatori ad essi associati commutino tra loro.

### 4.7 Equazione di Schrodinger: caso indipendente dal tempo

<sup>22</sup> Applichiamo ora l'equazione di Schrodinger al caso in cui il potenziale del sistema non dipende dal tempo:  $V(x, t) = V(x)$ . L'equazione diviene quindi:

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

Verifichiamo che in questo caso le soluzioni assumono la forma di onde stazionarie. Ponendo infatti  $\psi(x, t) = u(x)f(t)$  (separazione delle variabili), si giunge a:

$$u(x)i\hbar \frac{d}{dt}f(t) = -\frac{\hbar^2}{2m}f(t) \frac{d^2}{dx^2}u(x) + V(x)u(x)f(t)$$

---

<sup>22</sup>Pag. 150 e seguenti dell'Eisberg-Resnick

Dividendo entrambi i membri per  $u(x)f(t)$ :

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt} f(t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{u(x)} \frac{d^2}{dx^2} u(x) + V(x)$$

Notiamo che il primo membro dipende solo da  $t$ , mentre il secondo solo da  $x$ . Poiché l'uguaglianza deve valere  $\forall x$  e  $\forall t$ , allora, entrambi i termini devono essere pari ad una costante, che chiamiamo  $G$ .

Concentriamoci ora sul primo:

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt} f(t) = G \Rightarrow \frac{df(t)}{f} = \frac{G dt}{i\hbar} = -\frac{iG dt}{\hbar}$$

Integrando si ottiene la soluzione:

$$\ln f = -\frac{iGt}{\hbar} + c \Rightarrow f(t) = A \exp\left(-\frac{iGt}{\hbar}\right) = A \cos\left(2\pi \frac{G}{h} t\right) + Ai \sin\left(2\pi \frac{G}{h} t\right)$$

che contiene tutta la dipendenza temporale della funzione d'onda.

Osserviamo che  $f(t)$  oscilla ad una frequenza  $\nu = G/h$ , e dalla quantizzazione dell'energia abbiamo  $\mathcal{E} = h\nu \Rightarrow \nu = \mathcal{E}/h$ . Si deduce perciò che la costante  $G$  che qui abbiamo usato non è altro che l'energia  $\mathcal{E}$  del sistema.

Possiamo ora procedere a risolvere la parte spaziale:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{u(x)} \frac{d^2}{dx^2} u(x) + V(x) = \mathcal{E} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} u(x) + V(x)u = \mathcal{E}u(x)$$

Possiamo riconoscere nel primo membro l'operatore hamiltoniano:

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]}_{\hat{H}} u(x) = \mathcal{E}u \Rightarrow \hat{H}u(x) = \mathcal{E}u(x)$$

Tale equazione è detta **equazione di Schrodinger in forma indipendente dal tempo**. In forma normale diviene:

$$\frac{d^2}{dx^2} u(x) + \frac{2m}{\hbar} (\mathcal{E} - V(x))u(x) = 0$$

e si generalizza facilmente al caso in 3 dimensioni:

$$\nabla^2 u(x) + \frac{2m}{\hbar} (\mathcal{E} - V(x))u(x) = 0$$

La funzione d'onda "complessiva" si ottiene moltiplicando la soluzione  $u(x)$  per il termine temporale  $f(t)$ :

$$\psi(x, t) = u(x) \exp\left(-\frac{i\mathcal{E}t}{\hbar}\right)$$

## 4.8 Buca infinita unidimensionale

Consideriamo il caso di una particella intrappolata all'interno di una "buca di potenziale infinita" unidimensionale, per cui il potenziale  $V(x)$  è dato da:

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & x < 0 \vee x > L \\ 0 & 0 \leq x \leq L \end{cases}$$

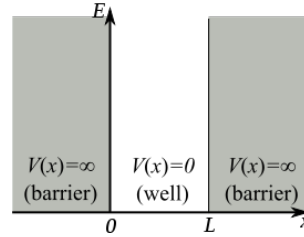


Fig. 11: "Buca infinita"

Siamo quindi nel caso in cui è applicabile l'equazione di Schrodinger in forma indipendente dal tempo ( $V$  non dipende da  $t$ ). Per  $x$  tra 0 e  $L$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} u(x) = \mathcal{E} u(x)$$

che è l'equazione differenziale del moto armonico, per cui un integrale generale è immediatamente dato da:

$$u(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2m\mathcal{E}}}{\hbar} x\right) + B \cos\left(\frac{\sqrt{2m\mathcal{E}}}{\hbar} x\right)$$

Imponiamo quindi le condizioni al contorno. La particella non può mai trovarsi nella zona dove il potenziale è infinito, e perciò  $u(0) = 0$  e  $u(L) = 0$ .

Dalla prima si deduce che l'ampiezza  $B$  del coseno deve essere nulla, e dalla seconda si ottiene:

$$\frac{\sqrt{2m\mathcal{E}}}{\hbar} L = n\pi; \quad n \geq 1$$

Da cui si ricava:

$$\mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

ossia che l'energia del sistema può assumere solo valori discreti, e quindi è quantizzata. Nell'espressione compare  $h^2$ , quindi l'effetto è molto piccolo ed effettivamente confinato al mondo microscopico. Per esempio, una pallina di 10g confinata in una buca di 10cm ha un energia  $\mathcal{E}_n = 5.5 \cdot 10^{-64} n^2$  J, corrispondente per  $n = 1$  ad un moto a velocità  $v \sim 10^{-31}$  m/s.

Notiamo poi che  $\mathcal{E}_n \neq 0$ , in quanto  $n$  parte da 1.

La parte spaziale della funzione è allora:

$$u(x) = A \sin\left(\frac{\sqrt{2m\mathcal{E}_n}}{\hbar} x\right) = A \sin\left(\sqrt{\frac{2mn^2\hbar^2\pi^2}{2mL^2} \frac{1}{\hbar^2}} x\right) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

La parte temporale della funzione d'onda è poi data da:

$$f(t) = \exp\left(-\frac{i\mathcal{E}_n t}{\hbar}\right)$$

e la funzione d'onda:

$$\psi(x, t) = u(x)f(t) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \exp\left(-\frac{i\mathcal{E}_n t}{\hbar}\right)$$

Imponiamo la condizione di normalizzazione per trovare  $A$ :

$$1 \stackrel{!}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx = A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L} dx\right)$$

Utilizzando l'identità goniometrica  $\sin^2 x = (1 - \cos(2x))/2$ :

$$1 = \frac{A^2}{2} \int_0^L \left(1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\right) dx = \frac{A^2 L}{2}$$

(l'integrale del coseno avviene sul suo periodo, e quindi è nullo)

Si giunge perciò a  $A = \sqrt{2/L}$ . La funzione d'onda completa è quindi:

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \exp\left(-\frac{i\mathcal{E}_n t}{\hbar}\right) \Rightarrow |\psi|^2 = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Possiamo calcolare la probabilità che la particella si trovi nella regione centrale, per esempio tra  $0.45L$  e  $0.55L$ :

$$P(0.45L < x < 0.55L) = \frac{2}{L} \int_{0.45L}^{0.55L} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{2}{2L} \left[ x - \frac{L}{2n\pi} \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \right]_{0.45L}^{0.55L}$$

Tale probabilità dipende dallo stato in cui si trova la particella. Per  $n = 1$  è abbastanza alta ( $p = 0.198$ ), ma decisamente più bassa per gli stati pari (per  $n = 2$   $p = 0.0065$ ).

In media, considerando tutti gli stati possibili, il valore atteso della posizione sarà:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi(x)^* \psi(x) dx = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{1}{L} \left[ \int_0^L x dx - \int_0^L x \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx \right]$$

dove si è operata la sostituzione goniometrica  $\sin^2 x = (1 - \cos(2x))/2$ . Con il cambio di variabile  $y = 2n\pi x/L$  si giunge a:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{L} \left[ \frac{L^2}{2} - \left(\frac{L}{2n\pi}\right)^2 \int_0^{2n\pi} y \cos y dy \right] = \frac{L}{2}$$

La particella si trova perciò *in media* al centro della buca (ma possono esserci stati in cui non si trova lì).

Il valore atteso del momento  $p$  è invece:

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx = \frac{2}{L} \frac{\hbar n\pi}{i} \int_0^L \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx \\ &= \frac{2}{L} \frac{\hbar n\pi}{i} \frac{L}{2n\pi} \left[ \sin^2 \frac{n\pi x}{L} \right]_0^L = 0 \end{aligned}$$

Ciò corrisponde al fatto intuitivo che la particella ha uguale probabilità di muoversi in un verso che nell'altro. Infatti, da  $\mathcal{E} = p^2/(2m)$  si ha:

$$p_n = \pm \sqrt{2m\mathcal{E}_n} = \pm \frac{n\pi\hbar}{L}$$

In effetti si scopre che  $\psi$  nella sua forma completa non è un'autofunzione dell'operatore  $\hat{p}$ :

$$\hat{p}\psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \left( \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \right) = \frac{\hbar n\pi}{i} \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \neq p_n \psi$$

$\psi$  corrisponde a due autofunzioni per  $\hat{p}$ , che si ottengono scomponendo il sin in forma esponenziale:

$$\sin \theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i} = \frac{1}{2i}e^{i\theta} - \frac{1}{2i}e^{-i\theta}$$

Applicando  $\hat{p}$  ai due "pezzi" di  $\psi$  si ottengono le due autofunzioni per il momento:

$$\psi_n^+ = \frac{1}{2i}\sqrt{\frac{2}{L}}e^{in\pi x/L}; \quad \psi_n^- = \frac{1}{2i}\sqrt{\frac{2}{L}}e^{-in\pi x/L}$$

**Nota:** l'aver settato il potenziale della barriera a  $+\infty$  produce delle soluzioni che non sono del tutto "fisiche". Per esempio, la  $du(x)/dx$  non è continua agli estremi.

Nel caso di una barriera di potenziale infinito, infatti, si può dimostrare che la funzione d'onda "penetra" nella barriera, all'interno della quale decade esponenzialmente. Se la barriera è sufficientemente stretta, tuttavia, c'è una probabilità non nulla che la particella "compaia" oltre il potenziale di contenimento: questo è il cosiddetto **effetto tunnel**. Si tratta, di nuovo, di una conseguenza del principio di indeterminazione, per cui confinando sempre più una particella entro un range preciso di posizioni l'incertezza sul suo momento cresce, e quindi la probabilità che ne abbia a sufficienza per oltrepassare la barriera.

## 4.9 Buca infinita tridimensionale

Analizziamo lo stesso sistema di prima, ma in tre dimensioni. Consideriamo una "buca" di potenziale di dimensioni  $a, b, c$  lungo  $\hat{x}, \hat{y}$  e  $\hat{z}$ , con uno spigolo posto all'origine di un sdr cartesiano.

L'equazione di Schrodinger è ora:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x, y, z)\right)\psi$$

Nuovamente, il potenziale non dipende dal tempo, quindi possiamo usare l'equazione nel caso stazionario, dividendo  $\psi(x, y, z, t) = u(x, y, z)f(t)$  in componente spaziale  $u(x, y, z)$  e temporale  $f(t) = \exp(-i\mathcal{E}t/\hbar)$ :

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V\right]u = \mathcal{E}u \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]u = \mathcal{E}u$$

Separiamo le variabili:  $u(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[YZ\frac{d^2X}{dx^2} + XZ\frac{d^2Y}{dy^2} + XY\frac{d^2Z}{dz^2}\right] = \mathcal{E}XYZ$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\underbrace{\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}}_{k_x^2} + \underbrace{\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}}_{k_y^2} + \underbrace{\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}}_{k_z^2}\right] = \mathcal{E}$$

Le dipendenze da  $x, y, z$  si trovano all'interno di termini separati. Isolandone uno alla volta, poiché l'uguaglianza deve mantenersi  $\forall x, \forall y, \forall z$  si ha che devono

essere tutti uguali a costanti, che chiamiamo  $k_x^2$ ,  $k_y^2$  e  $k_z^2$ . Si ottengono perciò tre equazioni ordinarie:

$$\begin{cases} \frac{d^2 X}{dx^2} + k_x^2 X = 0 \\ \frac{d^2 Y}{dy^2} + k_y^2 Y = 0 \\ \frac{d^2 Z}{dz^2} + k_z^2 Z = 0 \end{cases}$$

che sono della stessa forma dell'equazione dell'oscillatore armonico. Per esempio:

$$X(x) = A_1 \sin(k_x x) + B_1 \cos(k_x x)$$

Imponendo le condizioni di contorno  $X(0) = 0$ ,  $Y(0) = 0$  e  $Z(0) = 0$  si ottiene che  $B_i = 0$ . Da  $X(a) = Y(b) = Z(c) = 0$ , invece, si ha:

$$k_x = \frac{n_x \pi}{a}; \quad k_y = \frac{n_y \pi}{b}; \quad k_z = \frac{n_z \pi}{c}$$

Visto che il problema è tridimensionale sono ora necessari 3 numeri quantici:  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ .

La funzione d'onda completa è data da:

$$\psi(x, y, z, t) = A \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right) \exp\left(-\frac{i \mathcal{E}_{n_x n_y n_z} t}{\hbar}\right)$$

e l'energia di ogni stato è quindi:

$$\mathcal{E}_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[ \left(\frac{n_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{c}\right)^2 \right]$$

**Nota:** in presenza di particolari simmetrie, per esempio nel caso di una scatola quadrata ( $a = b = c = L$ ), non è detto che variare un numero quantico modifichi l'energia. Vi sono perciò diversi stati (con diversi numeri quantici), a cui corrisponde la stessa energia totale. Tali stati sono detti **degeneri**.

## 4.10 Modello quantistico dell'atomo di idrogeno

<sup>23</sup> Applichiamo ora l'equazione di Schrodinger in forma indipendente dal tempo all'atomo di idrogeno:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] u = \mathcal{E} u; \quad V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}; \quad \mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

Poiché il potenziale ha simmetria sferica conviene passare alle coordinate sferiche:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}; \quad \cos \theta = \frac{z}{r}; \quad \tan \varphi = \frac{y}{x}$$

Riscrivendo l'operatore laplaciano in coordinate sferiche<sup>24</sup> si giunge a:

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (ru) - \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial u}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (\mathcal{E} - V(r)) u(r, \theta, \varphi)$$

<sup>23</sup>Pag. 190 McGervey, pag. 234 Eisberg-Resnick, pag. 201 Beiser

<sup>24</sup>Sono tanti conti meccanici che si fanno reiterando un numero abnorme di volte la regola della catena, ma andrebbero fatti almeno una volta nella vita. Il modo meccanico e semplice è presentato qui: <https://goo.gl/MURGuX>, mentre quello più "furbo" e veloce è <https://goo.gl/ryxCKp>



**Nota:** su alcuni testi (Beiser, Eisberg-Resnick) il primo termine è scritto, in maniera equivalente, con una derivata prima:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (ru)$$

Separiamo ora le variabili:  $u(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$ , con  $R$  la componente radiale e  $Y$  quella angolare. Sostituendo nell'equazione, per poi dividere per  $RY$  e moltiplicare per  $r^2$  si giunge a:

$$-\frac{r}{R} \frac{d^2}{dr^2} (rR) - \underbrace{\frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2}}_{\alpha} = \frac{2mr^2}{\hbar^2} [\mathcal{E} - V(r)]$$

Notiamo che l'intera dipendenza da  $\theta$  e  $\varphi$  è concentrata in un solo termine. Isolandolo, si otterrà un'uguaglianza tra una grandezza che dipende dall'angolo e una che dipende dal raggio. Poiché l'uguaglianza vale  $\forall r, \theta, \varphi$ , allora il termine angolare deve essere pari a una costante, che indichiamo con  $\alpha$ :

$$\alpha = -\frac{1}{Y \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{Y \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2}$$

Possiamo riscrivere questa equivalenza in termini di operatori. Basta infatti definire  $\Omega$  come:

$$\Omega = -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

da cui si giunge all'equazione agli autovalori  $\Omega Y = \alpha Y$ .

Qual è il significato fisico di  $\Omega$ ? Per capirlo basta ricavare l'operatore per il modulo del momento angolare. Partendo dalla definizione  $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$  si ha:

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ x & y & z \\ \hat{p}_x & \hat{p}_y & \hat{p}_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ x & y & z \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \Rightarrow \begin{cases} L_x = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ L_y = -i\hbar \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ L_z = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \end{cases}$$

che divengono in coordinate sferiche:

$$\begin{aligned} L_x &= i\hbar \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

Calcolando ora  $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$  si ottiene:

$$L^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) = \hbar^2 \Omega$$

Perciò l'operatore  $\Omega$  restituisce il momento angolare, a meno di un fattore  $\hbar^2$ . Vogliamo ora risolvere  $\Omega Y = \alpha Y$  per ottenere gli autovalori  $\alpha$ , da cui sarà quindi possibile ricavare i possibili valori di  $L^2$ . Per farlo separiamo ulteriormente  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\phi(\varphi)$ . Sostituendo nell'equazione angolare, e dividendo per  $\Theta\phi$  e moltiplicando per  $\sin^2\theta$  si giunge a:

$$-\frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial\Theta}{\partial\theta} \right) - \frac{1}{\phi} \frac{d^2\phi}{d\varphi^2} = \alpha \sin^2\theta$$

Notiamo che la dipendenza da  $\varphi$  è di nuovo concentrata in un solo termine. Isolandolo, per gli stessi ragionamenti di prima si ha che dovrà essere uguale ad una costante, che chiamiamo  $m_l^2$ .

Avremo quindi:

$$\frac{d^2\phi}{d\varphi^2} + m^2\phi = 0 \quad (21)$$

che ha come soluzione  $\phi = Ae^{im_l\varphi}$ .

Perché questa soluzione sia "fisica" è necessario che sia a valore singolo, cioè che - in questo caso - restituisca un unico valore per ogni angolo di input. In particolare, poiché  $\varphi$  e  $\varphi + 2\pi$  sono lo stesso angolo, vogliamo che  $\phi$  restituisca lo stesso numero per entrambi. Imponiamolo, per esempio, per  $\varphi = 0$ :

$$\phi(0) = \phi(2\pi) \Rightarrow e^{im_l 0} = e^{im_l 2\pi} \Rightarrow 1 = \cos(m_l 2\pi) + i \sin(m_l 2\pi)$$

L'equazione è soddisfatta solamente se  $|m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots$ , ossia se  $m_l$  è un intero non negativo, detto **numero quantico magnetico**.

Possiamo quindi scrivere la funzione d'onda  $\psi$  con i risultati finora ottenuti:

$$\psi = AR(r)\Theta(\theta)e^{im_l\varphi} \exp(-i\mathcal{E}t/\hbar)$$

Notiamo che  $\psi$  è un'autofunzione dell'operatore  $\hat{L}_z$ :

$$\hat{L}_z\psi = m_l\hbar\psi$$

Ciò significa che la componente del momento angolare lungo  $z$  può assumere solo valori multipli interi di  $\hbar$ . Ritroviamo perciò la condizione di quantizzazione del momento angolare già postulata da Bohr.

Sostituendo (21) in  $\Omega Y = \alpha Y$  possiamo eliminare  $\phi$  e giungere all'**equazione associata di Legendre**:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left( \alpha - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0$$

che contiene solo la variabile  $\theta$ . È possibile risolverla tramite serie di funzioni e lunghi conti (che non riporteremo qui), e ne risulta che  $\theta$  assume valori finiti - ossia è una soluzione "fisica" - solamente se vale  $\alpha = l(l+1)$ , con  $l$  intero non negativo e  $l \geq |m_l|$ , detto **numero quantico orbitale**.

Possiamo quindi studiare i valori di  $L^2$ :

$$L^2 = \hbar^2\Omega \Rightarrow L^2Y(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2Y(\theta, \varphi)$$

Il modulo del momento angolare può assumere perciò solo i valori dati da  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ .

Possiamo utilizzare i risultati ottenuti per ridurre l'equazione di Schrodinger originaria a un'equazione della sola variabile  $r$ , detta **equazione di Bessel**:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ \frac{2m}{\hbar} (\mathcal{E} - V(r)) - \frac{\alpha}{r^2} \right] R = 0$$

che è risolvibile per sviluppo in serie, ma ha soluzione "fisica" solo per alcuni valori dell'energia:

$$\mathcal{E}_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = \frac{\mathcal{E}_1}{n^2}$$

dove  $\mathcal{E}_1$  è l'energia dell'atomo di Bohr allo stato fondamentale, e  $n$  è un numero intero positivo ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), detto **numero quantico principale**, con  $n > l$ .

Riepilogando, le soluzioni trovate finora dipendono da 3 numeri quantici (come ci si aspetta da un sistema tridimensionale)  $n$ ,  $l$  e  $m_l$ . Fissato  $n > 1$ ,  $l$  assume valori da 0 a  $n - 1$ , mentre  $m_l$  va da  $-l$  a  $l$ .

## 4.11 Momento angolare

Dal fatto che  $L_z = m_l \hbar$ , con  $m_l \leq |l|$  si ricava che  $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$ .

Osserviamo innanzitutto che tale risultato è compatibile con il principio di indeterminazione. Infatti  $m$  può essere al più  $l$  (o  $-l$ ), e quindi  $L^2 > L_z^2$  sempre, poiché  $l(l+1) > l^2$ . Non è infatti mai possibile che il momento angolare sia tutto diretto verso un asse - se così fosse avremmo determinato contemporaneamente  $L_x$  e  $L_y$  (sarebbero pari a 0), e l'orbita dell'elettrone sarebbe confinata al piano  $xy$ , per cui  $\Delta p_z = 0$ , cosa assurda.

**Nota:** l'asse  $z$  non è "speciale" e lo stesso discorso può essere fatto rispetto a tutti gli altri assi. Per visualizzare il comportamento angolare dell'elettrone è infatti necessario applicare un campo magnetico<sup>25</sup> che automaticamente definisce una direzione, qui identificata con l'asse  $\hat{z}$ .

Calcoliamo quindi il valore atteso per  $L_z^2$ . Poiché  $L_z$  è quantizzato, basterà sommare tutte le possibilità e dividere per il loro numero. Poiché  $m_l$  può andare da  $-l$  a  $l$  avremo un totale di  $2l + 1$  casi possibili.

$$\langle L_z^2 \rangle = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l m^2 \hbar^2 = \frac{2\hbar^2}{(2l+1)} \sum_{m=1}^l m^2$$

La somma dei quadrati dei primi  $n$  interi è data da  $n(n+1)(2n+1)/6$ , e perciò:

$$\langle L_z^2 \rangle = \frac{2\hbar^2}{(2l+1)} \frac{l(l+1)(2l+1)}{6} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{3}$$

Naturalmente lo stesso risultato vale per gli altri assi:

$$\langle L_z^2 \rangle = \langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle$$

<sup>25</sup>Ciò si verifica perché gli stati che corrispondono a diversi  $l$  sono degeneri - hanno cioè la stessa energia, che dipende solo da  $n$ . Perciò, se non si "separano" gli stati, non sarà mai possibile osservarne uno singolo - associato a un certo valore di  $l$  - ma solo la sovrapposizione di tutti quanti, che chiaramente avrà simmetria sferica. L'applicazione di un campo magnetico "separa" gli stati, modificando le loro energie, ma definisce così anche una direzione specifica - quella del campo - e quindi ha senso fissare l'asse  $z$  in quella direzione

e quindi:

$$\langle L^2 \rangle = 3\langle L_z^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1)$$

Allo stesso risultato si può giungere partendo direttamente dalle relazioni di commutazione dei momenti angolari<sup>26</sup>.

Svolgendo i conti si ha che:

$$[L^2, L_i] = 0; \quad [L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k$$

dove  $\epsilon$  è il simbolo di Levi-Civita. Espandendo le relazioni:

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] &= L_y L_z - L_z L_y = i\hbar L_x \\ [L_x, L_z] &= L_x L_z - L_z L_x = -i\hbar L_y \end{aligned}$$

Poiché  $L^2$  e  $L_z$  commutano esiste un'autofunzione  $u_{ab}$  comune ad entrambi. Siano rispettivamente  $a^2$  e  $b$  gli autovalori di tale autofunzione a seguito dell'applicazione di  $L^2$  e  $L_z$ :

$$L^2 u_{ab} = a^2 u_{ab}; \quad L_z u_{ab} = b u_{ab}$$

Definiamo ora un nuovo operatore  $L_+ = L_x + iL_y$ . Se applichiamo  $L_z$  a  $L_+$  otteniamo:

$$L_z L_+ u_{ab} = (L_z L_x + iL_z L_y) u_{ab}$$

Utilizzando le relazioni dei commutatori ricaviamo le sostituzioni:

$$L_z L_x = L_x L_z + i\hbar L_y; \quad L_z L_y = -i\hbar L_x + L_y L_z$$

che portano a:

$$L_z L_+ u_{ab} = (L_x L_z + i\hbar L_y + i(L_y L_z - i\hbar L_x)) u_{ab} = (L_x L_z + i\hbar L_y + iL_y L_z + \hbar L_x) u_{ab}$$

Notiamo ora che gli operatori  $L_z$  compaiono a "destra" dei termini. Possiamo quindi effettuare la sostituzione  $L_z u_{ab} = b u_{ab}$ :

$$L_z L_+ u_{ab} = (L_x b + \hbar L_x + i(L_y b + \hbar L_y)) u_{ab} = (L_x(b + \hbar) + iL_y(b + \hbar)) u_{ab} = (b + \hbar) \underbrace{(L_x + iL_y)}_{L_+} u_{ab}$$

Siamo quindi giunti a  $L_z(L_+ u_{ab}) = (b + \hbar)(L_+ u_{ab})$ : ciò significa che  $L_+ u_{ab}$  è autofunzione di  $L_z$  con autovalore  $b + \hbar$ .

Possiamo ripetere tutti questi passaggi usando  $L_- = L_x - iL_y$  al posto di  $L_+$  e ottenere  $L_z(L_- u_{ab}) = (b - \hbar)(L_- u_{ab})$ .

Reiterando l'applicazione di  $L_z$  a  $L_+ u_{ab}$  o a  $L_- u_{ab}$  si ottengono autovalori della forma  $b \pm \hbar, b \pm 2\hbar \dots$ . Notiamo che comunque scelti due autovalori, essi sono separati da un multiplo intero di  $\hbar$ .

Ciascuna delle autofunzioni  $u_{ab}$  (per i vari valori di  $b$  separati da multipli di  $\hbar$ ) sono autofunzioni di  $L^2$  con sempre lo stesso autovalore  $a^2$ . Ciò è conseguenza diretta del fatto che  $L^2$  commuta con tutte le altre componenti del momento angolare, ossia si ha (per esempio)  $L^2 L_x = L_x L^2$ . Perciò:

$$L^2 L_+ u_{ab} = L^2 (L_x + iL_y) u_{ab} = (L^2 L_x + iL^2 L_y) u_{ab} = (L_x L^2 + iL_y L^2) u_{ab} = a^2 (L_x + iL_y) u_{ab}$$

---

<sup>26</sup>CFR pag. 253 del McGervey

Poiché allora  $L^2 > L_z$  (notare la disuguaglianza stretta) si deve avere sempre  $a^2 > b^2$ . Esiste perciò un valore massimo di  $b$ , che chiamiamo  $B$ , oltre il quale non esistono ulteriori autovalori. Riapplicare  $L_+$  all'autofunzione  $u_{aB}$  deve perciò dare risultato nullo:

$$L_+ u_{aB} = 0$$

Ma allora deve essere anche  $L_-(L_+ u_{aB}) = 0$ . Espandiamo gli operatori:

$$\begin{aligned} (L_x - iL_y)(L_x + iL_y)u_{aB} = 0 &\Rightarrow (L_x^2 + L_y^2 + i[L_x, L_y])u_{aB} = 0 \\ &\Rightarrow (L^2 - L_z^2 - \hbar L_z)u_{aB} = (a^2 - B^2 - \hbar B)u_{aB} = 0 \end{aligned}$$

Perciò  $a^2 = B^2 + \hbar B$ .

Simmetricamente, esisterà anche un autovalore  $B'$  minimo, e si avrà  $B = -B'$  (per isotropia dello spazio, o dal fatto che valgono contemporaneamente  $a^2 = B'^2 - \hbar B'$  e  $a^2 = B^2 + \hbar B$ ).

Ma allora:

$$B - B' = w \cdot \hbar; \quad w \in \mathbb{N} \Rightarrow 2B = w\hbar \Rightarrow B = \frac{w}{2}\hbar$$

in quanto tra qualsiasi due autovalori vi è un numero discreto di possibilità, con separazione  $\hbar$  tra valori consecutivi.

Sostituendo nella relazione per  $a^2$  otteniamo:

$$a^2 = (l\hbar)^2 + l\hbar^2 = \hbar^2 l(l+1)$$

dove abbiamo identificato  $w$  con  $l$  in modo da ricondurci alla formula enunciata precedentemente.

Notiamo una particolarità  $B$ , che è l'autovalore massimo per il momento angolare lungo un asse, può assumere un valore pari a un intero-volte  $\hbar$ , o anche un (intero + 1/2)-volte  $\hbar$ . Come vedremo, questo valore frazionario corrisponde al contributo al momento angolare di un quarto numero quantico: lo spin.

È poi importante notare una differenza con il modello di Bohr, in cui  $L^2 = n^2\hbar^2$ . Qui, infatti, è possibile che  $L^2 = 0$ : anzi, questo è il caso dell'atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale, per cui  $n = 1$  e l'unica scelta possibile per  $l$  è 0.

## 4.12 Transizioni tra orbitali

Nel modello di Bohr, quando l'elettrone passa da un livello di energia  $\mathcal{E}_n$  a un altro livello  $\mathcal{E}_m$  (con  $m < n$ ) si ha l'emissione di un fotone di energia pari alla differenza  $\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m$ , e che quindi ha una frequenza  $\nu$  data da:

$$\nu = \frac{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m}{h}$$

Alla stessa conclusione si giunge dalla diretta applicazione dell'equazione di Schrodinger in meccanica quantistica.

Consideriamo un elettrone di funzione d'onda  $\psi_n$  allo stato d'energia  $\mathcal{E}_n$ . Il valore atteso della sua posizione è:

$$\langle x \rangle = \int \psi_n^* x \psi_n dx = e^{i\mathcal{E}_n t/\hbar} e^{-i\mathcal{E}_n t/\hbar} \int u_n^* x u_n dx = \int x \psi_n^* \psi_n dx$$

La "posizione" dell'elettrone è quindi mediamente costante: non vi è alcuna oscillazione, e quindi la carica non irradia energia.

Consideriamo una transizione ad un altro stato energetico  $\mathcal{E}_m$ , in cui la funzione d'onda dell'elettrone è  $\psi_m$ . Ipotizziamo che tale cambiamento avvenga in un tempo  $t_0$ .

Durante il passaggio, la funzione d'onda dell'elettrone sarà una combinazione lineare dei due stati:

$$\psi(x, t) = a(t)\psi_n + b(t)\psi_m$$

dove  $a(0) = 1$  e  $b(0) = 0$  (l'elettrone all'inizio si trova a  $\mathcal{E}_n$ ), mentre  $a(t_0) = 0$  e  $b(t_0) = 1$  (dopo  $t_0$  l'elettrone ha completato il passaggio a  $\mathcal{E}_m$ ).

In particolare, in un dato momento la probabilità che l'elettrone sia a  $\mathcal{E}_n$  è data da  $a^*a$ , e quella che si trovi a  $\mathcal{E}_m$  è data da  $b^*b$ . Chiaramente l'elettrone deve trovarsi in uno dei due stati, e quindi:

$$a^*a + b^*b = 1$$

Tale condizione si ritrova anche dalla normalizzazione di  $\psi$ , per cui:

$$1 = \int \psi^* \psi = \int \left( a^* u_n^* e^{i\mathcal{E}_n t/\hbar} + b^* u_m^* e^{i\mathcal{E}_m t/\hbar} \right) \left( a u_n e^{-i\mathcal{E}_n t/\hbar} + b u_m e^{-i\mathcal{E}_m t/\hbar} \right) dx$$

utilizzando la proprietà degli operatori autoaggiunti per cui  $\int u_n^* u_m dx = 0$ .

Determiniamo il valore atteso per la posizione durante la transizione:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int \psi^* x \psi dx = \int \left( a^* u_n^* e^{i\mathcal{E}_n t/\hbar} + b^* u_m^* e^{i\mathcal{E}_m t/\hbar} \right) x \left( a u_n e^{-i\mathcal{E}_n t/\hbar} + b u_m e^{-i\mathcal{E}_m t/\hbar} \right) dx \\ &= a^* a \int u_n^* x u_n + b^* b \int u_m^* x u_m + e^{\frac{i(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m)t}{\hbar}} \int a^* b u_n^* x u_m + e^{\frac{i(\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n)t}{\hbar}} \int b^* a u_m^* x u_n \end{aligned}$$

Consideriamo solo la parte dipendente dal tempo:

$$\left[ \cos \left( \frac{(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m)t}{\hbar} \right) + i \sin \left( \frac{(\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m)t}{\hbar} \right) \right] \left[ a^* b \int u_n^* x u_m + a b^* \int u_m^* x u_n \right] \quad (22)$$

la cui parte reale (il termine del cos) oscilla con frequenza:

$$\nu = \frac{\mathcal{E}_n - \mathcal{E}_m}{\hbar}$$

Durante il passaggio tra stati quantici l'elettrone "oscilla" e perciò emette un fotone<sup>27</sup>, in perfetto accordo con quanto già osservato da Bohr.

### 4.13 Regole di selezione

A differenza del modello di Bohr, l'espressione in (22) contiene, oltre al termine oscillatorio, anche una seconda quantità. Chiaramente l'oscillazione si ha solo se quest'ultima quantità è  $\neq 0$ .

Le transizioni per cui ciò avviene sono quelle **ammesse**, mentre quelle in cui essa si annulla sono quelle **proibite**. Ciò da origine a delle **regole di selezione**

<sup>27</sup>Stiamo qui utilizzando il fatto che una carica accelerata produce radiazione, e ciò è vero in meccanica classica. In meccanica quantistica sono in realtà necessari argomenti più complessi, che sono alla base della branca dell'*elettrodinamica quantistica*.

che determinano quali passaggi possono avvenire realmente.

Nel modello dell'idrogeno sono necessari tre numeri quantici per specificare lo stato in cui si trova l'elettrone. Consideriamo quindi il passaggio  $(n_i, l_i, m_i^i) \rightarrow (n_f, l_f, m_i^f)$ . Tale transizione è ammessa solo se  $\Delta l = \pm 1$  e  $\Delta m = 0, \pm 1$ .

Poiché abbiamo calcolato la funzione d'onda per  $\varphi$ , possiamo verificare queste ultime condizioni.

Iniziamo calcolando il valore atteso di  $z$ :

$$\begin{aligned} \langle z \rangle_{if} &= \int \int \int dr d\theta d\varphi R_{n_i l_i}^* \Theta_{l_i m_i^i}^* R_{n_f l_f} \Theta_{l_f m_i^f} z e^{-im_i^i \varphi} e^{im_i^f \varphi} = \\ &= \int \int [dr d\theta, R^* \Theta^* R \Theta r \cos \theta] \underbrace{\int_0^{2\pi} e^{i(m_i^f - m_i^i) \varphi} d\varphi}_{\neq 0 \text{ se } \Delta m = 0} \end{aligned}$$

dove l'integrale a destra non è nullo solo quando l'esponente di  $e$  è nullo (altrimenti è l'integrale di un termine oscillante sul suo periodo).

Gli altri due casi si ottengono dal valore atteso di  $x$ :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle_{if} &= \int \int \int dr d\theta d\varphi R_{n_i l_i}^* \Theta_{l_i m_i^i}^* R_{n_f l_f} \Theta_{l_f m_i^f} x e^{-im_i^i \varphi} e^{im_i^f \varphi} = \\ &= \int \int [dr d\theta, R^* \Theta^* R \Theta r \sin \theta] \int_0^{2\pi} e^{i(m_i^f - m_i^i) \varphi} \cos \varphi d\varphi \end{aligned}$$

Sostituendo  $\cos \varphi = (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})/2$ . In quest'ultimo caso l'integrale a destra è  $\neq 0$  se:

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m_i^f - m_i^i) \varphi} \cos \varphi d\varphi = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m_i^f - m_i^i - 1) \varphi} d\varphi + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m_i^f - m_i^i + 1) \varphi} d\varphi$$

ossia non è nullo solamente se  $\Delta m = +1$  oppure  $\Delta m = -1$ .

## 4.14 Esperimento di Zeeman

Se posizioniamo un atomo di idrogeno all'interno di un campo magnetico  $\vec{B}$  (diretto, per convenzione, lungo  $\hat{z}$ ), gli stati con diverso numero quantico magnetico  $m_l$  assumono diversa energia. Ciò fa sì che le transizioni possibili siano differenti, e che quindi lo spettro d'emissione di un gas sottoposto ad un campo magnetico presenti "linee sdoppiate". Tale fenomeno va sotto il nome di **effetto Zeeman**.

Esaminiamo il fenomeno calcolando l'energia del sistema. L'hamiltoniana<sup>28</sup> di una particella di carica  $q$  che si muove a velocità  $\vec{v}$  in un campo magnetico  $\vec{B}$  è data da:

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A}(\vec{r}))^2 + V(r)$$

dove  $\vec{A}$  è il potenziale vettore magnetico (che soddisfa  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ ), che, nel caso di un campo magnetico uniforme, è pari a  $\vec{A}(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B}$ . Espandendo

<sup>28</sup>La lagrangiana di una particella sottoposta alla forza di Lorentz è  $L = \frac{1}{2} m v^2 - qV + q\vec{v} \cdot \vec{A}$ . L'hamiltoniana si ottiene per trasformazione di Legendre:  $H = \vec{v} \cdot \vec{p} - L$ , con  $\vec{p} = (m\vec{v} - q\vec{A})/m$ .

i termini:

$$\begin{aligned}
 \left(\vec{p} + \frac{q}{2}(\vec{r} \times \vec{B})\right)^2 &= p^2 + \frac{q}{2} [\vec{p} \cdot (\vec{r} \times \vec{B}) + (\vec{r} \times \vec{B}) \cdot \vec{p}] + \frac{q^2}{4} (\vec{r} \times \vec{B})^2 = \\
 &= p^2 + \frac{q}{2} [-\vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) - (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{B}] + \frac{q^2}{4} [r^2 B^2 - (\vec{r} \cdot \vec{B})^2] = \\
 &\stackrel{(*)}{=} p^2 - q \underbrace{(\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{B}}_{\vec{L}} + \frac{q^2}{4} r_{\perp}^2 B^2; \quad r_{\perp}^2 = r^2 - \frac{(\vec{r} \cdot \vec{B})^2}{B^2}
 \end{aligned}$$

dove in (\*) si è usata la proprietà del prodotto triplo di scambiare due termini cambiando il segno e l'identità di Lagrange per il quadrato del prodotto vettore. L'hamiltoniana diventa quindi:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m} r_{\perp}^2 B^2 + V(r)$$

Il primo termine è quello dominante, e corrisponde ad un ordine di grandezza dell'eV, mentre il secondo e il terzo sono  $10^4$  volte inferiori. Notiamo che il secondo termine dipende sia dal momento angolare  $\vec{L}$ , che è regolato dal numero quantico  $m_l$ , che dal campo magnetico. È questo il termine che genera lo "sdoppiamento" delle linee spettrali in presenza di  $\vec{B}$ .

Allo stesso risultato si può giungere anche interpretando il sistema in modo classico. L'elettrone, nella sua orbita attorno al nucleo, genera una corrente pari a:

$$i = \frac{q}{T} = -e \frac{v}{2\pi r}$$

e quindi un momento magnetico  $\mu$ :

$$\mu = iA = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{erv}{2} \frac{m}{m} = -\frac{e}{2m} L$$

Notiamo che perché la carica dell'elettrone è negativa, il suo **momento magnetico orbitale** è diretto in modo opposto al momento angolare:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e}{2m} \vec{L} = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \vec{L}; \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}; \quad g_l = 1$$

dove il coefficiente  $\mu_B$  è detto **magnetone di Bohr**, ed è pari a circa  $9.274 \cdot 10^{-24} J/T = 5.788 \cdot 10^{-5} eV/T$ , mentre  $g_l$  è chiamato "**fattore g orbitale**", e la sua importanza apparirà più chiara in seguito (in relazione a sorgenti diverse di momento angolare, per cui evidenzierà una certa simmetria).

L'energia associata sarà perciò:

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B}$$

Notiamo che  $\vec{L} \cdot \vec{B} = L_z B$  (dato che il campo è diretto verso  $\hat{z}$ ), e  $L_z = m_l \hbar$ , per cui:

$$U = \frac{e\hbar m_l B}{2m} = \mu_B m_l B; \quad \mu_{l_z} = -\frac{g_l \mu_b}{\hbar} (m_l \hbar) = -g_l \mu_b m_l$$

(**Nota:** poiché il momento angolare non può mai allinearsi al campo, il suo moto sarà di precessione attorno a  $\hat{z}$ , con una velocità angolare  $\omega = g_l \mu_b B / \hbar$ )



L'energia associata all'elettrone sarà quindi quella dovuta al numero quantico principale ( $\mathcal{E}_n^0$ , ossia l'energia a campo "spento") più il contributo dato dall'orientazione nel campo magnetico:

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_n^0 + \frac{e\hbar}{2m} B m_l$$

Poiché  $m_l$  assume valori tra  $-l$  e  $l$ , vi saranno  $2l+1$  energie diverse. L'accensione di  $\vec{B}$  fa quindi sì che i  $2l+1$  stati, prima degeneri, siano ora separati. In particolare, possono avvenire transizioni tra questi nuovi stati, compatibilmente con le regole di selezione già stabilite.

Per esempio, consideriamo il passaggio di un elettrone da  $n_i = 2$ ,  $l_i = 1$ ,  $m_l^i = 0, \pm 1$  a  $n_f = 1$ ,  $l_f = 0$ ,  $m_l^f = 0$ . Se non vi sono campi magnetici l'energia dei livelli dipende solo da  $n$ , e quindi vi è solo una  $\Delta\mathcal{E}$  possibile, che corrisponde a una singola frequenza emessa.

Se invece  $B \neq 0$ , avremo 3 possibili energie per il livello iniziale (date dai 3 valori di  $m_l^i$ ), e quindi si osserveranno 3 linee di emissione - come verificato sperimentalmente.

Consideriamo invece il passaggio di un elettrone da un livello a  $l = 2$  a uno a livello  $l = 1$ . In presenza di campo magnetico avremo 5 possibilità per  $m_l^i$  e 3 per  $m_l^f$ , per un totale di  $3 \cdot 5 = 15$  transizioni possibili. In realtà sono ammesse solo le transizioni con  $\Delta m = 0, \pm 1$ , e ciò riduce il numero a 9. Queste ultime, inoltre, hanno differenze di energie uguali a gruppi di 3, e quindi le linee di alcune transizioni sono perfettamente sovrapposte a quelle di altre. Alla fine, perciò, si osserveranno di nuovo 3 linee di emissione.

Quantitativamente, le energie dei due livelli sono date da:

$$\mathcal{E}_i = \mathcal{E}_i^0 + \mu_B m_l^i B; \quad \mathcal{E}_f = \mathcal{E}_f^0 + \mu_B m_l^f B$$

Perciò la frequenza di transizione sarà:

$$\nu = \frac{\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_f}{h} = \frac{\mathcal{E}_i^0 - \mathcal{E}_f^0}{h} + \frac{\mu_B B}{h} \Delta m = \nu_0 + \frac{e\mathcal{K}}{4\pi m\mathcal{K}} B \Delta m$$

Poiché  $\Delta m$  può assumere 3 valori si hanno 3 diverse frequenze emesse.

In realtà quanto detto basta a spiegare l'effetto Zeeman "normale", in cui una linea si "sdoppia" in 3 linee equispaziate. Vi sono però circostanze in cui lo sdoppiamento origina più di 3 linee, con diverse distanze tra di esse.

## 4.15 Esperimento di Stern e Gerlach

29

---

<sup>29</sup>Pag. 272 e seguenti del Resnick, 232 del Beiser

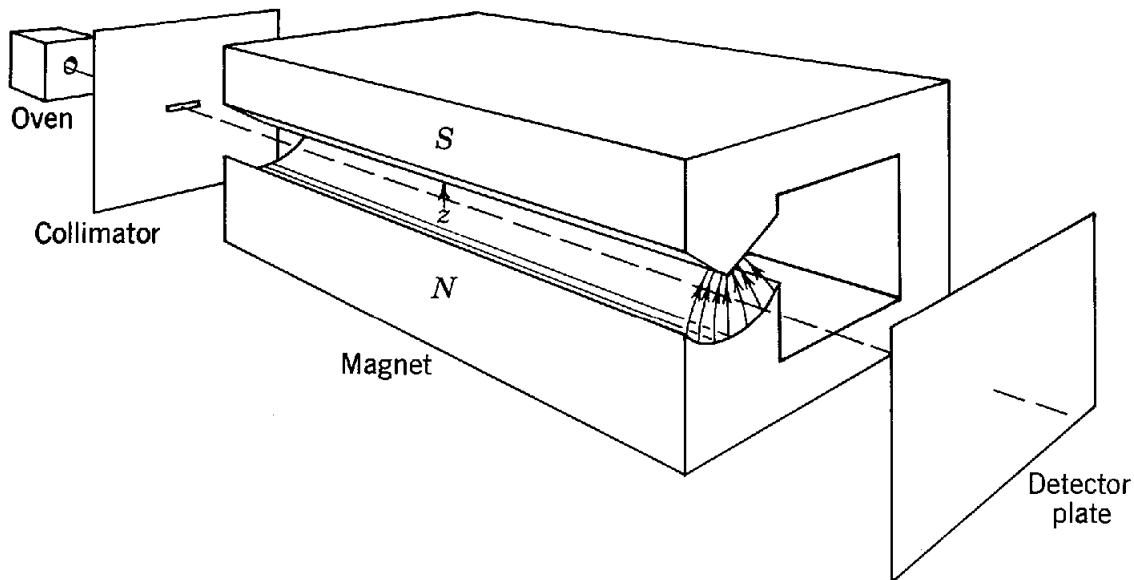


Fig. 12: Esperimento di Stern e Gerlach

Nel 1922 Stern e Gerlach utilizzarono un setup simile a quello riportato in figura 12 per misurare i possibili valori del momento magnetico di atomi (neutri) d'argento.

Si crea un fascio di atomi a partire da un forno, e tale fascio viene lanciato all'interno di un magnete. Il campo magnetico è tale da essere simmetrico rispetto alla traiettoria delle particelle, ma con un forte gradiente lungo l'asse  $\hat{z}$  (ossia diviene più intenso con l'altezza).

Se gli atomi presentano un momento magnetico allora dovrebbero comportarsi come dipoli, ed essere deviati lungo l'asse  $\hat{z}$  a causa della disomogeneità del campo.

Classicamente ci si aspetta che le possibili deviazioni rientrino in un range continuo, come visibile nella parte destra di figura.

Sperimentalmente, invece, si osserva che il fascio si scompone in due: in particolare tutti gli atomi subiscono una certa deviazione.

Qualitativamente, ciò è compatibile con la quantizzazione del momento magnetico degli atomi, che è prevista dalla meccanica quantistica.

Esaminiamo quindi quantitativamente i risultati. Il campo è tale che  $\frac{\partial B_z}{\partial z} > 0$  (cresce assieme a  $z$ ). Perciò la forza che agisce su una particella di momento magnetico  $\vec{\mu}$  lungo  $\hat{z}$  è data da:

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

(dove  $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ ). Ogni particella subisce quindi un'accelerazione costante lungo  $z$  pari a  $a_z = F_z/m$ . Perciò misurando la deviazione alla fine di un percorso di lunghezza nota è possibile dedurre la forza che l'ha prodotta, e quindi misurare  $\mu_z$ .

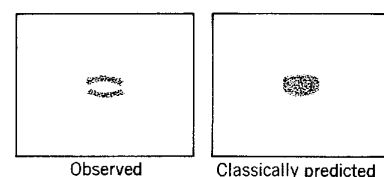


Fig. 13: Risultati sperimentali di Stern-Gerlach

Secondo la meccanica quantistica, tuttavia:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{L} \Rightarrow \mu_z = -\frac{e}{2m}L_z = -\frac{e\hbar}{2m}m_l = -\mu_B m_l$$

con  $\mu_B$  il magnetone di Bohr.  $m_l$  ha  $2l + 1$  valori possibili, quindi ci aspettiamo di osservare un numero **dispari** di linee corrispondenti a varie deviazioni. Sperimentalmente, invece, se ne osservano solo due.

Ripetendo lo stesso esperimento con atomi di idrogeno allo stato fondamentale (per cui  $l = 0$ ), si verifica sempre lo stesso sdoppiamento, nonostante qui la meccanica quantistica non preveda nessuna deviazione ( $l = 0 \Rightarrow m_l = 0$ ).

## 4.16 Spin e struttura fine dell'idrogeno

L'esperimento di Stern-Gerlach dimostra l'incompletezza della meccanica quantistica per come l'abbiamo vista finora. Per spiegarlo si rivela infatti necessario considerare l'elettrone come se fosse dotato di un momento magnetico intrinseco  $\vec{\mu}_s$ , che discende a sua volta da un momento angolare intrinseco  $\vec{S}$ , detto **spin**.

Ipotizziamo che questo momento angolare si comporti analogamente a quello orbitale ( $\vec{L}$ ). Perciò avremo due numeri quantici,  $s$  e  $m_s$ , con  $m_s$  che assume valori tra  $-s$  e  $s$ :

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar; S_z = m_s\hbar$$

e il momento magnetico sarà dato da:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s\mu_b}{\hbar}\vec{S}; \quad \mu_{s_z} = -g_s\mu_b m_s$$

dove  $g_s$  è detto **fattore g di spin**.

L'esperimento di Stern-Gerlach (applicato all'idrogeno) misura quindi il modulo di  $S_z$ . Poiché il fascio si divide in due parti simmetricamente a  $z = 0$ , per  $m_s$  saranno possibili solo due valori, simmetrici rispetto a 0. Se consideriamo valori successivi di  $m_s$  come separati da un'unità, deve essere:

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Ma allora  $s$  deve essere per forza  $+1/2$  (sennò si ha un modulo complesso, che è assurdo). Alla fine risulta quindi necessario un solo numero quantico:  $m_s$ .

Da misure sperimentali è possibile misurare  $g_s m_s = \pm 1$ , e da ciò si deduce che  $g_s = 2$ . <sup>(30)</sup>

Classicamente si sarebbe portati a interpretare tale risultato come "l'elettrone che gira su se stesso". Ma sperimentalmente si rileva che gli elettroni sono perfettamente sferici entro l'accuratezza possibile, e hanno un raggio  $< 10^{-17}$ m. Perciò la velocità tangenziale che dovrebbe avere la superficie di un elettrone così piccolo per generare il momento angolare osservato è:

$$S = I\omega = I\frac{v}{r} \Rightarrow \hbar\frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{2}{5}mvr \Rightarrow v = \frac{5\sqrt{3}}{4mr}\hbar \sim 10^4 c \gg c$$

Non è quindi possibile interpretare classicamente questo fenomeno.

In effetti, è possibile derivare l'esistenza dello spin correggendo l'equazione di

<sup>30</sup>Esperimenti più precisi portano alla stima  $g_s \approx 2.00232$

Schrodinger per renderla valida nell'ambito relativistico, come fu dimostrato poi da Dirac.

L'esistenza dello spin spiega la **struttura fine** dell'idrogeno, ossia lo sdoppiamento delle linee di emissione *in assenza di campi magnetici esterni* (che già il modello di Sommerfield cercava di spiegare).

Tuttavia, è evidente che il momento magnetico di spin dovrebbe manifestarsi solo in presenza di campi magnetici. In effetti, nel sistema di riferimento dell'elettrone vi è un campo magnetico: quello della carica positiva del nucleo, che viene vista ruotare attorno all'elettrone stesso. In questo sdr, allora, il nucleo origina una corrente  $j = -Zev$  (in quanto si muove a velocità  $-v$  rispetto all' $e^-$ ), da cui deriva un campo magnetico  $\vec{B}$ :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0 \vec{j} \times \vec{r}}{4\pi r^3} = -\frac{Ze\mu_0 \vec{v} \times \vec{r}}{4\pi r^3}$$

Per confronto, il campo elettrico subito dall'elettrone è dato da:

$$\vec{E} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{r}}{r^3}$$

e si ha:

$$\vec{B} = -\epsilon_0\mu_0\vec{v} \times \vec{E} = -\frac{1}{c^2}\vec{v} \times \vec{E}$$

e tale relazione è corretta anche tenendo conto delle formule relativistiche.

La differenza di energia rispetto allo stato fondamentale data dalla presenza dello spin è quindi:

$$\Delta\mathcal{E}' = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{g_s\mu_b}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

ed è calcolata nel sistema di riferimento in cui l'elettrone è in quiete. Nel sistema di riferimento del laboratorio, invece, in cui è il nucleo a essere in quiete, è necessario apportare la correzione relativistica (data dalla precessione di Thomas) che conduce al risultato:

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{1}{2} \frac{g_s\mu_b}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

## 4.17 Momento angolare totale

Definiamo  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  come il momento angolare totale che ha un elettrone, e che comprende sia il momento derivante dalla sua orbita attorno al nucleo che quello intrinseco.

Analogamente agli altri momenti, esistono due numeri quantici  $j > 0$  e  $m_j$ , con  $m_j$  tra  $-j$  e  $+j$  (che sono determinati dai numeri quantici già trovati) per cui possiamo scrivere le relazioni:

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1); \quad j_z = m_j \hbar$$

Da  $J_z = L_z + S_z$  otteniamo  $j\hbar = l\hbar \pm \hbar/2$ , ossia due possibilità:

$$j = l + \frac{1}{2} \Rightarrow l - \frac{1}{2} < m_j < l + \frac{1}{2}$$

$$j = l - \frac{1}{2} \Rightarrow -\left(l - \frac{1}{2}\right) < m_j < l - \frac{1}{2}$$

In particolare se  $l = 0$  per forza  $j = 1/2$ , mentre per  $l = 1$  sono possibili due valori  $j = 1/2$  e  $j = 3/2$ , così come per tutti gli altri valori di  $l$ .

Da una trattazione relativistica del modello quanto-meccanico dell'idrogeno si possono ricavare le energie dei livelli che dipenderanno - oltre che da  $n$  - anche da  $j$ :

$$\mathcal{E} = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2 n^2} \left[ 1 + \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j + 1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right]$$

dove  $\mu = m_e M / (m_e + M)$  è la massa ridotta dell'elettrone, e  $\alpha = e^2 / (4\pi\epsilon_0 \hbar c) \approx 1/137$  è la costante di struttura fine.

I livelli previsti da Dirac sono in perfetto accordo con l'evidenza sperimentale. In effetti, per l'idrogeno, anche il modello di Sommerfeld era molto preciso: questo per un caso fortuito, in quanto le imprecisioni in esso contenute "si cancellano" per l'idrogeno.

## 4.18 Principio di esclusione di Pauli (forma debole)

<sup>31</sup> L'introduzione dello spin dovrebbe generare molte più linee di emissione di quante ne sono osservate. Per esempio, nell'elio non si osserva nessuna transizione allo stato fondamentale in cui i due elettroni hanno lo stesso spin.

È possibile spiegare ciò a fronte dell'esistenza di determinate simmetrie nelle funzioni d'onda di più particelle.

Sperimentalmente, si ha che due elettroni sono effettivamente indistinguibili. Non è possibile marcare un elettrone in un qualche modo: ci aspettiamo perciò che tale comportamento derivi direttamente dal funzionamento fondamentale della natura.

Introduciamo quindi il **principio di indistinguibilità delle particelle quantistiche**, per cui invertendo due parametri in una funzione d'onda se ne deve ottenere un'altra ad essa equivalente (ossia che differisce dalla prima al più per una costante moltiplicativa).

Consideriamo il caso più semplice possibile: due particelle non interagenti in un potenziale  $V(x_1, x_2) = V(x_1) + V(x_2)$ .

L'equazione di Schrodinger diviene:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi(x_1, x_2) + (V(x_1) + V(x_2))\psi(x_1, x_2) = \mathcal{E}\psi(x_1, x_2)$$

dove con  $\nabla_1^2$  si intende il laplaciano rispetto a  $x_1$ , e analogamente per  $\nabla_2^2$ .

Poiché le due particelle sono indipendenti tra loro, possiamo separare le variabili nella funzione d'onda, e scrivere  $\psi(x_1, x_2) = \psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2)$ . Raggruppando i termini:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(x_1) \right] \psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2) + \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(x_2) \right] \psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2) = \mathcal{E}\psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2)$$

Dividendo tutto per  $\psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2)$ :

$$\frac{1}{\psi_\alpha(x_1)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V(x_1) \right] \psi_\alpha(x_1) + \frac{1}{\psi_\beta(x_2)} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 + V(x_2) \right] \psi_\beta(x_2) = \mathcal{E}$$

---

<sup>31</sup>Pag. 290 McGervey

(non si possono semplificare le  $\psi$  subito dopo le parentesi quadre, poiché su di esse è applicato l'operatore nabla!)

Notiamo che tale equazione si può dividere in due equivalenti, poiché la dipendenza di  $\psi_\alpha(x_1)$  è contenuta esclusivamente nel primo termine, e quella per  $\psi_\beta(x_2)$  nel secondo (e  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_\alpha + \mathcal{E}_\beta$ ). Allora:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\psi_\alpha(x_1) + V(x_1)\psi_\alpha(x_1) = \mathcal{E}_\alpha\psi_\alpha(x_1) \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2\psi_\beta(x_2) + V(x_2)\psi_\beta(x_2) = \mathcal{E}_\beta\psi_\beta(x_2) \end{cases}$$

Risolve queste equazioni si ottengono le funzioni  $\psi_\alpha(x_1)$  e  $\psi_\beta(x_2)$  che costituiscono  $\psi(x_1, x_2)$ .

Consideriamo quindi la soluzione  $\psi_1 = \psi_\alpha(x_1)\psi_\beta(x_2)$ , e quella ottenuta scambiando le due particelle data da  $\psi_2 = \psi_\alpha(x_2)\psi_\beta(x_1)$ . Perciò per  $\psi_1$  è la prima particella a trovarsi allo stato  $\alpha$ , mentre per  $\psi_2$  è la seconda.

$\psi_1$  e  $\psi_2$  sono perfettamente indistinguibili tra loro, e conducono quindi alla stessa funzione d'onda  $\psi(x_1, x_2)$ . Scambiare  $x_1$  con  $x_2$ , perciò, non cambia la  $\psi$  (in questo caso), e quindi sia  $\psi_1$  che  $\psi_2$  sono dette **funzioni d'onda simmetriche**.

Ipotizziamo ora che  $a$  sia la probabilità che valga  $\psi_1$  (ossia che la prima particella sia in  $\alpha$ ), e  $b$  la probabilità che valga  $\psi_2$ . La funzione d'onda "ibrida"  $\psi$  che descrive entrambe le particelle sarà:

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2$$

Se le particelle sono indistinguibili, tuttavia, deve essere possibile scambiarle senza variare la funzione d'onda, se non per un fattore costante  $A$ :

$$\psi' = a\psi_2 + b\psi_1 = A\psi = Aa\psi_1 + Ab\psi_2$$

Ne deriva che  $b = Aa$  e  $a = Ab$ , ossia  $A^2 = 1$ , e perciò  $a = \pm b$ .

Se  $a = +b$  si ottiene  $\psi_S = a(\psi_1 + \psi_2)$ , che viene detta **funzione d'onda simmetrica** (in quanto lo scambio delle particelle non ne cambia il segno), mentre per  $a = -b$  si giunge a  $\psi_A = a(\psi_1 - \psi_2)$ , detta **funzione d'onda antisimmetrica**.

Imponendo le condizioni di normalizzazione, si giunge a  $a = 1/\sqrt{2}$ . Riepilogando:

$$\begin{cases} \psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \\ \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \end{cases}$$

La probabilità di un determinato stato è quindi data da:

$$P(x_1, x_2) = \frac{1}{2}(\psi_1^2 + \psi_2^2 \pm 2\psi_1\psi_2)$$

con il  $+$  se siamo nel caso simmetrico, e il  $-$  nel caso antisimmetrico.

La probabilità che le due particelle si trovino nella stessa posizione è data da  $P(x, x)$ . Nel caso simmetrico otteniamo  $P_S(x, x) = 2\psi_1^2 = 2\psi_\alpha^2(x)\psi_\beta^2(x) \gg 0$ , mentre in quello antisimmetrico  $P_A(x, x) = 0$ .

Per quanto riguarda invece la probabilità di trovarsi nello stesso stato si giunge

ad un risultato simile:  $P_{\alpha\alpha}^S(x_1, x_2) = 2\psi_1^2 = 2\psi_\alpha^2(x_1)\psi_\alpha^2(x_2)$ , oppure  $P_{\alpha\alpha}^A(x_1, x_2) = 0$ .

Si deduce perciò che, direttamente dal principio di indistinguibilità, particelle che seguono una funzione d'onda antisimmetrica non possono mai trovarsi contemporaneamente nello stesso stato quantico, né nella stessa posizione.

## 4.19 Principio di esclusione di Pauli (forma forte)

È possibile spiegare la mancanza di alcune linee di emissione interpretando il comportamento degli elettroni come descritto da una funzione d'onda antisimmetrica.

Ciò costituisce la forma forte del principio di esclusione di Pauli: due particelle descritte da una funzione d'onda antisimmetrica non possono trovarsi nella stessa posizione o nello stesso stato quantistico allo stesso istante.

Con "stesso stato quantico" si intende l'uguaglianza di tutti e 4 i numeri quantici. Perciò, nel caso dell'elio, non è possibile che i due  $e^-$  siano allo stato fondamentale con lo stesso spin, in quanto si avrebbe  $n = 0$ ,  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  e  $m_s = 0$ , cosa vietata dal principio di esclusione. Perciò non si osservano mai transizioni a questo stato.

Più in generale, le particelle che sono descritte da funzioni d'onda antisimmetriche sono i fermioni (elettroni, protoni, quark) e hanno spin semintero. D'altro canto, i bosoni (fotoni, Higgs, nuclei di  $He^4$ ) hanno spin intero e sono descritti da funzioni d'onda simmetrica (e quindi possono assumere lo stesso stato contemporaneamente).

### 4.19.1 Legge di Hund

Consideriamo il caso dell'elio, con 2 elettroni, indicati con 1 e 2. Vi sono quindi 4 possibilità:

- $\uparrow(1) \uparrow(2)$
- $\downarrow(1) \uparrow(2)$
- $\uparrow(1) \downarrow(2)$
- $\downarrow(1) \downarrow(2)$

Detta  $\chi$  la parte della funzione d'onda legata allo spin, si hanno tre casi - detti **tripletto** - di funzioni simmetriche  $\chi_S$  (per cui lo scambio di particelle non cambia il segno). Due sono i casi "puri", e uno è quello "ibrido" simmetrico:

- $\uparrow(1) \uparrow(2)$
- $1/\sqrt{2}(\uparrow(1) \downarrow(2) + \uparrow(2) \downarrow(1))$
- $\downarrow(1) \downarrow(2)$

Le  $\chi_S$  corrispondono sempre a casi di spin *paralleli*.

Vi è invece un solo stato (**singoletto**) antisimmetrico, corrispondente alla funzione  $\chi_A$ :  $1/\sqrt{2}(\uparrow(1) \downarrow(2) - \uparrow(2) \downarrow(1))$  che corrisponde a spin antiparalleli.

Complessivamente, la  $\psi$  che descrive gli elettroni deve essere antisimmetrica. Oltre a  $\chi$ , tuttavia, c'è anche una componente spaziale data dalla funzione d'onda  $u$ , che può essere simmetrica (corrispondente a particelle che tendono a essere vicine), o antisimmetrica (particelle che tendono ad allontanarsi). Vi saranno quindi due possibilità:  $u_A\chi_S$  (elettroni lontani con spin paralleli), oppure  $u_S\chi_A$  (elettroni vicini con spin antiparalleli). Tuttavia gli elettroni interagiscono tra loro e si respingono:  $u_S$  è perciò favorita energeticamente. Ecco perché in chimica si ha la legge di Hund: nel riempire gli orbitali inizialmente gli elettroni si dispongono su orbitali distinti con spin paralleli, invece di riempire lo stesso orbitale ma con spin antiparalleli.

## 5 Bibliografia

- "Concepts of Modern Physics" - Arthur Beiser (il più semplice)
- "Introduction to Modern Physics" - McGervey
- "Quantum Physics: Of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles" - Eisberg-Resnick (il più completo)